

Priprava i karakterizacija bakrovih(II) glioksilata; Patina na bakru - primjer dobre nastavne prakse

Škaro, Mateja

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:240578>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-26**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Mateja Škaro

**PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA
BAKROVIH(II) GLIOKSILATA
PATINA NA BAKRU – PRIMJER DOBRE
NASTAVNE PRAKSE**

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre edukacije biologije i kemije

Zagreb, 2024.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Mirte Rubčić i neposrednim voditeljstvom dr. sc. Edija Topića. Metodički dio rada izrađen je pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Draginje Mrvoš-Sermek.

Zahvale

Prvo, beskrajno hvala dragome Bogu na svim darovima, strpljenju, vjeri i volji koju mi je darovao da uspijem završiti ovaj studij te Mariji Pomoćnici čiji me zagovor pratio sve godine.

Veliko hvala mentorici prof. dr. sc. Mirti Rubčić na velikom razumijevanju, poticajima, savjetima, svom uloženom vremenu i pomoći kod izrade diplomskog rada te znanju anorganske i opće kemije koje sam stekla kroz Vaše kolegije.

Veliko hvala i mentorici izv. prof. dr. sc. Draginji Mrvoš-Sermek na pomoći oko diplomskog rada, a osobito na svim kemijskim, metodičkim i majčinskim savjetima koje ste me upućivali. Trudit ću se sve Vaše savjete primijeniti u nastavi, ali i u životu.

Veliko hvala dr. sc. Ediju Topiću na pomoći oko DSC metode i korištenja instrumenata.

Hvala svim mojim prijateljima koji su bili uz mene tijekom cijelog studija, ohrabrivali me, uveseljavali i slušali moje probleme. Posebno mojoj Ivani A., hvala na velikoj podršci sve ove godine! I naravno, hvala od srca mojim kolegicama, prijateljicama i najboljim nastavnicama Lauri i Petri. Uljepšale ste moj studij i hvala vam što ste sa mnom dijelile sve trenutke, bili oni lijepi ili teški. Uz vas je sve bilo lakše!

Hvala mojim kolegama kemičarima, Antoniju M. što si me motivirao/natjerao da upišem PMF, a još više hvala što si mi svojim savjetima i odgovorima na moja bezbrojna kemijska pitanja pomogao završiti ga! Hvala Karli K. G. na savjetima, svoj pomoći, vjeri i radosti koju si mi uvijek donosila, a osobito u ove završne dane.

Svim mladima iz oratorija Don Bosco na Knežiji, hvala na molitvama, razgovorima, druženjima i poticajima. Osobito mojim Knežijankama te prijatelju Roku na tjednim motivacijama za pisanje diplomskog rada. Hvala od srca svim Salezijancima koji su me kroz sve godine mog studija svojim riječima i primjerima odgajali i bodrili.

Mojoj cimerici Anđeli, veliko HVALA na pomoći oko izvršavanja studentskih obaveza. Bila si moj uzor i oslonac te najbolji slušatelj i sudionik u svim mojim pripremama nastavnih satova i zadataka.

Za kraj, najveće HVALA mojim roditeljima i sekama, koji su me pratili kroz cijelo moje obrazovanje, htjeli to ili ne htjeli. Hvala što ste mi omogućili moj studij, hvala za sve poticaje, kritike, podršku, molitve i beskrajnu ljubav. Hvala što ste uvijek vjerovali u mene i oprostite što sam vas često zapostavila zbog obaveza. *Volim vas puno!*

Sadržaj

SAŽETAK.....	IX
ABSTRACT	XI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	2
2.1. Bakar	2
2.1.1. <i>Koordinacijski spojevi bakra(II).....</i>	<i>2</i>
2.1.2. <i>Kompleksni spojevi bakra(II) s ligandima koji sadrže kisikove ili dušikove atome kao donore elektrona.....</i>	<i>6</i>
2.2. Karboksilne C2 kiseline.....	6
2.2.1. <i>Glikolna kiselina</i>	<i>6</i>
2.2.2. <i>Oksalna kiselina.....</i>	<i>7</i>
2.2.3. <i>Glioksilna kiselina.....</i>	<i>8</i>
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	11
3.1. Kemikalije i materijali.....	11
3.2. Priprava kompleksnih spojeva.....	11
3.2.1. <i>Otopinska sinteza spoja $[Cu_2(C_2H_3O_4)_2Cl_2(H_2O)_2]_n$.....</i>	<i>11</i>
3.2.2. <i>Otopinska sinteza spoja $[Cu_2(C_2H_3O_4)_2Br_2(H_2O)_2]_n$.....</i>	<i>12</i>
3.2.3. <i>Mehanokemijska reakcija bakrova(II) klorida i bakrova(II) bromida s glioksilnom kiselinom ..</i>	<i>12</i>
3.3. Metode karakterizacije dobivenih spojeva	13
3.3.1. <i>PXRD i SCXRD.....</i>	<i>13</i>
3.3.2. <i>FT-IR spektroskopija.....</i>	<i>13</i>
3.3.3. <i>Termogravimetrijska analiza</i>	<i>14</i>
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	15
4.1. Sinteza $[Cu_2(C_2H_3O_4)_2Cl_2(H_2O)_2]_n$ i $[Cu_2(C_2H_3O_4)_2Br_2(H_2O)_2]_n$.....	15
4.2. Molekulske i kristalne strukture $[Cu_2(C_2H_3O_4)_2Cl_2(H_2O)_2]_n$ i $[Cu_2(C_2H_3O_4)_2Br_2(H_2O)_2]_n$..	17
§ 5. ZAKLJUČAK	23
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	24
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	25
§ 8. DODATAK	XV
§ 9. METODIČKI DIO.....	28
9.1. UVOD.....	28
9.2. LITERATURNI PREGLED	28

9.3. PRIPREMA ZA NASTAVNI SAT	38
9.4. PRIJEDLOG RADNOG LISTIĆA ZA NASTAVNI SAT	41
9.5. ZAKLJUČAK.....	50
9.6. LITERATURNI IZVORI.....	51
9.7. DODATAK	54
§ 10. ŽIVOTOPIS	XXXII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA BAKROVIH(II) GLIOKSILATA; PATINA NA BAKRU – PRIMJER DOBRE NASTAVNE PRAKSE

Mateja Škaro

U okviru istraživačkog dijela rada pripravljena su dva nova koordinacijska polimera bakra(II) opće formule $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{X}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Spojevi su pripremljeni reakcijom glioksilne kiseline i odgovarajućeg bakrovog(II) halogenida, CuX_2 . Strukture oba spoja određene su na temelju podataka difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu, a dodatno su potvrđene metodom infracrvene spektroskopije. U svrhu definiranja optimalnih sintetskih uvjeta, ispitano je nekoliko načina sinteze, te je utvrđeno kako klasična otopinska sinteza uz vodu kao otapalo daje najbolje rezultate. Termička stabilnost spojeva kao i tijekom njihovog razlaganja istraženi su simultanom tehnikom termogravimetrijske analize i razlikovne pretražne kalorimetrije, otkrivajući kako se ovisno o atmosferi plina u kojoj se mjerenje provodi znatno razlikuje način razlaganja pripremljenih spojeva.

U metodičkom dijelu rada načinjen je pregled i kritički osvrt na udžbeničku i stručnu literaturu na temu *Patina na bakru*. Opisana je nastavna jedinica za 90-minutni nastavni sat, temeljena na učenju otkrivanjem, za učenike četvrtog razreda gimnazije te su predloženi radni listić, uputa za nastavnike i učeničko samovrednovanje.

(53 + xxxii stranica, 40 Slika, 17 Tablica, 87 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: bakar, dihidroksietanoat, glioksilna kiselina, koordinacijski polimer, korozija bakra, patina, samovrednovanje

Mentor: prof. dr. sc. Mirta Rubčić

Mentor: izv. prof. dr. sc. Draginja Mrvoš-Sermek

Neposredni voditelj: dr. sc. Edi Topić

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Mirta Rubčić
 2. izv. prof. dr. sc. Draginja Mrvoš-Sermek
 3. izv. prof. dr. sc. Mirela Sertić Perić
- Zamjena: prof. dr. sc. Renata Matoničkin Kepčija
Datum diplomskog ispita: 7. studenoga 2024.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COPPER(II) GLYOXYLATES; PATINA ON COPPER - AN EXAMPLE OF GOOD TEACHING PRACTICE

Mateja Škaro

As part of the research part of the thesis, two new copper(II) coordination polymers were prepared. Their general formula was $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{X}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). The compounds were prepared by the reaction of glyoxylic acid and copper(II) halide, CuX_2 . The structures of both compounds were determined by Single-Crystal X-ray Diffraction. The structures were additionally confirmed by infrared spectroscopy. In order to define optimal synthesis conditions, several methods of synthesis were tested and it was determined that the classical solution synthesis, with water as solvent, gave the best results. Thermal stability of compounds and the course of their decomposition were tested using thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. The results showed that the method of decomposition differs considerably if different gas atmosphere was used during measurements.

In methodological part of the thesis, an overview and critical review of textbook and scientific literature on the topic of copper patina was made. Lecture unit for a 90-minute lesson, based on discovery learning, for fourth-grade high school students was made. Also, a worksheet, instructions for teachers and self-evaluation for students were suggested.

(53 + xxxii pages, 40 figures, 17 tables, 87 references, original in croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: coordination polymer, copper, copper corrosion, dihydroxyacetate, glyoxylic acid, patina, self-evaluation

Mentor: Dr. Mirta Rubčić, Full Professor

Mentor: Dr. Draginja Mrvoš-Sermek, Associate Professor

Assistant mentor: Dr. Edi Topić

Reviewers:

1. Dr. Mirta Rubčić, Full Professor

2. Dr. Draginja Mrvoš-Sermek, Associate Professor

3. Dr. Mirela Sertić Perić, Associate Professor

Substitute: Dr. Renata Matoničkin Kepčija, Full Professor

Date of exam: November 7, 2024

§ 1. UVOD

Iako se godinama svrstavala u α -oksokarboksilne kiseline, istraživanjima je potvrđeno da se glioksilna kiselina u čvrstom stanju nalazi u obliku dihidroksietanske kiseline, a u otopini u obliku dihidroksietanske kiseline i dihidroksietanoata.¹ Za razliku od glikolne i oksalne kiseline, njoj najbližijih C2 karboksilnih kiselina koje su prilično istražene te u literaturi nailazimo na brojne primjere njihovih koordinacijskih spojeva,²⁻⁶ o spojevima glioksilne kiseline ne postoji mnogo podataka. Poznat je tek mali broj njih koji uključuju glioksilatni anion, bilo da je riječ o ionskim ili o koordinacijskom spojevima, gdje se spomenuti anion veže kao ligand.^{7,8}

Bakar je jedan od najvažnijih prijelaznih metala. Osim široke primjene i velike biološke važnosti za sve organizme, u kemiji, bakar je posebno zanimljiv zbog svoje bogate stereokemije. U koordinacijskim spojevima bakra(II) susrećemo se s bogatstvom koordinacijskih geometrija,^{9,10} pri čemu ti spojevi mogu biti mononuklearni, binuklearni te općenito polinuklearni.

Cilj istraživačkog dijela ovog rada bila je priprava i karakterizacija koordinacijskih spojeva bakra(II) temeljenih na glioksilatnom anionu kao ligandu. Dodatni cilj rada bilo je ispitati kako na ishod sinteze utječe polarnost otapala, vrsta halogenidnog aniona kao i način priprave. U tu svrhu provedene su i otopinska i mehanokemijska sinteza, a spojevi su okarakterizirani difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (PXRD) te na jediničnom kristalu (SCXRD), na temelju čega su određene molekulske i kristalne strukture spojeva. Uz to, provedena je IR (infracrvena) spektroskopija tehnikom totalno prigušene refleksije (ATR), termogravimetrijska analiza (TGA) te diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC).

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Bakar

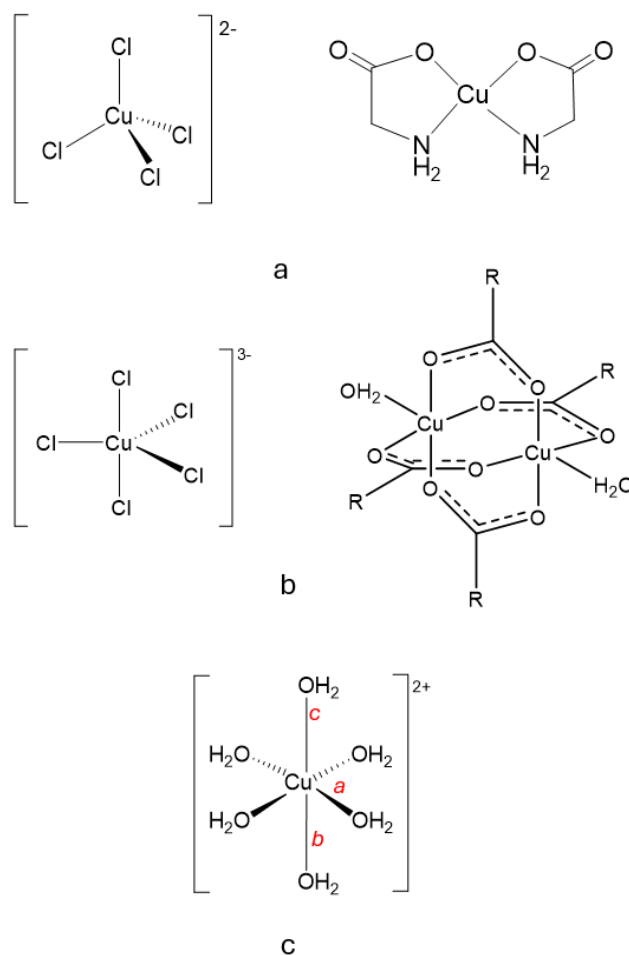
Bakar je jedan od najstarijih metala poznatih čovjeku. U prirodi se rijetko nalazi u elementarnom stanju, već najčešće dolazi u obliku sulfidnih ruda poput halkopirita, halkozina i kovelina, karbonatnih ruda malahita i azurita, ili oksida kuprita te drugih manje zastupljenih ruda.¹¹ Bakar je prijelazni metal karakteristične crvenkaste boje. Duljim stajanjem na čistom zraku presvlači se zelenkastom patinom različitog sastava ovisno o sastavu atmosfere.¹¹ Dobar je vodič topline i elektriciteta, savitljiv i žilav te otporan na koroziju, zbog čega se svrstava u tehnički važne metale. Osim široke uporabe u metalurgiji i elektrotehnici, bakar ima veliku biokemijsku ulogu. Sastavni je dio enzima citokrom c oksidaze, gradi krvni pigment nekih mekušaca i člankonožaca, važna je komponenta u prijenosu elektrona u procesu fotosinteze, i dr., što ga čini esencijalnim elementom za sve vrste.¹²

U spojevima bakar dolazi u oksidacijskom stanju +1 i +2, rjeđe +3 i +4. Spojevi bakra u oksidacijskom stanju +1 postojani su najčešće u obliku bezbojnih koordinacijskih spojeva ili čvrstih netopljivih tvari. Topljivi spojevi bakra(I) u vodi prelaze u spojeve bakra(II) i/ili elementarni bakar. Najveći broj spojeva pripada bakru u oksidacijskom stanju +2, koje je u vodenim otopinama ujedno i njegovo najstabilnije oksidacijsko stanje. Spojevi bakra(III) postoje samo u obliku koordinacijskih spojeva poput $\text{Cs}_3[\text{CuF}_6]$ i $\text{K}[\text{CuO}_2]$.^{11,13} Na najviše oksidacijsko stanje +4 nailazimo u spoju Cs_2CuF_6 i CuO_2 .¹³ Spojevi u kojima je bakar prisutan u ovako visokim oksidacijskim stanjima mogu nastati jedino uz pomoć jako oksidirajućih sredstava poput kisika i fluora.¹⁴ U posljednje vrijeme ulažu se znatni naponi istraživačkih skupina u pripravi novih spojeva bakra(IV).¹⁵

2.1.1. Koordinacijski spojevi bakra(II)

U odnosu na ostala oksidacijska stanja bakra, kemija bakra(II) iznimno je bogata koordinacijskim spojevima u kojima bakar ostvaruje različite koordinacijske geometrije: tetraedarsku, kvadratnu, trigonsko-bipiramidalnu, kvadratno-piramidalnu te oktaedarsku (slika 1). Međutim, komplekse bakra(II) često karakteriziraju znatna odstupanja od idealnih koordinacijskih geometrija, što je posljedica njegove elektronske konfiguracije koja je povezana s Jahn-Tellerovom distorzijom. Prema Jahn-Tellerovom teoremu distorzija simetrije

pojavljuje se u sustavu u degeneriranom stanju koji je nestabilan, čime dolazi do cijepanja energijskih nivoa kako bi stabilizirao sustav i uklonila degeneracija.¹¹ Distorzijom nastaju koordinacijske veze nejednake duljine, jer dolazi do istežanja ili skraćivanja pojedinih duljina veza između metala i liganda u odnosu na preostale. Ovoj je deformaciji podložna bilo koja koordinacijska geometrija osim linearne.¹³ Tako je pravilnu oktaedarsku i tetraedarsku geometriju gotovo nemoguće pronaći kod koordinacijskih spojeva bakra(II).¹⁶ Jedan od rijetkih spojeva bakra(II) kod kojeg nailazimo na pravilnu oktaedarsku koordinaciju je $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$.^{17,18} Koordinacijski spojevi bakra(II) javljaju se kao mononuklearni, dinuklearni ili kao polinuklearna udruženja. Iako je u takvim spojevima bakar(II) najčešće ostvaruje koordinacijske brojeve četiri i šest, postoje i oni u kojima je koordinacijski broj veći od šest.^{9,17}

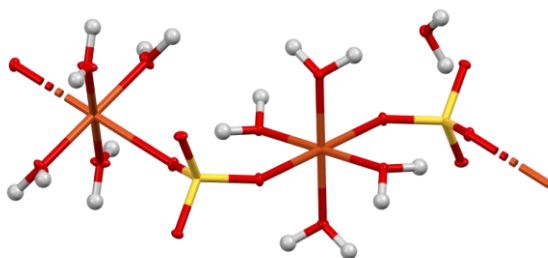


Slika 1. Primjeri koordinacijskih jedinica s različitim koordinacijskim geometrijama koje gradi bakar(II): a) tetraedarska i kvadratna geometrija (K.B. = 4), b) trigonsko-bipiramidalna i kvadratno-piramidalna geometrija (K.B. = 5), c) oktaedarska geometrija (K.B. = 6).

Elektronska konfiguracija Cu^{2+} je $[\text{Ar}]3d^9$ te je posljedično većina spojeva bakra(II) paramagnetična. Ovisno o prirodi liganada te ostvarenoj koordinacijskoj geometriji uglavnom će ovisiti i boja koordinacijskih spojeva bakra(II).¹⁷

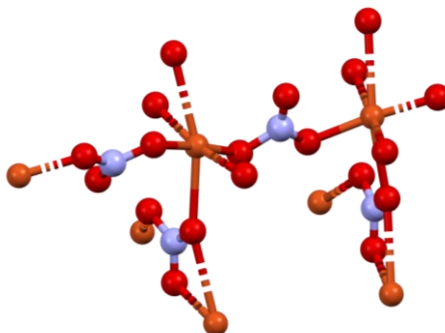
U vodenim otopinama većine bakrovih(II) soli dominantna je vrsta heksaakvabakrov(II) ion, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, deformirane oktaedarske geometrije.¹⁹ Iako su neka istraživanja upućivala kako su u vodenim otopinama zastupljenije i u ravnoteži tetra- i pentaakvabakrovi(II) kationi, recentne studije su opovrgavaju takav scenarij.²⁰⁻²³ Struktura $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ kationa je takva da su četiri molekule vode smještene u ekvatorijalnoj ravnini na udaljenosti od oko 1,96 Å od središnjeg atoma bakra (slika 1.c, označeno slovom *a*), dok su preostale dvije molekule vode smještene u aksijalnim položajima te se nalaze na većim i različitim udaljenostima ($\approx 2,32$ Å i $\approx 2,15$ Å; slika 1.c, označeno slovima *b* i *c*).¹⁹

Bakar(II) tvori mnoštvo spojeva s anionima oksokiselina te halogenidnim anionima. Modra galica ili bakrov(II) sulfat pentahidrat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, jedan je od najpoznatijih i široko primjenjivih spojeva bakra(II). U čvrstome stanju kristalizira u obliku plavih kristala, a osnovni motiv strukture prikazan je na slici 2. U strukturi se četiri atoma kisika iz molekula vode koordiniraju na ekvatorijalnim pozicijama na atom bakra, dok dva atoma kisika iz sulfatnih aniona zauzimaju aksijalne pozicije.⁹ Preostala peta molekula vode je kristalna i povezana vodikovim vezama s koordiniranim molekulama vode.



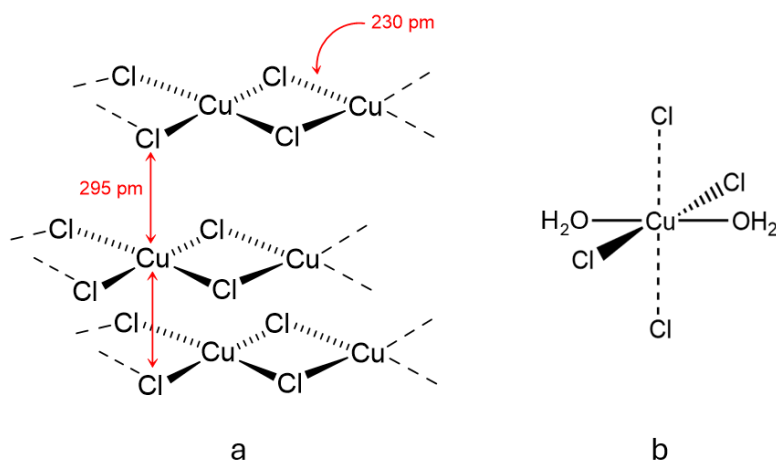
Slika 2. Prikaz strukture bakrovog(II) sulfata pentahidrata u čvrstom stanju. Atomi bakra istaknuti su smeđom bojom, kisika crvenom, sumpora žutom, a vodika bijelom bojom.

S nitratima bakar(II) formira hidrate $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, gdje je $x = 2, 5, 3$ ili 6 .¹³ Plavi bakrov(II) nitrat heksahidrat pri temperaturi već od 300 K lako gubi molekule vode pri čemu se formira stabilniji zeleni $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.¹³ Bezvodni bakrov(II) nitrat u čvrstom stanju nalazi se u obliku beskonačnog lanca bakrovih(II) iona međusobno povezanih nitratnim skupinama (slika 3).^{13,24} Glavna primjena bakrova(II) nitrata je u industriji bojenja i tiska.



Slika 3. Prikaz strukture bezvodnog bakrovog(II) nitrata u čvrstom stanju. Atomi bakra istaknuti su smeđom bojom, kisika crvenom, dušika ljubičastom.

Direktnom reakcijom bakra(II) s halogenim elementom pri povišenoj temperaturi nastaje odgovarajući bakrov(II) halogenid. Od halogenida bakra(II) poznati su fluorid, klorid i bromid. Građevne jedinice u strukturama bakrovih(II) halogenida mogu se udruživati, čineći tako beskonačne paralelne lance ili 2D udruženja (slika 4.a). Stajanjem na vlažnom zraku bakrov(II) klorid prelazi u zeleno-plavi bakrov(II) klorid dihidrat (slika 4.b). Svi halogenidi bakra(II) dobro su topljivi u vodi, ali i organskim otapalima poput alkohola, acetona i piridina.



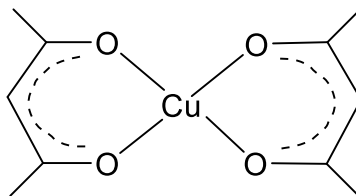
Slika 4. Strukturni prikaz bezvodnog bakrova(II) klorida (a) i bakrova(II) klorida dihidrata (b).

Među koordinacijskim spojevima bakra(II) posebno su zanimljivi oni temeljeni na halogenkupratnim(II) anionima. Istraživanja ove klase spojeva su se u posljednjih nekoliko desetljeća znatno intenzivirala s obzirom da se pokazalo kako se dani spojevi odlikuju zanimljivim magnetskim, električnim i optičkim svojstvima, koja se često mogu i ugađati malim strukturnim modifikacijama.²⁵ U halogenkupratima središnji atom bakra može biti koordiniran i s do deset halogenidnih aniona. Ipak, najčešće je riječ o koordinacijskom broju

četiri i šest. Na slici 1 dani su neki od primjera struktura halogenkupratnih(II) aniona opaženih u spojevima ove vrste.

2.1.2. Kompleksni spojevi bakra(II) s ligandima koji sadrže kisikove ili dušikove atome kao donore elektrona

Prema HSAB klasifikaciji Cu^{2+} ion nije strogo svrstan u tvrde ili meke kiseline, već se uvrštava u takozvane intermedijarne ili granične tvrde kiseline.^{13,24} Kako teži tvrđoj kiselini, bakar(II) radi komplekse s tvrdim bazama, tj. ligandima koji sadrže *N*- i/ili *O*-donorne atome u strukturi. Didentatni ligandi s povoljnim razmještajem dušikovih atoma kao donora elektrona, poput etilendiamina (en), bpiridina (bpy) ili fenantrolin (phen), pokazuju naklonost prema stvaranju kompleksa gdje se vežu kao kelatni ligandi.²⁶ Ligandi s kisikovim atomima kao donorima elektrona mogu se u koordinacijskom spoju vezati monodentatno ili bidentatno, a česti su i kelati. Najčešće su to spojevi u kojima je koordinacijski broj atoma metala četiri, pet i šest. Poznatiji ligandi ovog tipa su karboksilat, oksalat, glikolat te β -diketoni (slika 5). Međutim, u koordinacijskim spojevima se bakrov(II) kation može koordinirati i s mješovitim ligandima s *O* i *N*-donornim ligandima (slika 1.a).²⁷

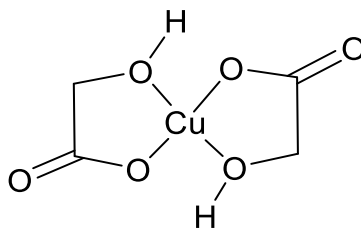


Slika 5. Strukturni prikaz bis(pentan-2,4-dionato)bakra(II), $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$.

2.2. Karboksilne C2 kiseline

2.2.1. Glikolna kiselina

Glikolna kiselina je najjednostavnija α -hidroksikarboksilna kiselina. Bezbojna je higroskopna krutina, dobro topljiva u vodi. Svojom strukturom podsjeća na aminokiselinu glicin. Otapanjem glikolne kiseline u vodi nastaje glikolatni anion. Glikolat je zanimljiv kao ligand jer se može vezati na kation metala modentatno preko karboksilne skupine aniona ili didentatno kelatno preko kisikovih atoma karboksilne i hidroksilne skupine, kako je prikazano na slici 6. „Slobodni“, nekoordinirani atomi kisika karboksilatne skupine mogu djelovati kao prenosni atomi pri čemu mogu nastati dinuklearne, odnosno općenito polinuklearne vrste.^{2,28}

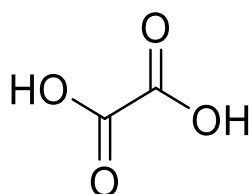


Slika 6. Prikaz strukture koordinacijskog spoja bis(glikolato)bakar(II),

U zadnje vrijeme značajno se istražuju koordinacijski polimeri, odnosno metalo-organske mreže koje grade glikolatni anioni.^{4,29} Osim što povezuju metalne ione i utječu na stabilnost spojeva, glikolati u takvim spojevima imaju i direktan utjecaj na magnetska svojstva spoja,⁴ te njihovih svojstva kao poluvodiča.²⁹

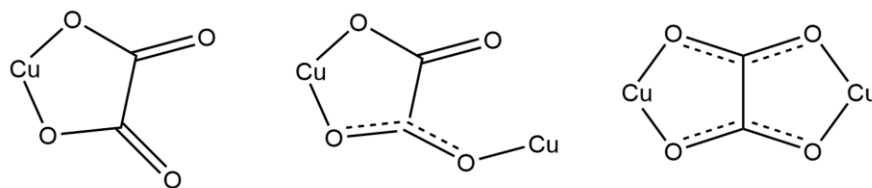
2.2.2. Oksalna kiselina

Oksalna kiselina, poznata i kao etandiolna kiselina, najjednostavnija je dikarboksilna kiselina (slika 7) i jedna od najstarijih poznatih kiselina. Prirodno se nalazi u biljkama, gljivama i životinjama, uključujući čovjeka. Široku primjenu ima u anorganskoj kemiji kao sredstvo za taloženje i stvaranje kelata te organskoj kemiji kao blaga Brønsted-Lowryjeva kiselina.³⁰ Svakodnevno se koristi u industriji kao sredstvo za dezinfekciju, pročišćavanje, izbjeljivanje, uklanjanje hrđe, i dr. U čvrstom stanju dolazi u obliku dihidrata, a dobro je topljiva u vodi pri čemu nastaje oksalatni anion, $C_2O_4^{2-}$.



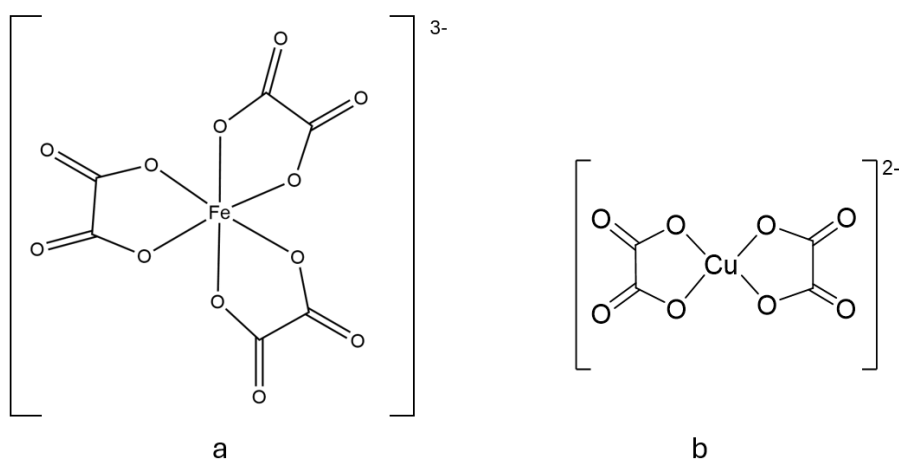
Slika 7. Strukturni prikaz oksalne kiseline.

Četiri atoma kisika oksalatnog aniona predstavljaju četiri potencijalna donorska mjesta ovog liganda, što omogućuje višestruke načine vezanja oksalatnog aniona u koordinacijskim spojevima. Tako se oksalatni anion u koordinacijskim spojevima može vezati kao monodentatni, didentatni ili prenosni ligand (slika 8).^{31,32}



Slika 8. Neke opažene koordinacije oksalatnog aniona u koordinacijskim spojevima bakra(II).^{31,33}

Kao što je vidljivo sa slike 8 jedan od mogućih načina vezanja oksalatnog aniona je preko dva kisikova atoma različitih karboksilnih skupina, što ujedno predstavlja i najčešći način koordinacije ovog aniona.^{5,6} Neki od poznatijih kompleksnih spojeva s oksalatnim ligandima su kalijev trisoksalatoferat(III) trihidrat (slika 9.a) te njemu izostrukturan trisoksalatokromat(III) trihidrat, kao i kalijev bisoksalatokuprat(II) monohidrat, $K_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$, čija je struktura kompleksnog aniona prikazana na slici 9.b. Svojom strukturom kompleksni anion podsjeća na ranije spomenuti bis(glikolato)bakar(II).

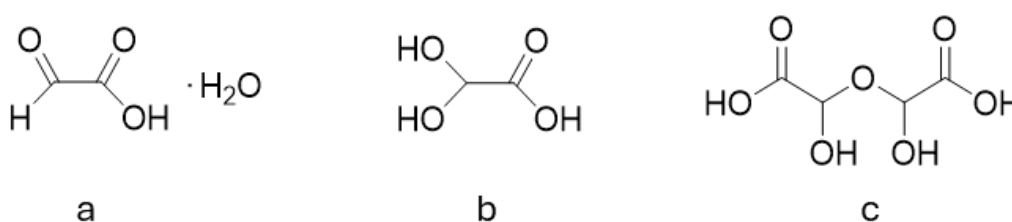


Slika 9. Prikaz strukture kompleksnog aniona trisoksalatoferat(III), $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ (a) i bisoksalatokuprat(II), $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$ (b).

2.2.3. Glioksilna kiselina

Još jedna prirodna C2 karboksilna kiselina jest glioksilna kiselina. Glioksilna kiselina ili oksoetanska kiselina najjednostavnija je organska kiselina koja ima karakteristike aldehida i karboksilne kiseline.^{34,35} Njemački kemičar Heinrich Debus otkrio ju je 1856. godine u reakciji

oksidacije etanola dušičnom kiselinom. Čvrsta glioksilna kiselina dolazi u obliku bezbojnih kristalića molekulske formule $C_2H_2O_3 \cdot H_2O$ (slika 10.a). Iako je sam Debus imao dvojbe oko molekulske formule,³⁴ kasnije je rendgenskom strukturnom analizom utvrđeno da izolirani monohidrat glioksilne kiseline postoji u obliku dihidroksietanske kiseline (slika 10.b).^{1,7,36} Krutina glioksilne kiseline iznimno je higroskopska te nije još izolirana u bezvodnom stanju. Dobro je topljiva u vodi i drugim polarnim otapalima, a netopljiva u eterima i većini organskih otapala. U vodenim otopinama također postoji u obliku dihidroksietanske kiseline te u manjoj koncentraciji zastupljenog linearnog dimera (slika 10.c).^{1,36,37}

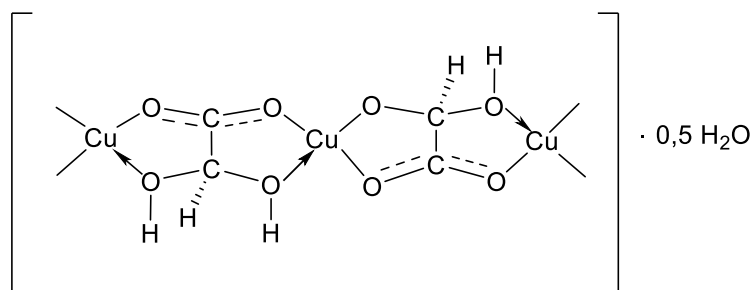


Slika 10. Oblici glioksilne kiseline: a) glioksilna kiselina monohidrat, b) dihidroksietanska kiselina, c) linearni dimer

Pri povišenoj temperaturi čvrsta se glioksilna kiselina raspada na oksalat i glikolat.^{34,36,37} Industrijski se glioksilna kiselina proizvodi reakcijom oksidacije vodene otopine glioksala s oksidansima poput 65%-tne dušične kiseline ili vodikova peroksida te katalitičkom oksidacijom ili elektrokemijskom sintezom.^{36,37} Nešto rjeđe, kao početni reagensi za sintezu glioksilne kiseline su glikolna i oksalna kiselina, etanol, maleinska i octena kiselina te srebrov dihaloacetat.³⁸ U prirodi glioksilna kiselina nastaje u biljnim i životinjskim organizmima oksidacijom glikolne kiseline, deaminacijom aminokisline glicina ili metabolizmom trikarboksilnih kiselina u ciklusu limunske kiseline.^{19,36} Glioksilna kiselina ima primjenu u organskoj sintezi, farmaceutskoj industriji u proizvodnji lijekova, prehrambenoj industriji te agrokemiji.^{36,38} U biljkama, arhejama, bakterijama, gljivama, protistima i oblicima³⁹ i nekim beskraljješnjacima i nižim kralješnjacima⁴⁰ sudjeluje u glioksilatnom ciklusu koji omogućuje da iz spojeva s dva ugljikova atoma poput acetata ili etanola sintetiziraju šećere.^{1,36,40,41}

Poznati su spojevi glioksilne kiseline s ionima alkalijskih³⁷ i zemnoalkalijskih metala, ali i s metalima *d*-bloka čije je bazične glioksilate sintetizirao Debus reakcijom kalcijeva glioksilata i metalnog acetata.³⁴ Kao α -oksokarboksilna kiselina glioksilna kiselina posjeduje tri donorska mjesta, a kao zastupljeniji oblik dihidroksietanska kiselina, jedno donorsko mjesto

više. Stoga, poput oksalne i glikolne kiseline, osim monodentatno, može se i didentatno kelatno vezati preko kisikovih atoma. Osim toga, gliksilatni anion, kao ligand, može se ponašati i kao premosni ligand kao što je primjerice slučaj u spoju $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]$ (slika 11).⁸



Slika 11. Strukturni prikaz kompleksnog spoja bakra(II) s gliksilatom kao premosnim ligandom.⁸

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije i materijali

Za pripravu kompleksnih spojeva otopinskom i mehanokemijskom sintezom te ispiranje korišteni su, bez prethodnog pročišćavanja, spojevi navedeni u tablici 1.

Tablica 1. Upotrijebljene kemikalije za sintezu i ispiranje kompleksnih spojeva.

naziv	molekulska formula	M_r	proizvođač
bakrov(II) klorid dihidrat	$\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	170,48	Kemika, $w = 99 \%$
bakrov(II) bromid	CuBr_2	223,35	Fluorochem, $w = 99 \%$
glioksilna kiselina monohidrat	$\text{CHOCOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	92,05	Sigma Aldrich
acetonitril	CH_3CN	41,05	
metanol	CH_3OH	32,04	
voda	H_2O	18,016	

3.2. Priprava kompleksnih spojeva

Kompleksni spojevi pripremljeni su otopinskom i mehanokemijskom sintezom. Otopinska sinteza provedena je miješanjem reaktanta bakrova(II) halogenida i glioksilne kiseline u omjeru 1:1 i 1:2. Sintezom u omjeru 1:2 dobiva se veće iskorištenje, stoga su svi postupci dalje provedeni koristeći mase reaktanata u tom omjeru.

3.2.1. Otopinska sinteza spoja $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

Prirede se vodene otopine bakrova(II) klorida dihidrata (1,3630 g; 8,00 mmol; 1,7 mL) i glioksilne kiseline (1,4738 g; 16,01 mmol; 1,8 mL). Priređene otopine se pomiješaju, pri čemu nastaje otopina plave boje. Otopina je ostavljena pri ambijentalnim uvjetima do nastanka kristala. Dobiveni kristali profiltrirani su uz sniženi tlak te isprani acetonitriлом i vodom, nakon čega je uslijedilo sušenje na zraku. Masa osušenog produkta iznosila je 1,1712 g, a iskorištenje reakcije 70 %.

Pripremljene su i otopine bakrova(II) klorida dihidrata (0,3444 g; 2,02 mmol, 1,1 mL) i glioksilne kiseline (0,3694 g; 4,01 mmol; 1,3 mL) u metanolu kao otapalu. Priređene otopine

su pomiješane pri čemu nastaje zelena otopina. Nakon tjedan dana stajanja pri ambijentalnim uvjetima na dnu talože kristalići. Masa produkta iznosi 0,2996 g, a iskorištenje je 36 %.

3.2.2. Otopinska sinteza spoja $[Cu_2(C_2H_3O_4)_2Br_2(H_2O)_2]_n$

Pripremljena je vodena otopina bakrova(II) bromida (1,7869 g; 8,00 mmol; 2,7 mL) i vodena otopina glioksilne kiseline (1,4740 g; 16,01 mmol; 1,8 mL). Priređene otopine su pomiješane pri čemu nastaje tamnozeleno otopina. Otopina je ostavljena pri ambijentalnim uvjetima do nastanka kristala. Nakon tjedan dana otopina je promijenila boju u tamnosmeđu te se uočavaju zeleni kristalići. Dobiveni kristali profilirani su uz sniženi tlak te isprani acetonitrilom i vodom, nakon čega je uslijedilo sušenje na zraku. Masa osušenog produkta iznosila je 1,0940 g, a iskorištenje reakcije je 54 %.

Pripremljene su i otopine bakrova(II) bromida (0,4470 g; 2,00 mmol, 1,7 mL) i glioksilne kiseline (0,3688 g; 4,00 mmol; 1,3 mL) u otapalu metanolu. Priređene otopine su pomiješane pri čemu nastaje tamnosmeđa otopina. Nakon tjedan dana stajanja pri ambijentalnim uvjetima na dnu talože crni kristalići.

3.2.3. Mehanokemijska reakcija bakrova(II) klorida i bakrova(II) bromida s glioksilnom kiselinom

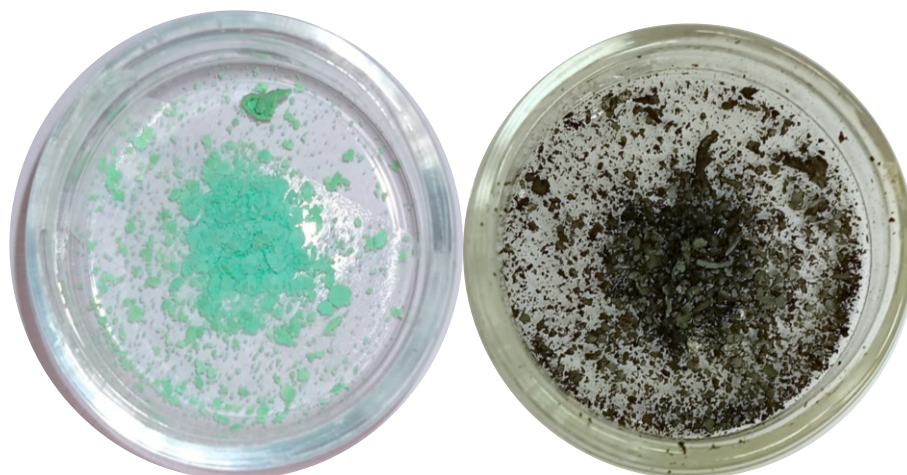
Pripremljene su dvije reakcijske smjese prema tablici 2. U posudice su stavljene teflonske kuglice te su posudice postavljene na mlin MM200 proizvođača Retsch. Mljevenje je provedeno frekvencijom 25 Hz u trajanju od 30 minuta. Smjesa nastala mljevenjem ostavljena je pri ambijentalnim uvjetima kao što je prikazano na slici 12 do uočljive promjene (deset dana).

Tablica 2. Mase i množine reaktanata korištene u mehanokemijskom reakciji.

	Reaktanti	m / g	$n / mmol$
reakcijska posuda 1	glioksilna kiselina monohidrat	0,0466	0,50
	bakrov(II) klorid dihidrat	0,0844	0,50
reakcijska posuda 2	glioksilna kiselina monohidrat	0,0458	0,50
	bakrov(II) bromid	0,1111	0,50

Prema tablici 2 pripravljene su ukupno tri smjese glioksilne kiseline i bakrova(II) bromida te tri s bakrovim(II) kloridom. Tako su dva produkta mljevenja ostavljena pri ambijentalnim

uvjetima do vidljive promjene. Dvije posudice s produktom mljevenja ostavljene su eksikatoru s reguliranom vlažnosti zraka 30 %, a preostale dvije u drugom eksikatoru vlažnosti 50 %. Vlaga zraka regulirana je smjesom glicerola i vode.⁴²



Slika 12. Produkt mehanokemijske reakcije u reakcijskoj posudici 1 (lijevo) i reakcijskoj posudici 2 (desno) odmah nakon mljevenja.

3.3. Metode karakterizacije dobivenih spojeva

3.3.1. *PXRD i SCXRD*

Produkti su prvo podvrgnuti metodi difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku pomoću difraktometra model Malvern. Uzorak je prethodno usitnjen u ahatnom tarioniku, a potom postavljen na nosač uzorka od jediničnog kristala silicija. Kutno područje snimanja $2\theta = 5^\circ$ do $2\theta = 40^\circ$. Tip pretraživanja bio je continuous scan, brzina snimanja od $0,05^\circ$ u sekundi. Za obradu podataka korišten je program DiffractWD.⁴³

Provedena je i difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Podaci su prikupljeni pomoću difraktometra Rigaku XtaLAB Synergy-S. Izvor zračenja bila je rendgenska cijev s anodom od bakra i molibdena (Cu-K α i Mo-K α). Podaci su obrađeni u programu CrysAlisPro. Strukture su određene pomoću programa SHELXT⁴⁴ i SHELXL, a za vizualizaciju i analizu kristalne strukture korišten je program Mercury 4.2.0.⁴⁵

3.3.2. *FT-IR spektroskopija*

Reaktantima i nastalim produktima snimljeni su spektri ATR metodom pomoću FT-IR spektrofotometra Spectrum Two, proizvođača PerkinElmer. Spektri su snimani u valnome

području od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1} uz razlučenje od 2 cm^{-1} . Prikupljeni podaci obrađeni su u programu SpectraGryph 1.2.⁴⁶

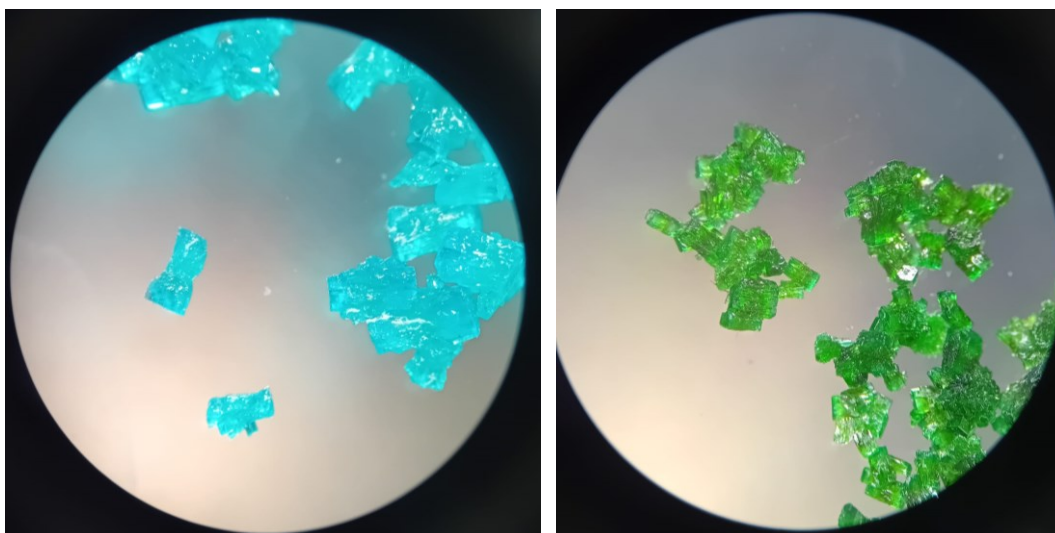
3.3.3. Termogravimetrijska analiza

Priređeni spojevi su analizirani termogravimetrijskom analizom na instrumentu Mettler Toledo TGA/DSC 3+ u temperaturnome području od 25 °C do 600 °C s brzinom zagrijavanja 10 °C/min . Uzorci su postavljeni u posudice s poklopcem od Al_2O_3 . Brzina protoka plina iznosila je $50\text{ cm}^3/\text{min}$. Za oba produkta provedeno je simultano TG/DSC mjerenje i u struji kisika i struji dušika. Dobiveni podaci obrađeni su u računalnome programu STARe Evaluation Software.⁴⁷

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Sinteza $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ i $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

Postupcima opisanim u poglavlju 3.2. priređena su dva nova koordinacijska spoja, $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ i $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (slika 13). S obzirom da su u uzorcima pronađeni jedinični kristali zadovoljavajuće kvalitete, molekulske i kristalne strukture spojeva određene su na temelju podataka difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu (SCXRD), što je opisano u nastavku teksta (poglavlje 4.2).

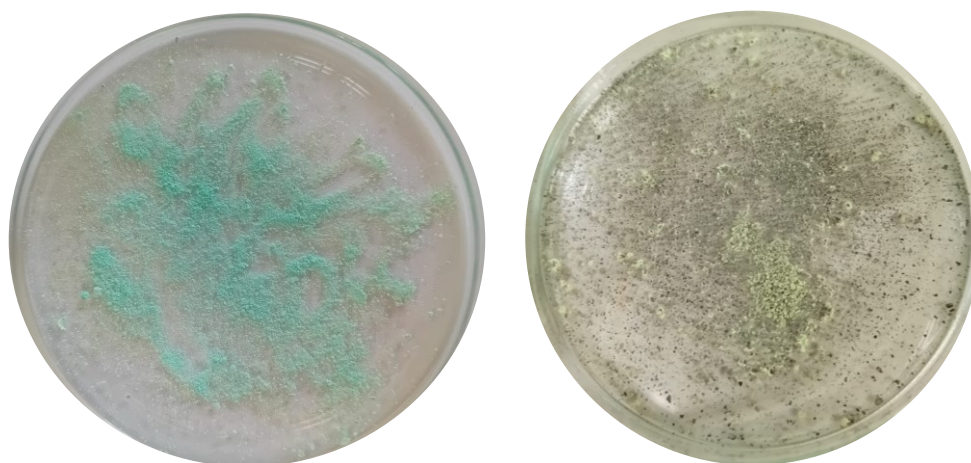


Slika 13. Dobiveni kristalni produkti pod mikroskopom. Slika lijevo spoj $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, desno spoj $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$.

Kada je sinteza bila provedena u vodi kao otapalu reakcijom odgovarajućeg bakrovog(II) halogenida i glioksilne kiseline u omjeru 1:2, spojevi $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ i $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ izolirani su kao čiste faze (slike D1 i D2). Kada je umjesto vode upotrijebljen metanol kao otapalo, reakcija bakrovog(II) klorida i glioksilne kiseline rezultirala je fizičkom smjesom $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ i neizreagiralog $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (slike D3 i D4). U slučaju reakcije glioksilne kiseline i bakrovog(II) bromida u metanolu, $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kao produkt je u potpunosti izostao i izolirana tek manja količina

bakrovog(II) bromida, sudeći prema rezultatima difrakcije rendgenskog zračenja na praškastom uzorku (slika D5 i D6).

Spojeve $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ i $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ pokušalo se pripraviti i mehanokemijskom sintezom na način koji je opisan u poglavlju 3.2.3. Difraktogrami praha materijala (slika D7 i D8) prikupljeni su neposredno nakon mljevenja te nakon 10 dana stajanja pri ambijentalnim uvjetima, nakon što je postala uočljiva promjena boje praha (slika 14). Podaci analize upućuju kako je u slučaju reakcije s bakrovim(II) kloridom, materijal analiziran neposredno nakon mljevenja u trajanju od 30 minuta fizička smjesa $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ te amorfne faze (slika D7). Glioksilna se kiselina ne uočava jasno u difraktogramu praha te po svemu sudeći pridonosi amorfnoj fazi. Isti materijal analiziran je nakon 10 dana stajanja pri ambijentalnim uvjetima te se može uočiti kako je isto i dalje fizička smjesa $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ te $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ uz veću kristaliničnost $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ faze (slika D7). Kada je riječ o reakciji bakrovog(II) bromida i glioksilne kiseline, materijal analiziran neposredno nakon mljevenja u trajanju od 30 minuta fizička je smjesa CuBr_2 te amorfne faze kojoj pridonosi i glioksilna kiselina (slika D8). Isti materijal analiziran je nakon 10 dana stajanja pri ambijentalnim uvjetima te se u istome može jasno uočiti uz vrlo male količine CuBr_2 značajan doprinos $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (slika D8).



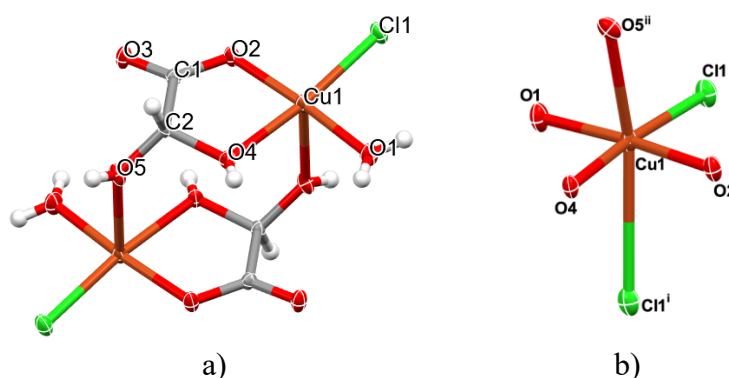
Slika 14. Produkti mehanokemijske reakcije nakon stajanja 10 dana pri ambijentalnim uvjetima. Lijevo smjesa $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i glioksilne kiseline, desno smjesa $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, CuBr_2 i glioksilne kiseline.

Također se pokušala se ispitati i mogućnost pripreme $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ i $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ starenjem materijala priređenih mljevenjem glioksilne kiseline i

odgovarajućeg bakrovog(II) halogenida. Materijali su bili izloženi uvjetima regulirane vlažnosti zraka koja je iznosila 30 % i 50 %. Kako je vlažnost zraka u laboratoriju bila je između 30 % i 40 %, očekivano je da će u uvjetima gdje je vlažnost 50 % nastanak produkta biti brži, no produkti su u značajnijoj količini uočeni tek nakon pet mjeseci stajanja.

4.2. Molekulske i kristalne strukture $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ i $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

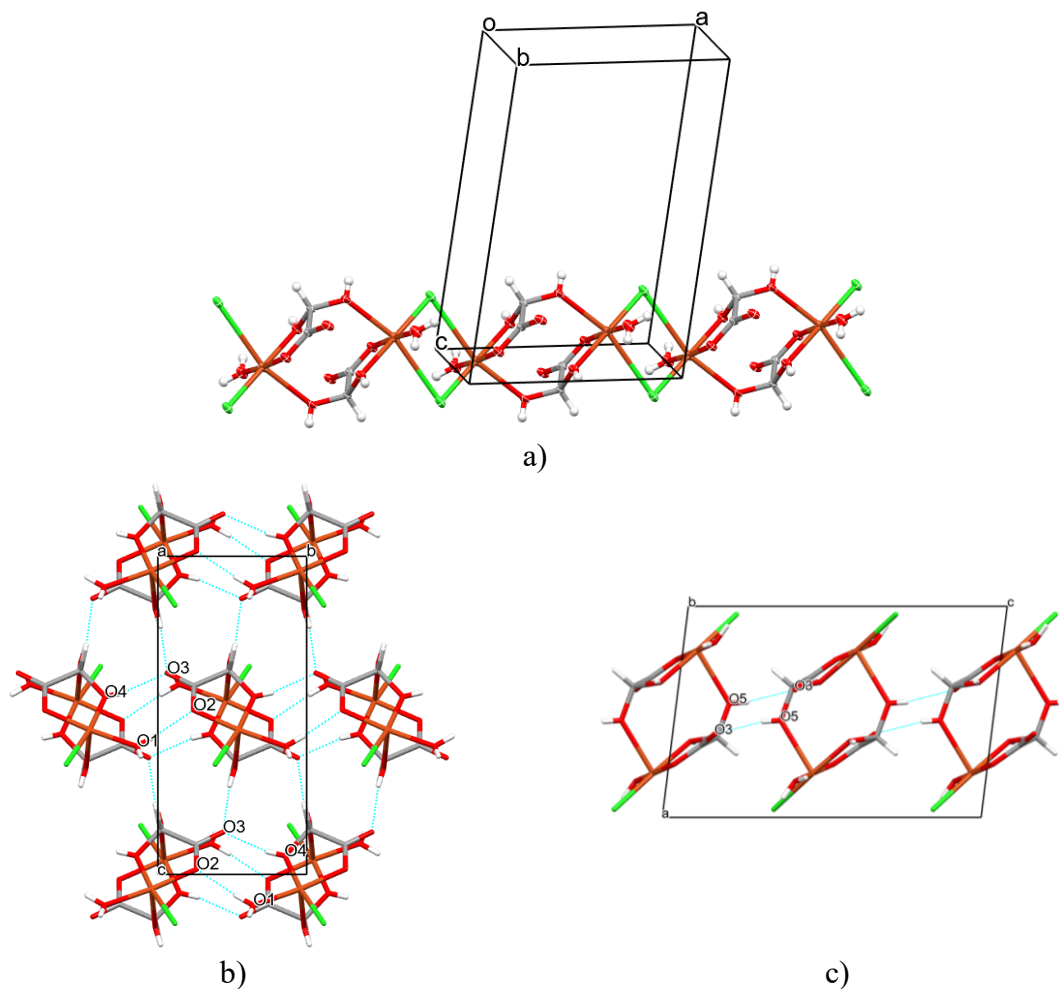
Rendgenskom strukturnom analizom određene su molekulske i kristalne strukture spojeva $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ i $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (slike 15–18). Oba spoja kristaliziraju u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi $P2_1/c$, te se ubrajaju u skupinu koordinacijskih polimera. Osnovni kristalografski podaci nalaze se u tablici D1, a odabrane duljine veza te kutovi sažeti su u tablicama D2 i D3 u dodatku.



Slika 15. a) Dinuklearna jedinka spoja $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, te b) koordinacijski okoliš središnjeg kationa bakra u $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ($i = 2-x, -y, 2-z$; $ii = 1-x, -y, 2-z$). U a) su numerirani atomi koji pripadaju asimetričnoj jedinici. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa.

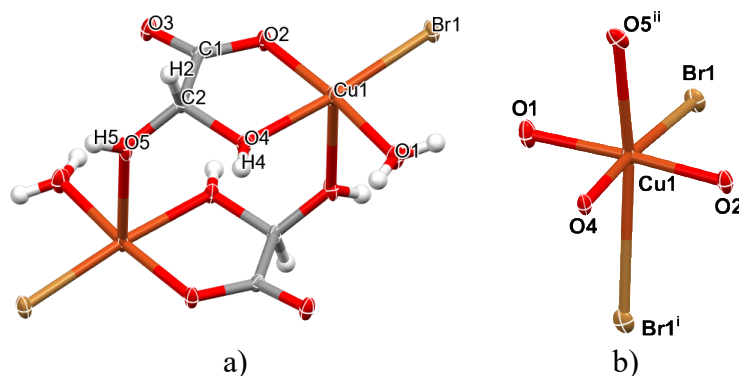
Dinuklearna jedinka formule $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, čija je struktura prikazana na slici 15.a), predstavlja osnovni građevni element strukture ovog spoja. U strukturi spoja se glioksilna kiselina veže kao monoanion dihidroksietanske kiseline, pri čemu ostvaruje funkciju i kelatnog i premosnog liganda. Koordinacijska geometrija kationa Cu^{2+} u $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ se može opisati kao vrlo deformirana oktaedarska geometrija (slika 15.b), tablica D2), pri čemu tri koordinacijska mjesta popunjavaju donorni atomi glioksilne kiseline (O2, O4 i O5ⁱⁱ atomi;

slika 15.a)), atom kisika (O1 atom) koji potječe od molekule vode, dok simetrijski povezani kloridni atomi (Cl1 i Cl1ⁱ; slika 15.a)) popunjavaju preostala dva koordinacijska mjesta, jedno u ekvatorijalnoj ravnini, jedno u aksijalnom položaju.



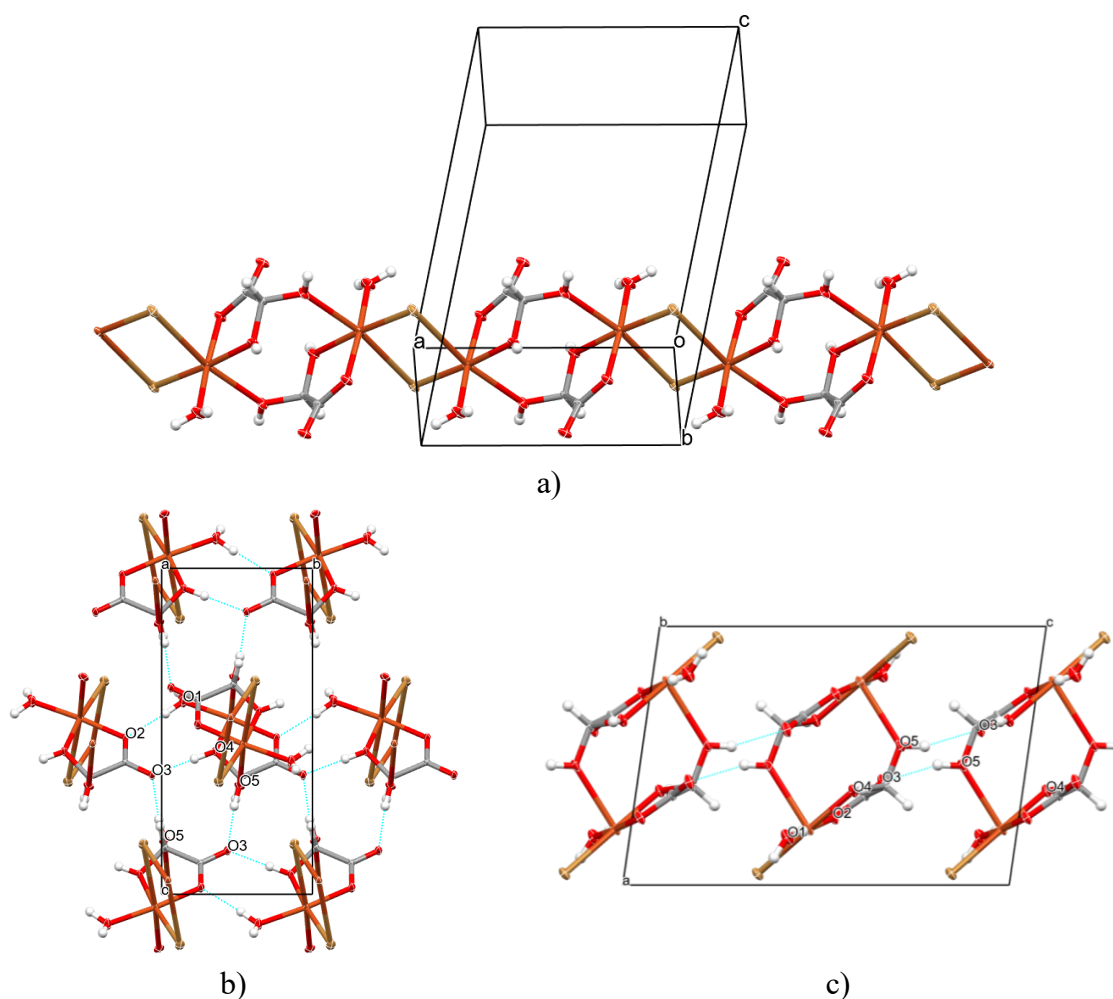
Slika 16. a) Fragment jednodimenzijskog polimernog lanca u strukturi spoja $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$. Pakiranje u $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ duž: b) a -osi, i c) b -osi. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa. Vodikove veze istaknute su plavom isprekidanom linijom.

Povoljna orijentacija susjednih dinuklearnih jedinki te uspostavljanje nešto dužih aksijalnih Cu1–Cl1ⁱ i Cu1–O5ⁱⁱ veza (slika 15.b), tablica D2), omogućuje propagaciju beskonačnih lanaca koji se protežu duž kristalografske a -osi (slika 16.a). Susjedni lanci se međusobno povezuju mrežom O1–H1A \cdots O2, O4–H4 \cdots O3 i O5–H5 \cdots O3 vodikovih veza (slika 16.b i 16.c).



Slika 17. a) Dinuklearna jedinica spoja $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, te b) koordinacijski okoliš središnjeg kationa Cu u $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ($i = -x, -y, -z$; $ii = 1-x, -y, -z$). U a) su numerirani atomi koji pripadaju asimetričnoj jedinici. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa.

Usporedivu situaciju onoj prethodno opisanoj nalazimo i kod spoja $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (slika 17). Ekvatorijalne položaje zauzimaju didetantno kelatno vezan dihidroksiacetatni anion (O2 i O4 atomi), kisikov atom molekule vode (O1 atom) te bromidni anion (Br1). Kutovi i duljine veza usporedivi su s onima u spoju $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$. Dvije asimetrične jedinice (simetrijski povezane centrom inverzije), uslijed posljedično povoljne orijentacije donornih atoma zatvaraju dinuklearnu strukturu putem slobodne hidroksilne skupine dihidroksiacetatnog iona (O5ⁱⁱ atom), koja zauzima jedan od aksijalnih položaja u koordinacijskog sferi atoma bakra. Oktaedarsku koordinacijsku geometriju dopunjuje Br1ⁱ atom na aksijalnom položaju, tvoreći najdulju vezu u koordinacijskoj sferi atoma bakra ($d(\text{Cu1}-\text{Br1}^i) = 3,0705(3) \text{ \AA}$). Slično kao i kod $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, atomi smješteni u aksijalnim položajima (Br1ⁱ i O5ⁱⁱ) omogućuju povezivanje dinuklearnih jedinica u beskonačne lance koji se protežu duž kristalografske *a*-osi (slika 18.a). U kristalnoj se strukturi lanci međusobno povezuju vodikovim vezama (slika 18.b i 18.c).



Slika 18. Fragment jednodimenzijskog polimernog lanca u strukturi spoja $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$. Pakiranje u $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ duž: b) *a*-osi, i c) *b*-osi. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa. Vodikove veze istaknute su plavom isprekidanom linijom.

Podaci FT-IR spektroskopije dodatno podupiru prethodno opisane strukturne modele. Odabrane vrpce istaknute su u tablici 3, a IR spektri pripremljenih spojeva dani su u dodatku slika D9 i D10.

IR spektri spojeva $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ i $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ se u potpunosti preklapaju (slika D9). To jasno potvrđuje međusobnu strukturnu sličnost spojeva na molekularnoj razini, odnosno činjenicu da su prisutne funkcijske skupine na jednak način uključene u koordinaciju na metalni centar. Naime, u oba spektra oko $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$

uočavaju se široke vrpce slabijeg intenziteta karakteristične za vibracije istezanja O–H skupina, a oko 1422 cm^{-1} vrpca savijanja O–H skupina, što se pripisuje prisutnosti slobodnih hidroksilnih skupina glioksilatnog aniona, te koordiniranom molekulom vode. Također, u spektrima se uočavaju slabije vrpce C–H istezanja ($2900\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$), koje potječu iz glioksilatnog aniona. Uspoređujući spektre glioksilne kiseline (slika D10) kao reaktanta, te literaturnih podataka^{48–50} dolazi se do zaključka kako se karakteristična vrpca istezanja C=O veze karboksilne skupine u spojevima $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ i $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ nalazi se pri nižim valnim brojevima, točnije pri $\approx 1600\text{ cm}^{-1}$. Pomak prema nižim valnim brojevima posljedica je deprotonacije karboksilne skupine te uprosječenja duljina odgovarajućih veza. Kod glioksilne kiseline duljine veza C=O i C–O karboksilne skupine razlikuju se za $\approx 0,1\text{ \AA}$,⁵¹ dok se kod glioksilatnog aniona u kompleksnim spojevima veze uprosječe, tj. razlika u duljini se smanjuje.^{7,52,53} Uprosječenje duljine veza nešto je manje izraženo kod $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (tablica D2 i D4). Pri 1030 cm^{-1} uočava se karakteristična vrpca istezanja C–O veze karboksilne skupine, slabijeg intenziteta nego u čistom reaktantu.

Tablica 3. Usporedba odabranih vrpca IR spektara spojeva $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ i $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ s literaturnim^{49,50} podacima. (ν – vibracija istezanja; δ – vibracija savijanja)

Vrpca	valni broj / cm^{-1}		
	literaturni podaci	$[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	$[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$
$\nu(\text{O-H})$	3650 – 3200	3600 – 3000	3600 – 3000
$\nu(\text{C-H})$	3000 – 2840	2518	2519
$\nu(\text{C=O})/\nu(\text{C} \equiv \text{O})^*$	1800 – 1650	1602*	1607*
$\delta(\text{O-H})$ i $\delta(\text{C-H})$	1430 – 1330	1422	1417
$\nu(\text{C-O})$	1260 – 970	1030	1030
$\delta(\text{C=O})/\delta(\text{C} \equiv \text{O})^*$	601	590*	588*
$\nu(\text{M-O})$	435 – 390	409	406

* (C=O) odnosi se na vibracije u glioksilnoj kiselini, a (C \equiv O) na vibracije u kompleksnom spoju.

Provedena je i termogravimetrijska analiza spojeva $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ i $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ u struji plina kisika i plina dušika (slike D11–D14). Iz rezultata termogravimetrijske analize za spoj $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ vidljivo je da se raspad, neovisno o plinu, odvija kroz dva koraka (slika D11 i D12). U prvom endotermnom koraku u temperaturnom rasponu od 100 °C do 200 °C dolazi do gubitka početne mase za oko 43 - 45 %, što prema izračunu odgovara eliminaciji dihidroksiacetatnog aniona i molekule vode. U struji kisika drugi korak razlaganja spoja $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ započinje pri znatno nižoj temperaturi nego u struji dušika. Pretpostavlja se da je smanjenje mase u drugom koraku posljedica eliminacije bromida, koji u struji kisika završava oko 400 °C, a zaostali produkt odgovara bakrovom(II) oksidu. Kada je mjerenje provedeno u struji dušika, raspad završava oko 600 °C. Usporedbom TGA i DSC krivulja spojeva $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ i $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (slike D11-D14) raspad $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ primjetno je kompleksniji. U struji oba plina, prvi korak odvija se u sličnom temperaturnom području kao kod spoja $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$. Prema izračunu masenih udjela pojedinog liganda u spoju $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, smanjenje početne mase za oko 45 % u prvome koraku raspada odgovara udjelu dihidroksiacetatnog aniona. Daljnji raspad spoja bitno se razlikuje ovisno o struji plina. Sa slika D13 i D14 vidljive su velike razlike u promjeni mase te prirodni procesa (egzotermno/endotermno). Zbog ograničenja ove analize, rezultati dobiveni u okviru ovog rada nisu omogućili detaljniji opis razgradnje spoja $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$. Kako bi razgradnja spoja bila preciznije karakterizirana, potrebno je podvrgnuti spoj dodatnim metodama analize.

§ 5. ZAKLJUČAK

U okviru ovog diplomskog rada uspješno su pripravljena su dva nova koordinacijska polimera formule $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ i $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ reakcijom glioksilne kiseline i odgovarajućeg bakrova(II) halogenida. Spojevi su pripremljeni klasičnom otopinskom sintezom, te u slučaju $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ i mehanokemijskom sintezom. Analizom difraktograma praha određeno je da su spojevi dobiveni u najvećem iskorištenju te s najmanje primjese otopinskom sintezom s vodom kao otapalom u omjeru reaktanata bakrova(II) halogenida i glioksilne kiseline 1:2.

Provedena je i difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu čime je određeno da je bakrov(II) kation u oba spoja ostvaruje koordinacijski broj šest, gradeći koordinacijsku geometrija iznimno deformiranog izduženog oktaedra. Osnovna građevna jedinica oba spoja mogu se opisati kao dinuklearne jedinice, koje se međusobno udružuju odgovarajućim Cu–X vezama tvoreći beskonačni jednodimenzijski lanac. Pripremljeni spojevi su okarakterizirani FT-IR spektroskopijom koja je potvrdila kako molekulske strukture spojeva sadrže jednake funkcijske skupine (karboksilnu, hidroksilnu), dok određene vrpce u odgovarajućim FT-IR spektrima upućuju na prisutnost vodikovih veza u čvrstom stanju.

Halogenidni anion nije značajno utjecao na strukturu spoja. Ipak, svojstva spojeva se značajno razlikuju ovisno o prisutnom halogenidnom anionu, što se najviše došlo do izražaja pri termičkoj analizi spojeva. Spojevi su stabilni pri ambijentalnim uvjetima, dok je termogravimetrijskom analizom utvrđeno kako pri temperaturi oko 100 °C započinje raspad oba spoja. Spoj $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ pokazuje kompleksniji raspad s više termičkih događaja od $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

acac	acetilacetonatni ion (pentan-2,4-dionat)
ATR	totalna prigušena refleksija (engl. <i>attenuated total reflectance</i>)
DSC	diferencijalna pretražna kalorimetrija (engl. <i>differential scanning calorimetry</i>)
HSAB	tvrde i meke (Lewisove) kiseline i baze (engl. <i>hard and soft acid and base</i>)
FT-IR	infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom
K.B.	koordinacijski broj
PXRD	difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (engl. <i>powder X-ray diffraction</i>)
SCXRD	difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu (engl. <i>single crystal X-ray diffraction</i>)
TGA	termogravimetrijska analiza

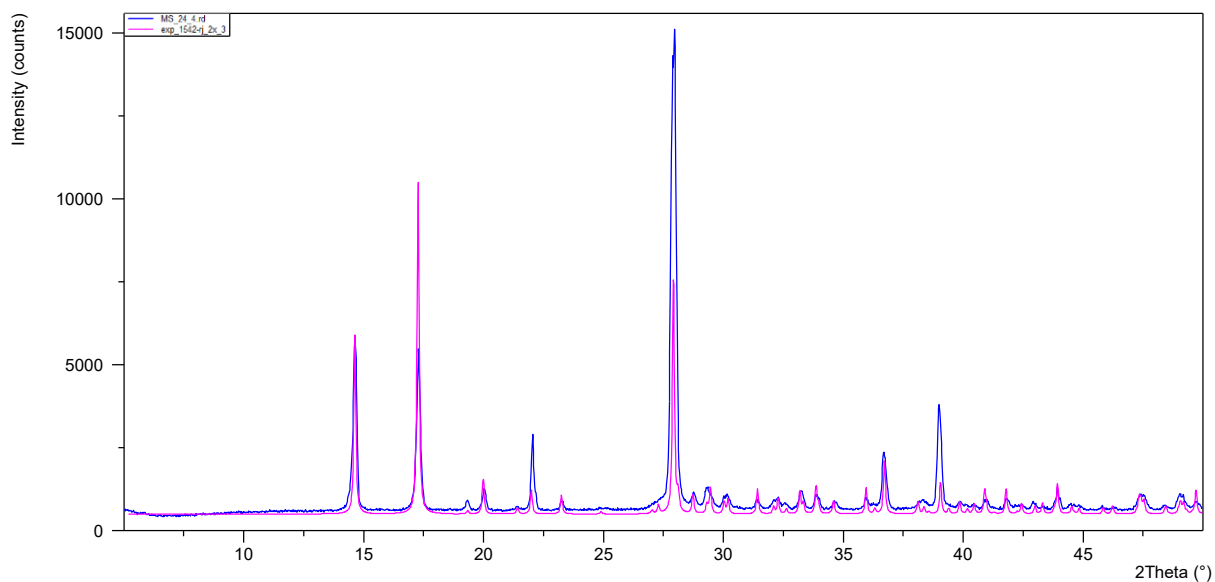
§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. R. C. Kreber, M. S. Fernando, *J. Chem. Educ.* **87** (2010) 1079-1084.
2. T. Nakane, S. Yoneyama, T. Kodama, K. Kikuchi, A. Nakao, T. Ohhara, R. Higashinaka, T. D. Matsuda, Y. Aoki, W. Fujita, *Dalton Trans.* **48** (2019) 333–338.
3. Y. Chen, F. Guo, J. Liu, J. Leng, P. Vrabel, M. Orendáč, J. Prokleška, V. Sechovský, M. Tong, *Chem. – Eur. J.* **20** (2014) 3029–3035.
4. J.-Z. Qiu, Y.-C. Chen, L.-F. Wang, Q. Li, M. Orendáč, M.-L. Tong, *Inorg. Chem. Front.* **3** (2016) 150–156.
5. T. D. Keene, M. B. Hursthouse, D. J. Price, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **62** (2006) 1373–1375.
6. K. V. Krishnamurty, G. M Harris, *Chem. Rev.* **61** (1961) 213–246
7. T. Lis, *Acta Crystallogr. C* **43** (1987) 16–18.
8. M. Stefănescu, V. Sasca, M. Bîrzescu, *J. Therm. Anal. Calorim.* **72** (2003) 515–524.
9. B. Murphy, *Coord. Chem. Rev.* **234** (2003) 237–262.
10. B. Kozlevar, P. Šegedin, *Croat Chem Acta* **81** (2008) 369 – 379.
11. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1995, str. 1067-1079.
12. Z. Wang, N. He, Y. Wang, J. Zhang, *Adv. Mater. Res.* (2013) 340–343
13. C. E. Housecroft, A. G Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson Education, England, 2012, str. 535-547, 634-637.
14. T. V. Popova, N. V. Aksenova, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, **29** (2003) 743–765.
15. O. V. Mikhailov, D. V. Chachkov, *Inorg. Chem. Commun.* **106** (2019) 224–227.
16. M. Hitchman, *Comments Inorg. Chem.* **15** (1994), 197–254.
17. F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, 1999, str. 854-876.
18. N. W. Isaacs, C. H. L. Kennard, D. A. Wheeler, *Chemical communications*, **12** (1967) 587 – 588.
19. I. Persson, D. Lundberg, É. G. Bajnóczi, K. Klementiev, J. Just, K. G. V. Sigfridsson Claus, *Inorg. Chem.* **59** (2020) 9538–9550.
20. M. Benfatto, P. D’Angelo, S. Della Longa, N. V. Pavel, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 174205.
21. J. Chaboy, A. Muñoz-Páez, P. J. Merklings, E. Sánchez Marcos, *J. Chem. Phys.* **124** (2006) 064509.
22. P. Frank, M. Benfatto, M. Qayyam, B. Hedman, K. O. Hodgson, *J. Chem. Phys.* **142** (2015) 084310.
23. C. F. Schwenk, B. M. Rode, *ChemPhysChem.* **4** (2003) 931–943.
24. R. R. Conry, u R. B. King (ur.), *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd., 2006.
25. E. Topić, P. Šenjuga, D. Barišić, I. Lončarić, D. Pajić, M. Rubčić, *Cryst. Growth Des.* **23** (2023) 4262–4272.
26. N.N. Greenwood. A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Butterworth-Heinemann, 1997, str. 1173–1200.

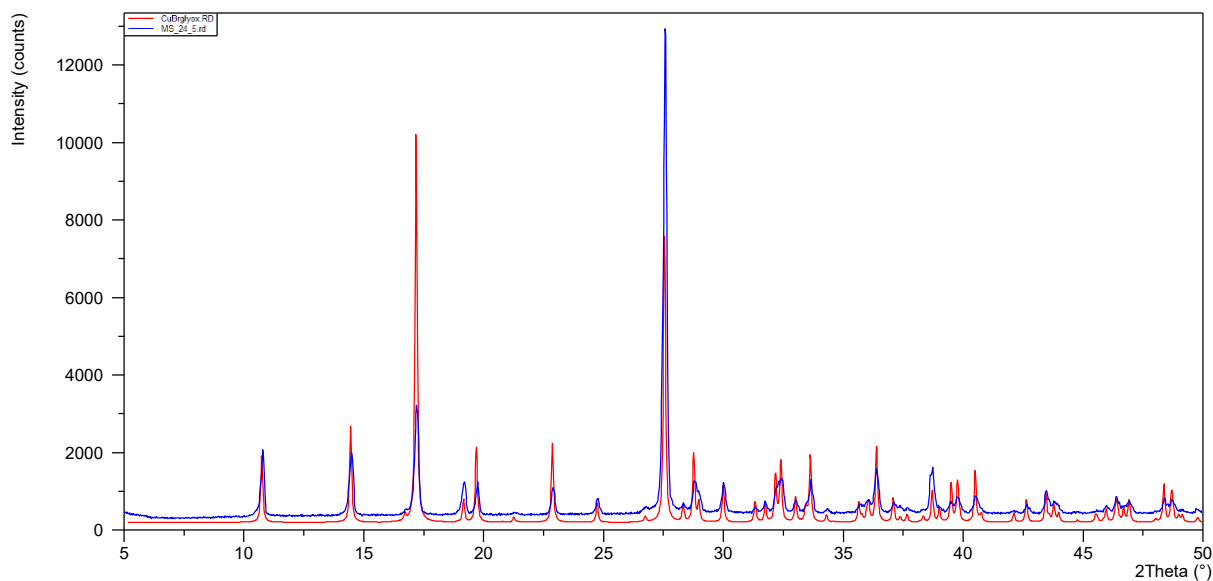
27. L. Androš, M. Jurić, P. Planinić, D. Žilić, B. Rakvin, K. Molčanov, *Polyhedron* **29** (2010) 1291–1298.
28. S. Yoneyama, T. Kodama, K. Kikuchi, Y. Kawabata, K. Kikuchi, T. Ono, Y. Hosokoshi, W. Fujita, *CrystEngComm*. **15** (2013) 10193.
29. C. Shang, R. Gautier, T. Jiang, E. Faulques, C. Latouche, M. Paris, L. Cario, M. Bujoli-Doeuff, S. Jobic, *Inorg. Chem.* **56** (2017) 6208–6213.
30. G. S. Hamilton, u A. Charette, J. Bode, T. Rovis, R. Shenvi (ur.), *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd., 2001.
31. J. L. Shaw, G. T. Yee, G. Wang, D. E. Benson, C. Gokdemir, C. J. Ziegler, *Inorg. Chem.* **44** (2005) 5060–5067.
32. J. Cheng, F.-L. Liao, T.-H. Lu, P. S. Mukherjee, T. K. Maji, N. R. Chaudhuri, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online*, **57** (2001) 263–264.
33. A. Świtlicka-Olszewska, B. Machura, J. Mroziński, B. Kalińska, R. Kruszynski, M. Penkala, *New J. Chem.* **38** (2014) 1611–1626.
34. H. Debus, *J. Chem. Soc. Trans.* **85** (1904) 1382 – 1403.
35. J. B. Cohen, *Practical organic chemistry*, Macmillian and Co., London, 2010, str. 102–104.
36. M. A. Pozdniakov, I. V. Zhuk, M. V. Lyapunova, A. S. Salikov, V. V. Botvin, A. G. Filimoshkin, *Russ.Chem.Bull.* **68** (2019) 472–479.
37. G. Mattioda, Y. Christidis, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Ed., 2000, str. 89–91.
38. M. A. Pozdniakov, I. V. Zhuk, A. S. Salikov, V. V. Botvin, A. G. Filimoshkin, *Russ. J. Appl. Chem.* **93** (2020) 1571–1577.
39. R. Gordon, *Journal of Nematology* **19** (1987) 277–281.
40. S. Beeckmans, J. P. Xie, *Reference Module in Biomedical Sciences*; Elsevier, 2015
41. J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemistry*, W.H. Freeman and Company, New York, 2007, str. 495–497.
42. J. Martinez, *Controlling Relative Humidity Using Glycerin*, Civil Engineering Undergraduate Honors Theses, University of Arkansas, 2018.
43. V. Vreshch, *J. Appl. Crystallogr.* **44** (2011) 219–220.
44. G. M. Sheldrich. *Acta.crystallogr. A* **71** (2015) 3–8.
45. C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **53** (2020) 226–235.
46. F. Menges, *Spectragryph - optical spectroscopy software*. Spectroscopy. <http://spectragryph.com/> (datum pristupa 12. listopada 2024.)
47. Mettler-Toledo International Inc all rights, *The Basics of STARe Evaluation Software*. https://www.mt.com/in/en/home/library/videos/lab-analytical-instruments/basics_stare_evaluation_Software.html (datum pristupa 14. listopada 2024.)
48. R. L. Redington, C.-K. J. Liang, *J. Mol. Spectrosc.* **104** (1984) 25–39.
49. J. R. Ferraro, *Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*; Springer US: Boston, MA, 1971.
50. E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher, *Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data*; Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009.
51. T. Lis, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **39** (1983) 1082.

52. R.Mattes, G.Uckelmann, *Acta Crystallogr., Sect.B:Struct.Crystallogr.Cryst.Chem.* **37** (1981) 2071.
53. A. Czapik, M. Gdaniec, *Acta Crystallogr.,Sect.E:Struct.Rep.Online* , **63** (2007) O3081.

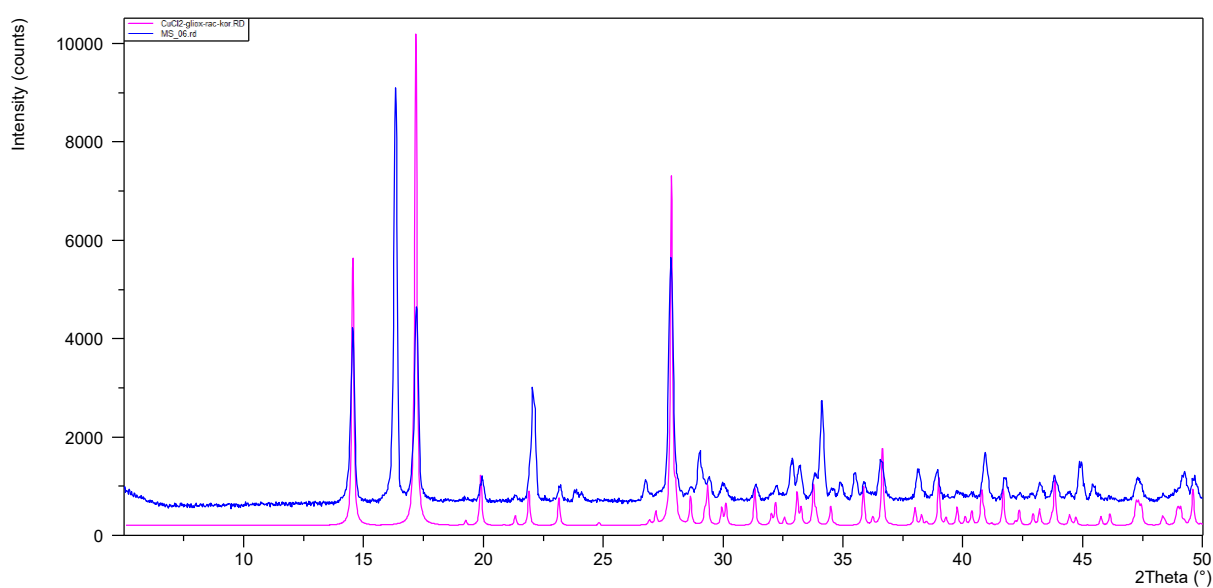
§ 8. DODATAK



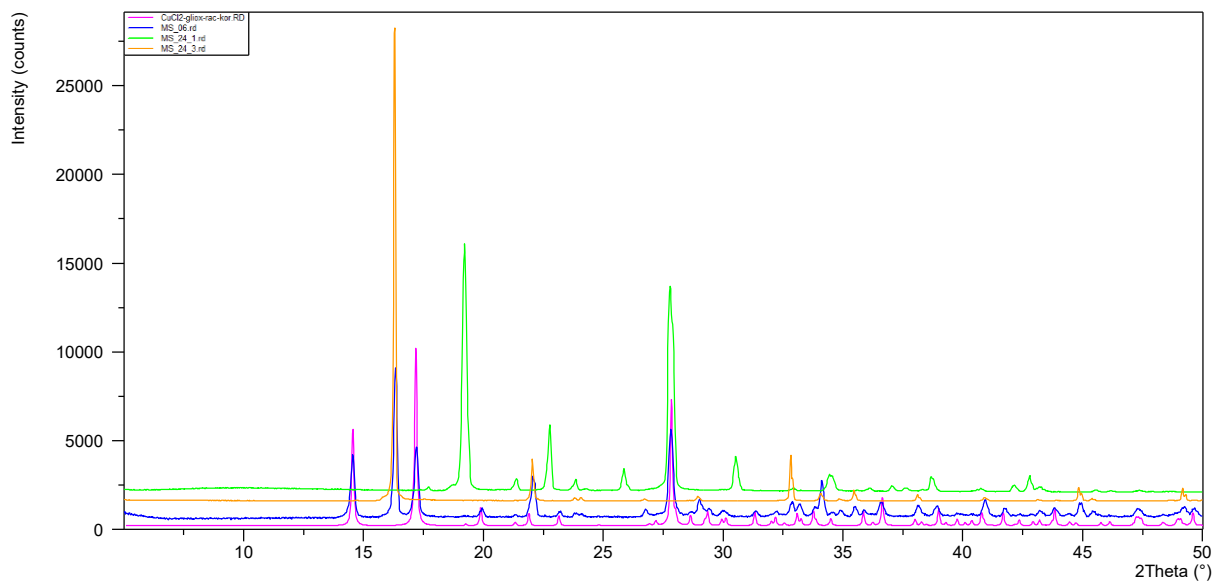
Slika D1. Usporedba simuliranog difraktograma praha spoja $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (ružičasto) i difraktograma praha materijala priređenog otopinskom sintezom opisanom u poglavlju 3.2.1. uz vodu kao otapalo (plavo).



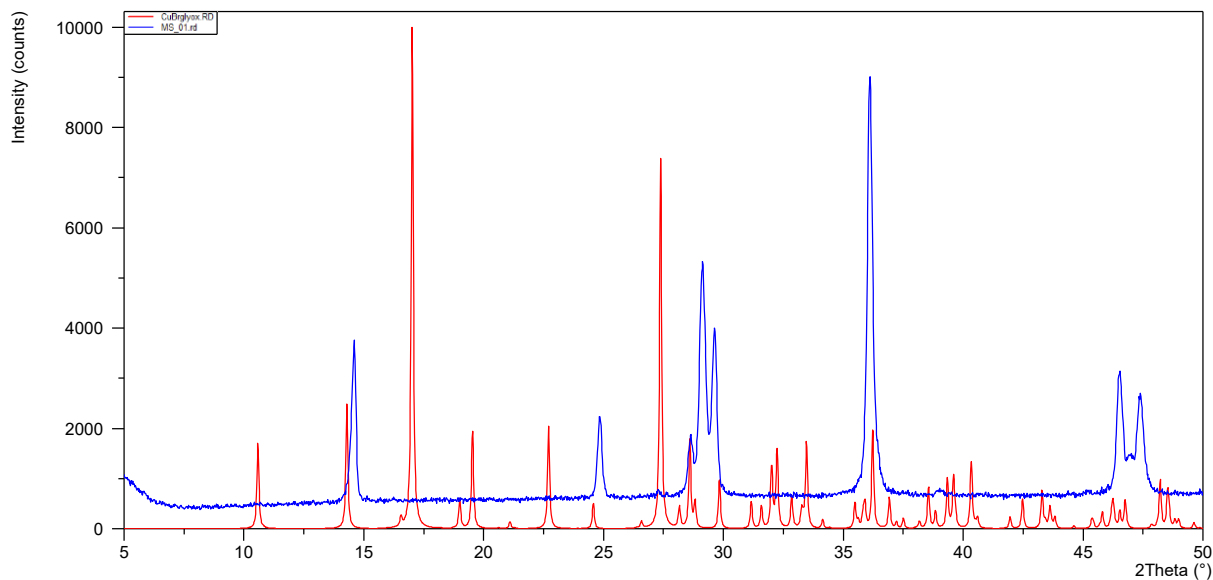
Slika D2. Usporedba simuliranog difraktograma praha spoja $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (crveno) i difraktograma praha materijala priređenog otopinskom sintezom opisanom u poglavlju 3.2.2 uz vodu kao otapalo (plavo).



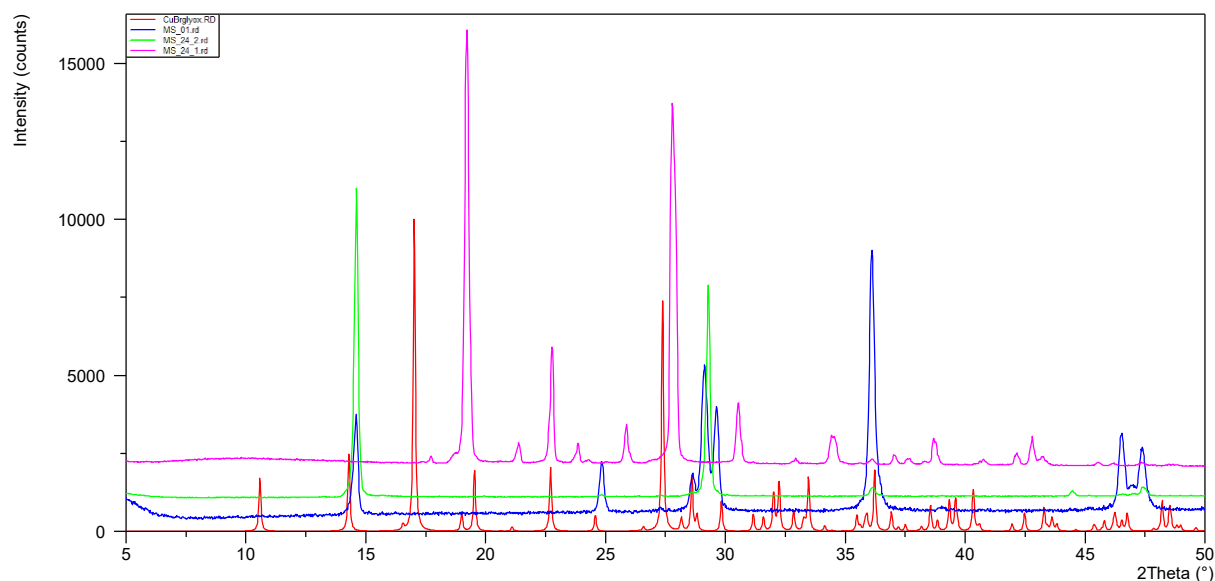
Slika D3. Usporedba simuliranog difraktograma praha spoja $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (ružičasto) i difraktograma praha materijala priređenog otopinskom sintezom opisanom u poglavlju 3.2.1 uz metanol kao otapalo (plavo).



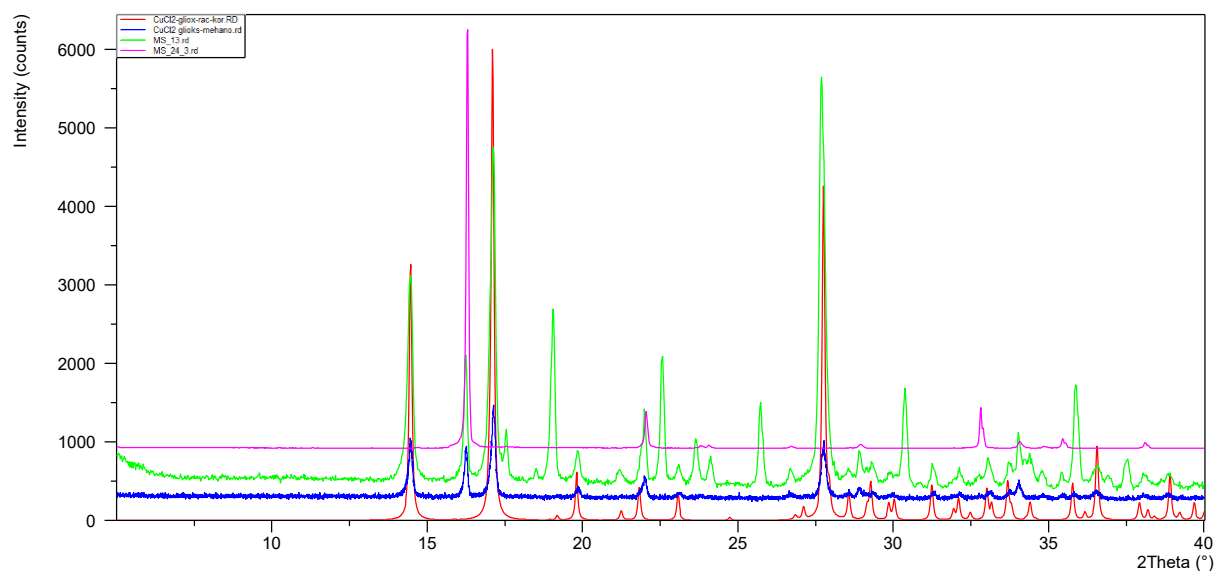
Slika D4. Usporedba simuliranog difraktograma praha spoja $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (ružičasto) te difraktograma praha materijala priređenog otopinskom sintezom opisanom u poglavlju 3.2.1 uz metanol kao otapalo (plavo), bakrova(II) klorida dihidrata (narančasto) te glioksilne kiseline monohidrata (zeleno).



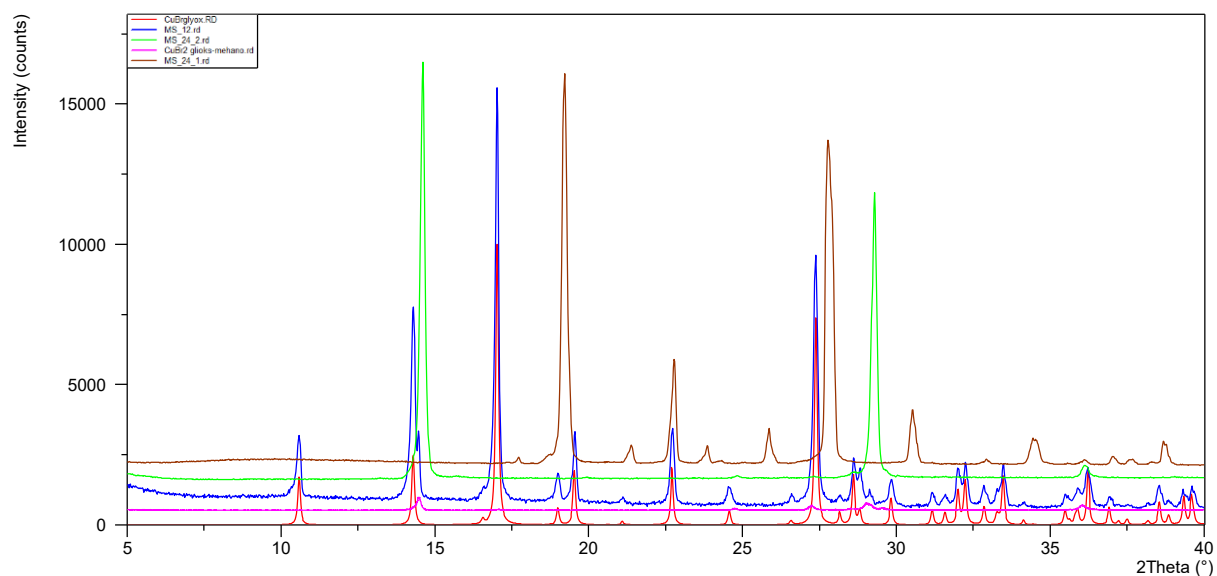
Slika D5. Usporedba simuliranog difraktograma praha spoja $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (crveno) i difraktograma praha materijala priređenog otopinskom sintezom opisanom u poglavlju 3.2.2 uz metanol kao otapalo (plavo).



Slika D6. Usporedba simuliranog difraktograma praha spoja $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (crveno) te difraktograma praha materijala priređenog otopinskom sintezom opisanom u poglavlju 3.2.2 uz metanol kao otapalo (plavo), bakrovog(II) bromida (zeleno) te glioksilne kiseline (ružičasto).



Slika D7. Usporedba simuliranog difraktograma praha spoja $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (ružičasto) te difraktograma praha materijala priređenog mehanokemijskom sintezom opisanom u poglavlju 3.2.3 (odmah nakon mljevenja; plavo), istog materijala nakon 10 dana stajanja pri ambijentalnim uvjetima (zeleno) i bakrovog(II) klorida (crveno).



Slika D8. Usporedba simuliranog difraktograma praha spoja $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (crveno) te difraktograma praha materijala priređenog mehanokemijskom sintezom opisanom u poglavlju 3.2.3 (odmah nakon mljevenja; ružičasto), istog materijala nakon 10 dana stajanja pri ambijentalnim uvjetima (plavo), bakrovog(II) bromida (zeleno) te glioksilne kiseline (smeđe).

Tablica D1. Opći kristalografski podaci za spojeve $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ i $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$.

Spoj	$[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	$[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$
Empirijska formula	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_5\text{ClCu}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_5\text{BrCu}$
Relativna molekulska masa, M_r	208,05	252,51
Temperatura/K	293(2)	293(2)
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a/\text{Å}$	8,2090(8)	8,4379(2)
$b/\text{Å}$	5,7230(4)	5,73530(10)
$c/\text{Å}$	12,3487(15)	12,5107(4)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	97,073(10)	98,174(3)
$\gamma/^\circ$	90	90
Volume/ Å^3	575,73(10)	599,29(3)
Z	4	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	2,400	2,799
μ/mm^{-1}	4,201	10,258
$F(000)$	412,0	484,0
Zračenje	MoK α ($\lambda = 0,71073$)	
2θ raspon/ $^\circ$	8,704 to 57,948	8,622 to 57,968
Raspon indeksa refleksa	$-11 \leq h \leq 8,$ $-7 \leq k \leq 6,$ $-16 \leq l \leq 11$	$-11 \leq h \leq 11,$ $-7 \leq k \leq 7,$ $-17 \leq l \leq 17$
Broj prikupljenih refleksa	3163	11020
Broj neovisnih refleksa	1531 [$R_{\text{int}} = 0,0228, R_{\text{sigma}} = 0,0333$]	1588 [$R_{\text{int}} = 0,0274, R_{\text{sigma}} = 0,0153$]
Broj podataka/ograničenja/parametri	1531/0/98	1588/4/99
Prikladnost modela nad F^2	1,060	1,140
R vrijednosti [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0290, wR_2 = 0,0681$	$R_1 = 0,0183, wR_2 = 0,0436$
R vrijednosti [svi podaci]	$R_1 = 0,0371, wR_2 = 0,0723$	$R_1 = 0,0205, wR_2 = 0,0444$
Najveći maksimum/minimum u diferentnoj mapi elektronske gustoće / $e \text{ Å}^{-3}$	0,41/-0,74	0,41/-0,53

^a $w = 1/[\sigma F_o^2 + (g_1 P)^2 + g_2 P]$ gdje je $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

^b $S = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(N_r - N_p)\}^{1/2}$ gdje je N_r = broj neovisnih refleksija, N_p = broj pročišćenih parametara.

^c $R = \sum||F_o| - |F_c||/\sum|F_o|$; $wR = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$

Tablica D2. Odabrani geometrijski parametri za $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (\AA , $^\circ$)

veza između atoma	duljina veze / \AA	kutovi između atoma	kut / $^\circ$
Cu1–Cl1 ⁱ	3,0174(8)	O5 ⁱⁱ –Cu1–Cl1	99.15(5)
Cu1–Cl1	2,2319(8)	O5 ⁱⁱ –Cu1–O1	90.59(8)
Cu1–O5 ⁱⁱ	2,393(2)	O5 ⁱⁱ –Cu1–O4	81.93(7)
Cu1–O4	1,994(2)	O5 ⁱⁱ –Cu1–O2	90.27(7)
Cu1–O2	1,947(2)	Cl1 ⁱ –Cu1–Cl1	97.83(2)
Cu1–O1	1,950(2)	Cl1 ⁱ –Cu1–O1	91.34(6)
O2–C1	1.261(3)	Cl1 ⁱ –Cu1–O4	80.89(5)
O3–C1	1.243(3)	Cl1 ⁱ –Cu1–O2	86.44(5)
		Cl1–Cu1–O1	92.54(7)
		O1–Cu1–O4	94.02(8)
		O4–Cu1–O2	81.32(7)
		O2–Cu1–Cl1	92.08(5)
		O5 ⁱⁱ –Cu1–Cl1 ⁱ	162.81(5)
		Cl1–Cu1–O4	173.33(5)
		O1–Cu1–O2	175.10(8)

$$i = 2-x, -y, 2-z$$

$$ii = 1-x, -y, 2-z$$

Tablica D3. Geometrija vodikovih veza (\AA , $^\circ$) u $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

D–H \cdots A	D–H	H \cdots A	D \cdots A	\angle D–H \cdots A	Simetrijski operator
O1–H1A–O2	0,80(4)	1,93(4)	2,725(3)	172(4)	$x, 1+y, z$
O4–H4–O3	0,69(5)	1,92(5)	2,580(2)	163(5)	$x, 1+y, z$
O5–H5–O3	0,70(2)	1,95(2)	2,638(3)	166(3)	$x, -1/2-y, -1/2+z$

Tablica D4. Odabrani geometrijski parametri za spoj $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (Å, °)

veza između atoma	duljina veze / Å	kutovi između atoma	kut / °
Cu1–Br1 ⁱ	3,0705(3)	O2–Cu1–O5 ⁱⁱ	90,58(5)
Cu1–O4	1,998(1)	O4–Cu1–O5 ⁱⁱ	83,13(5)
Cu1–O1	1,949(2)	O1–Cu1–O5 ⁱⁱ	88,67(6)
Cu1–O5 ⁱⁱ	2,420(1)	Br1–Cu1–O5 ⁱⁱ	97,04(4)
Cu1–Br1	2,3761(4)	O2–Cu1–O4	81,27(5)
Cu1–O2	1,949(1)	O4–Cu1–O1	93,07(6)
O2–C1	1.271(2)	O1–Cu1–Br1	92,79(5)
O3–C1	1.239(2)	Br1–Cu1–O2	92,88(4)
		O2–Cu1–Br1 ⁱ	88,67(4)
		O4–Cu1–Br1 ⁱ	83,63(4)
		O1–Cu1–Br1 ⁱ	90,77(5)
		Br1–Cu1–Br1 ⁱ	96,27(1)
		O2–Cu1–O1	174,33(7)
		O4–Cu1–Br1	174,15(4)
		O5 ⁱⁱ –Cu1–Br1 ⁱ	166,69(4)

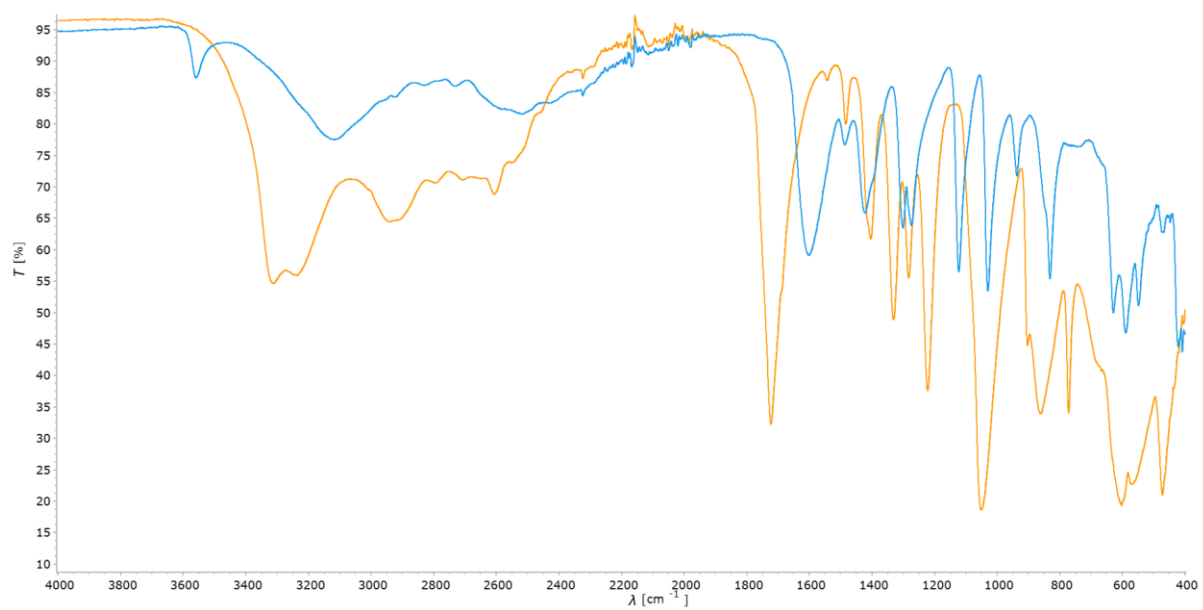
$i = -x, -y, -z$
 $ii = 1-x, -y, -z$

Tablica D5. Geometrija vodikovih veza (Å, °) u $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

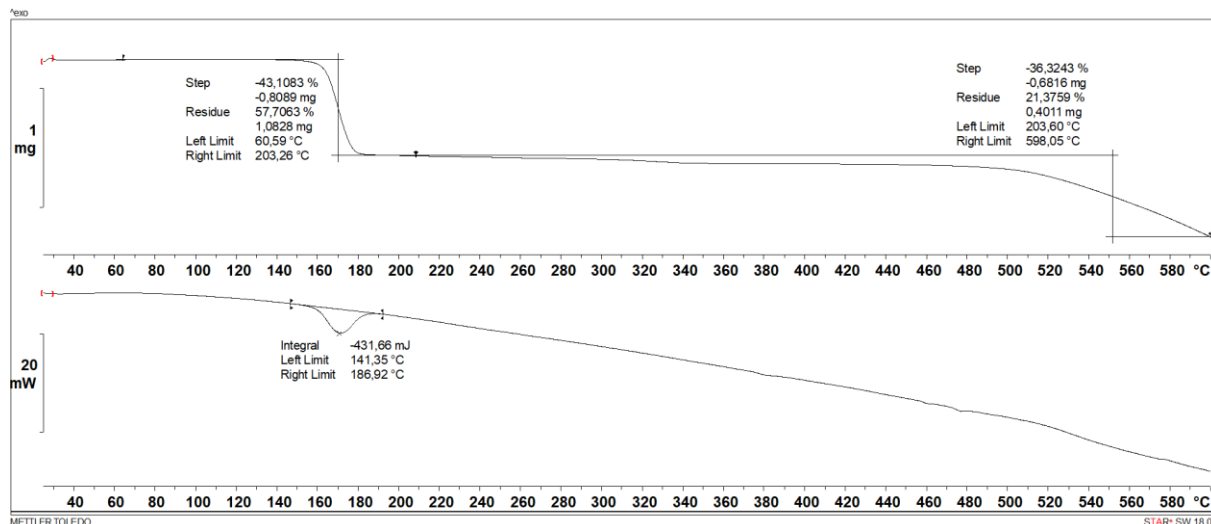
D–H···A	D–H	H···A	D···A	∠D–H···A	Simetrijski operator
O1–H1A–O2	0,80(4)	1,93(4)	2,725(3)	172(4)	$x, 1+y, z$
O4–H4–O3	0,69(5)	1,92(5)	2,580(2)	163(5)	$x, 1+y, z$
O5–H5–O3	0,70(2)	1,95(2)	2,638(3)	166(3)	$x, -1/2-y, -1/2+z$



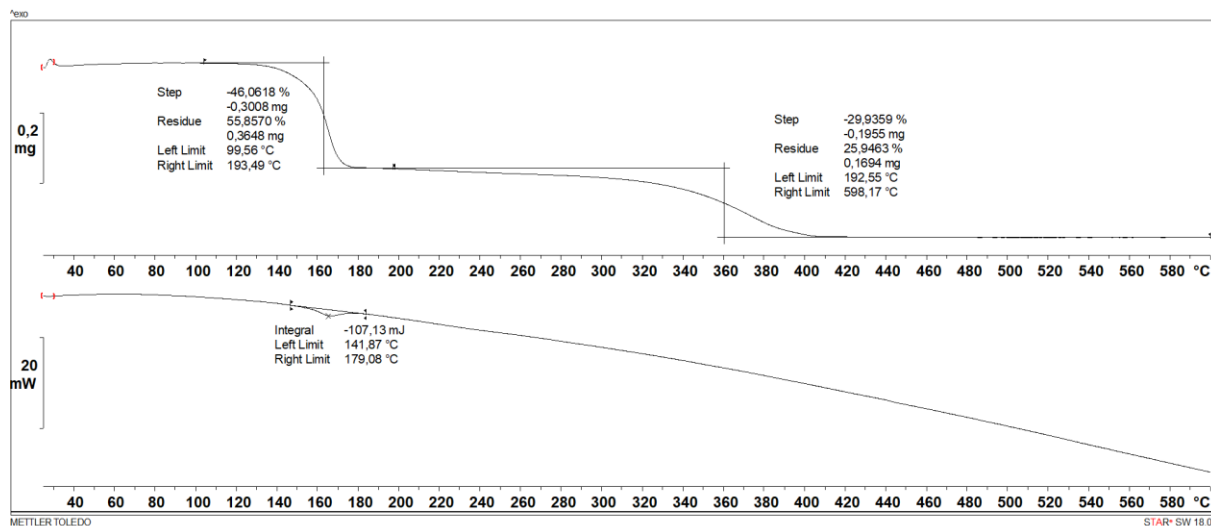
Slika D9. IR spektri spojeva $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (plavo) i $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (zeleno).



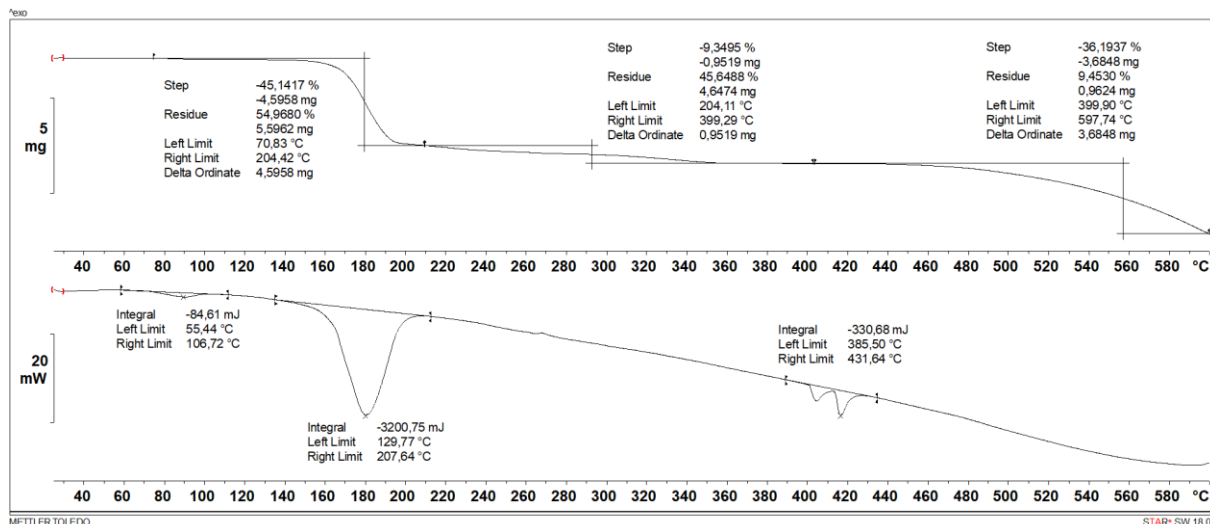
Slika D10. IR spektari glioksilne kiseline (narančasta linija) i spoja $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (plava linija) dobiveni prigušenom totalnom refleksijom.



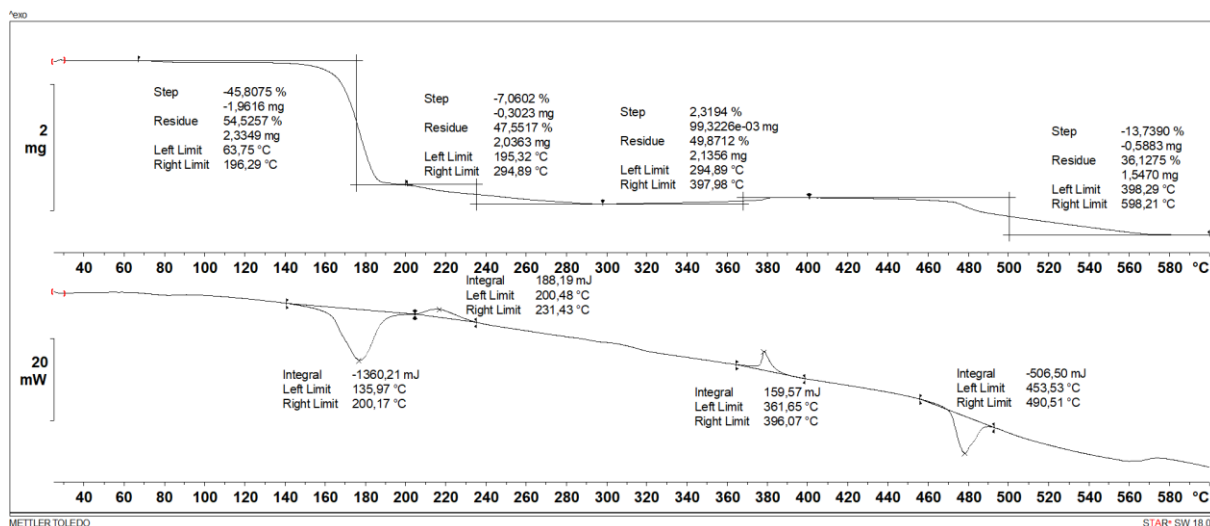
Slika D11. Usporedba TGA (gore) i DSC (dolje) krivulje spoja $[Cu_2(C_2H_3O_4)_2Br_2(H_2O)_2]_n$ u struji plina dušika.



Slika D12. Usporedba TGA (gore) i DSC (dolje) krivulje spoja $[Cu_2(C_2H_3O_4)_2Br_2(H_2O)_2]_n$ u struji plina kisika.



Slika D13. Usporedba TGA (gore) i DSC (dolje) krivulje spoja $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ u struji dušika.



Slika D14. Usporedba TGA (gore) i DSC (dolje) krivulje spoja $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ u struji plina kisika.

PATINA NA BAKRU - PRIMJER DOBRE NASTAVNE PRAKSE

Metodički dio rada

§ 9. METODIČKI DIO

9.1. UVOD

Cilj ovog dijela diplomskog rada je obogatiti nastavne sadržaje izborne teme *Znanost o materijalima* u četvrtom razredu gimnazije te približiti kemiju iz svakodnevnog život kroz 90-minutni nastavni sat temeljen na strategiji učenja otkrivanjem, s naglaskom na tehnički važan metal bakar i proces karakterističan za njega - nastanak patine. Prema *Kurikulumu nastavnog predmeta Kemija za osnovne škole i gimnazije*⁵⁴ bit će odabrani ciljani obrazovno-odgojni ishodi i prema njima predložena didaktičko-metodička priprema nastavnih aktivnosti (pokusi, radni listić, učeničko samovrednovanje, i dr.).

9.2. LITERATURNI PREGLED

9.2.1. Nastavni predmet Kemija

Kemija je prirodoslovni nastavni predmet koji učenicima omogućuje razumijevanje svijeta oko sebe proučavanjem tvari, njihovih svojstava, sastava te promjena tvari. Učenje i poučavanje kemije temelji se na stjecanju znanja i vještina kroz složene kognitivne procese poput opažanja, znanstvene komunikacije (prikaz rezultata, opažanja i rasprave) te kritičkog razmišljanja i zaključivanja.⁵⁴ Na našem području *Kemija* je od 1861. godine obavezan nastavni predmet u školama.⁵⁵ Od tada do danas kroz mnoge reforme u školstvu mijenjao se i način učenja i poučavanja *Kemije*. Kurikularnom reformom od 2019. godine predlaže se i programski propisuje spiralno poučavanje *Kemije* i napušta linearni pristup poučavanja sadržaja. Spiralnim oblikom poučavanja ključni koncepti i pojmovi uvode se više puta tijekom obrazovanja, ali na složenijim razinama, čime dolazi do nadogradnje koncepata i boljeg povezivanja i razumijevanja istih. Tijekom 70 sati u nastavnoj godini u 7. i 8. razredu osnovne škole uče se osnovni kemijski koncepti (tvari, smjese, atomi i molekule, kemijske reakcije, i dr.) i stječu temeljna kemijska znanja. U svim gimnazijskim programima, osim prirodoslovne gimnazije, kroz 70 sati u godini gradivo se dalje nadograđuje s naglaskom na atomsku strukturu, kemijske veze, elektrokemiju, termodinamiku, kinetiku, ravnotežu i organsku kemiju. U prirodoslovnim gimnazijama satnica je duplo veća, s time da je drugih 70 sati predviđeno za stjecanje vještina i znanja kroz laboratorijske vježbe.⁵⁴ Na nastavi *Kemije* i u osnovnoj i u srednjoj školi obrađuju

se četiri osnovna makrokoncepta *Tvari, Promjene i procesi, Energija i Prirodnoznanstveni pristup* koji se objedinjuju i provlače kroz cjelokupne nastavne sadržaje. Prema novom kurikulumu, u četvrtom razredu gimnazije odgojno-obrazovni ishodi i dalje odgovaraju navedenim konceptima, ali se predlažu kroz pet cjelina ili tema.⁵⁴ Između pet ponuđenih tema (*Kemija koloida, Kemija odabranih biomolekula, Znanost o materijalima, Kemija okoliša i Elektromagnetsko zračenje*), tema *Elektromagnetsko zračenje* obavezna je, a druge dvije teme nastavnik odabire prema programu i interesu učenika.

Nova kurikularna reforma bila je odgovor na nove izazove s kojim se nosi školstvo danas, poput velike količine lako dostupnih informacija, često netočnih, sve veće uporabe umjetne inteligencije umjesto vlastitog znanja, nezainteresiranosti učenika, i dr. Cilj nastave kemije više nije samo prenošenje znanja kemije, već osposobljavanje učenika da samostalno istražuju i na temelju dostupnih i provjerenih znanja razvijaju svoj sustav mišljenja rješavajući složene probleme. Također, među najvažnijim zadaćama nastave *Kemije* jest razviti interes učenika prema prirodnim znanostima te razviti svijest učenika o primjeni znanja iz područja kemije i drugih prirodnih znanosti u svakodnevnom životu.

9.2.2. Učenje otkrivanjem

Tradicionalni pristup poučavanja koji je usmjeren samo na prenošenje informacija nije učinkovit za razvoj dubljeg razumijevanja kemijskih koncepata. Stoga je za poučavanje kemije iznimno važan oblik suvremene nastave koji se temelji na aktivnom učenju, gdje su učenici protagonisti tj. u središtu nastavnog procesa. Učenici sudjelovanjem u grupnom ili individualnom radu, istraživanjima, projektnim zadacima, i dr., izlaze iz uloge pasivnih slušača, karakterističnih za tradicionalnu nastavu, te samostalno dolaze do rješenja razvijajući pri tome kritičko mišljenje. Nastavnik u nastavnom procesu dobiva ulogu moderatora koji učenike usmjerava i vodi kroz proces učenja. Jedna od glavnih strategija aktivnog učenja jest *učenje otkrivanjem* kojom učenici vlastitom aktivnošću uočavaju i definiraju problem te izvode zaključke i nalaze rješenja problema.⁵⁶ Strategija učenja otkrivanjem, uz primjene metoda poput istraživanja, simulacije ili projekta, bilo individualno ili radom u manjim grupama, potiče znatiželju, razvoj viših kognitivnih procesa te dovodi do boljeg usvajanja znanja i razumijevanja kemijskih koncepata. U nastavnoj strategiji učenja otkrivanjem svaki nastavni sat istodobno je sat ponavljanja, sat ispitivanja i sat obrade novih nastavnih sadržaja.⁵⁷

Središte učenja i poučavanja u nastavi Kemije, za većinu nastanih sadržaj, trebao bi biti pokus ili eksperiment.⁵⁷ Svrha učeničkih pokusa jest razvoj znanstvenog pristupa, tumačenje pojava u prirodi i usvajanje suvremene znanstvene teorije.⁵⁶ Samostalnim izvođenjem pokusa,

tijekom kojeg učenici bilježe svoja opažanja i izvode zaključke na osnovi viđenog i izmjerenog, učenici bolje pamte i razumiju činjenice i zakonitosti.

9.2.3. Vrednovanje kao učenje

Jedna od glavnih sastavnica nastavnog procesa je vrednovanje. U obrazovnom procesu vrednovanje je niz postupaka kojim se određuje ostvarenost odgojno-obrazovnih ishoda definiranih kurikulumom.^{58,59} Vrednovanje obuhvaća tri pristupa: *vrednovanje naučenog* tj. sumativno vrednovanje te *vrednovanje kao učenje* i *vrednovanje za učenje*, koje svrstavamo u formativno vrednovanje.⁶⁰ Vrednovanje kao učenje još je jedna metoda aktivnog uključivanja učenika u nastavni proces tj. u proces vrednovanja. Ono omogućuje učenicima da prate vlastiti proces učenja i napretka u učenju, a podrazumijeva samovrednovanje ili samorefleksiju i vršnjačko vrednovanje. Vrednovanje kao učenje odvija se tijekom učenja i poučavanja. Učeniku omogućuje da kritički promišlja o procesu učenja, uočava napredak i nedostatke svog načina učenja, uči učenika samoregulaciji te doprinosi razvoju njegova samopouzdanja. Samovrednovanjem učenik preuzima odgovornost za svoje učenje.⁵⁸ Prije samog postupka samovrednovanja i vršnjačkog vrednovanja važno je odrediti sastavnice vrednovanja i kriterije, najbolje u dogovoru nastavnika s učenicima.⁵⁹ Primjer kriterijske tablice za samovrednovanje točnosti riješenosti zadatka te kriterijska tablica za procjenu razumijevanja zadatka i refleksije nalazi se u dodatku (tablica M4 i M5), a predložene su uz nastavni sat opisan u poglavlju 9.3.

9.2.4. Teorijski okvir

U okviru ovog rada obrađuje se izborna tema *Znanost o materijalima*. Materijali su prema definiciji tvari koje služe pri izradi i proizvodnji najrazličitijih materijalnih tvorevina.⁶¹ S novim otkrićima vrste materijala rastu, a klasificiraju se na različite načine. Iako se unutar skupine često razlikuju po svojstvima i primjeni, možemo ih prema strukturi i kemijskom sastavu grubo podijeliti na četiri glavne skupine: metale i legure, polimere, staklo i keramiku, kompozite.

Metali pripadaju jednoj od najstarijoj skupina materijala koja ima ključnu ulogu od najranijih civilizacija pa sve do danas. Jedan od najpoznatijih iz te skupine je tehnički važan metal *bakar*. Posebno je zanimljiv zbog svojih kemijskih i fizikalnih svojstava te svakodnevnih primjene. U literaturnom dijelu istraživačkog rada (poglavlje 2.1) detaljnije su opisane karakteristike elementarnog bakra te svih njegovih oksidacijskih stanja u spojevima. Za gradivo koje se obrađuje u srednjim školama dovoljna su saznanja o svojstvima bakra u oksidacijskom stanju 0, +1 i +2. Zbog svoje reaktivnosti, bakar se u prirodi češće nalazi u obliku ruda nego elementarnome stanju. Bakar s vremenom reagira s kisikom iz zraka prelazeći prvo u stanje

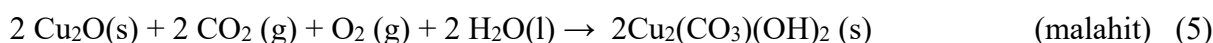
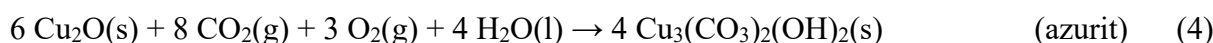
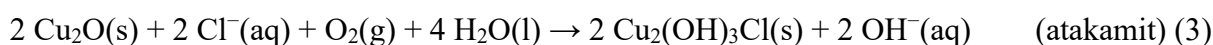
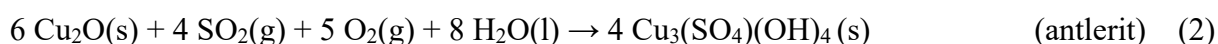
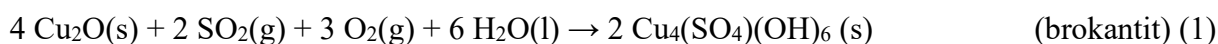
Cu(I) koje u prirodi najčešće dolazi u obliku crveno obojanog bakrova(I) oksida, poznatog i pod nazivom *kuprit*. Kuprit je najčešći produkt korozije bakrenih legura izloženih atmosferskim utjecajima. Duljim stajanjem na zraku bakar(I) lako oksidira do stabilnijeg bakrova(II) oksida karakteristične crne boje. Stariji bakreni i brončani predmeti koji dulje vremena stoje izloženi zraku bogatom vlagom često na sebi pokazuju sloj plavo-zelene boje tj. zelene patine (slika M1).



Slika M1. Prikaz bakrene cijevi u vlažnim uvjetima obložene slojevima patine (lijevo). Kip sv. Jurja obloženog patinom ispred zgrade HNK u Zagrebu⁶² (desno).

Patina dolazi od talijanske riječi *patina* značenja plitkog sloja na površini,^{63,64} a označava tanak premaz najčešće na površini metala bakra ili bronce. Može se definirati kao produkt površinske korozije bakara. Korozija je prema definiciji fizikalno-kemijsko međudjelovanje metala i njegova okoliša koje uzrokuje promjenu upotrebni svojstava metala te može dovesti do oštećenja funkcije metala, okoliša ili tehničkog sustava koji oni čine.⁶⁵ Iako koroziju najčešće opisujemo kao nepoželjnu kemijsku reakciju, slojevi patine koji nastaju na bakrenim ili brončanim predmetima pružaju zaštitu od daljnje korozije i uništenja metala. Patina je smjesa velikog broja spojeva (bakrovih oksida, sulfida, sulfata, karbonata, hidroksida, i dr.), čiji sastav varira ovisno o sastavu atmosfere u kojem se bakreni predmeti nalaze. Čisti bakar je u termodinamički nestabilnom stanju, stoga se uvijek dodatno obrađuje i/ili miješa s drugim metalima i nemetalima. No, ni legure nisu termodinamički najstabilnije, tako i one, zajedno s bakrom, podliježu nastanku patine. Stvaranje patine u prirodi spontan je i ireverzibilan proces

koji započinje ranije opisanom oksidacijom bakra do njegovih oksida. Daljnjim stajanjem na vlažnome zraku plinovi iz atmosfere poput ugljikova(IV) oksida i sumporovih oksida, kisika, i dr., otapaju se u vodi i kao takvi reagiraju s bakrovim oksidima pri čemu nastaje smjesa raznih spojeva. Dokazano je da u stvaranju patine više doprinosi bakrov(I) oksid od bakrova(II) oksida,⁶⁶ iz tog razloga se u pokusu (vidi poglavlje 9.4.) sloj bakrova(II) oksida koji nastaje oksidacijom uklanja uranjanjem u vodu. Među kompleksnim spojevima koji grade patinu najviše se ističu zeleni brokantit, antlerit, atakamit, plavi azurit, i zeleno-plavi malahit,⁶⁵ čije se nastajanje može prikazati sljedećim jednadžbama kemijske reakcije:⁶⁶



Prirodni nastanak patine na bakru svrstava se u atmosfersku koroziju. Ovisno o koncentraciji plinova u zraku te vlažnosti zraka, potrebno je nekoliko desetaka godina za njen nastanak. Izostankom jednog od dva čimbenika, kisika ili vlage, do nastanka patine neće doći.⁶⁵ Patiniranje, proces stvaranja slojeva na bakru i njegovim legurama u dekorativne svrhe, može se ubrzati dodatno kemijskim putem uranjanjem metala u vodenu otopinu određenih soli, čime do nastanka patine dolazi u roku od par sati do nekoliko dana,⁶⁷ te u nekoliko minuta elektrokemijskim putem.^{66,67}

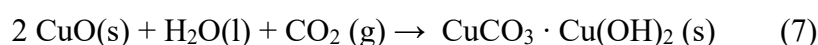
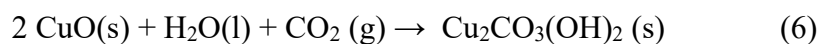
9.2.5. Nastanak patine u nastavnim sadržajima kemije

U pripremi nastavnog sata, osim kurikulumuma, važno je obratiti i pažnju na udžbeničku literaturu. Novi kurikulum⁵⁴ stavlja naglasak na ostvarivanje ishoda, čime je povećana sloboda i kreativnost u obradi nastavnih sadržaja. Kao rezultat toga, udžbenici se danas dosta razlikuju u opsegu gradiva, redoslijedu obrade tema, predloženih pokusa i primjera.^(68–85) Ipak, i dalje mnogi sadržaji u udžbenicima, a često i nastavnici, pred učenike stavljaju iste primjere. U ovom poglavlju analizirana je aktualna udžbenička literatura s ciljem da se dobije uvid o zastupljenosti i načinu obrade koncepta nastanka patine na bakru.

Analizom kurikulumuma⁵⁴ u predloženim sadržajima nigdje nije spomenut pojam patina. S druge strane, u nastavnim sadržajima aktualnih udžbenika i radnih bilježnica kemije od

sedmog razreda osnovne škole do četvrtog razreda gimnazije nailazi se na pojam patine unutar tema *Kemijska svojstva*, *Kemijske promjene tvari*, *Svojstava bakra* i *Elektrokemije*. Patina se većinom u udžbenicima pojavljuje kao vizualni primjer, na fotografijama poznatih kipova ili krovova zgrada, dok su njezin nastanak i uloga samo usputno spomenuti ili nisu uopće definirani.

Zanimljivo je, da se kroz gradivo gotovo svih razreda kontinuirano spominje i proširuje pojam korozije, no isključivo na primjeru hrđanja željeza. Već u sedmom razredu korozija se uvodi kao pojam koji opisuje nepoželjnu kemijsku reakciju nagrizanja metala uslijed izloženosti zraku. U nekim udžbenicima patina se pojavljuje kao primjer kemijskog svojstva, no bez eksplicitne definicije. U prvom razredu srednje škole učenici uče o razlikama između plemenitih, poluplemenitih i neplemenitih metala, pri čemu se u nekim izvorima spominje da bakar stvara zaštitni sloj koji sprečava daljnju reakciju metala s atmosferom. U drugom razredu to se znanje proširuje. Pojedini udžbenici zaštitnom sloju na bakru daju naziv *zelena patina* te ju tumače kao sloj na površini bakra koji nastaje kao posljedica dugotrajne izloženosti zraku, ovisan o sastavu atmosfere. U udžbeničkoj literaturi drugog razreda nailazi se na simbolički zapis nastanka patine tj. pojednostavljene jednadžbe kemijske reakcije koje prikazuju nastajanje malahita (6 i 7), jednog od glavnih sastojaka patine, reakcijom bakrovog(II) oksida sa sastojcima zraka.^{77,78}



U jednom od pregledanih udžbenika drugog razreda gimnazije,⁷⁷ predložen je pokus dobivanja spojeva azurita i malahita na ljusci jajeta. U pregledu literature pronađen je čak jedan izvor koji patinu opisuje kao površinsku koroziju, dok je hrđanje definirano kao oblik dubinske korozije koja uništava metal. Većina drugih udžbenika ne povezuje patinu direktno s procesom korozije, već je prikazuje kao zaseban koncept. U trećem razredu gimnazije učenici dublje analiziraju koroziju u sklopu elektrokemije, ponovno isključivo na primjeru željeza, dok se korozija bakra i srebra rijetko proučava. Na toj razini, pojam korozije dobiva složenije tumačenje, koje se više ne odnosi samo na željezo, već na opći proces prevođenja metala u stabilniji oblik, poput metalnog oksida. U udžbenicima četvrtog razreda gimnazije, unutar izbornih tema, spominje se korozija kao jedno od kemijskih svojstava metala te se obrađuju načini zaštite od korozije. Pojam patine ovdje je spomenut ili izostaje.

Na temelju analiziranog, vidljivo je da je pojam patine zastupljen i kroz sadržaje se pokušava približiti učenicima, no više kao zanimljivost. Patina je u udžbenicima prvenstveno prikazana na makroskopskoj razini te nedostaje čestični, a ponegdje i simbolički zapis ovog prirodnog procesa. Također, veza između patine i korozije nije dosljedno objašnjena te tako dva slična procesa, koji mogu poslužiti kao dobra provjera ostvarenosti ishoda, ostaju kao dva različita prirodna fenomena.

9.2.6. Predznanja učenika

Predloženi nastavni sat osim što je sat obrade novih sadržaja, ujedno je i sat ponavljanja i povezivanja znanja kojeg su učenici kroz učenje kemije stekli do četvrtog razreda srednje škole. U tablici M1 navedena su prethodna znanja učenika koja su potrebna za ostvarivanje postavljenih ishoda i ciljeva nastavnog sata (vidi poglavlje 9.3).

Tablica M1. Pregled nastavnih tema i obrazovnih ishoda koji prethode obradi predložene nastavne jedinice.

odgojno-obrazovni ishod	nastavna tema	razred
Razlikovati fizikalna i kemijska svojstva tvari.	Fizikalna i kemijska svojstva tvari	OŠ 7. SŠ 1.
Opisati sustav na atomsko-molekulskoj razini. Opisani sustav prikazati jednadžbom kemijske reakcije.	Jednadžba kemijske reakcije	OŠ 8. SŠ 1.
Odrediti molekulsku formulu spoja na temelju masenog udjela elemenata koji grade spoj.	Molekulska i empirijska formula spoja	OŠ 8.
Napisati jednadžbe karakterističnih reakcija metala i njihovih oksida.	Reakcije metala i njihovih spojeva	SŠ 2.
Jednadžbom kemijske reakcije prikazati dokaznu reakciju na aldehide.	Reakcije organskih spojeva s kisikom	SŠ 3.
Na temelju jednadžbe kemijske reakcije odrediti oksidacijsko i redukcijsko sredstvo. Objasniti proces elektrolize. Skicirati elektrolizni članak. Koristiti tablicu standardnih elektrodnih potencijala. Na temelju opažanja napisati jednadžbe polureakcija na elektrodama. Opisati nastanak korozije na metalu željezu.	Oksidacijsko-redukcijski procesi Elektroliza	SŠ 3.

* SŠ – srednja škola, OŠ – osnovna škola

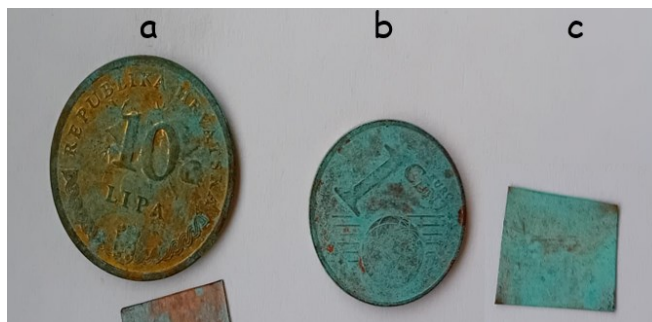
Tema ovog nastavnog sata može se obraditi i u drugom razredu kada se obrađuju svojstva bakra i njegovih oksida. Međutim, uvođenjem složenijih definicija korozije i redoks procesa u višim razredima (tablica M1) otvara se prostor za precizniju obradu patine, što može pridonijeti boljem razumijevanju tog svakodnevnog kemijskog procesa

9.2.7. Napomene nastavniku uz pripremu i izvođenje pokusa

Predloženi pokus iz radnog listića (vidi poglavlje 9.4.) preuzet je i malo dorađen prema pokusu opisanom u literaturnom izvoru.⁶⁶ Prilikom isprobavanja pokusa uočeni su sljedeći problemi na koje nastavnik može naići tijekom provedbe eksperimenta: izostanak vidljivosti mjehurića, vidljivosti patine na bakrenoj elektrodi te utjecaj različitih koncentracija soli na površinu novčića. Također, uočena su dodatna opažanja nakon provedbe elektrolize koja mogu učenike potaknuti na promišljanje.

Mjehurići koji nastaju u procesu elektrolize bitno su zapažanje za učenika, stoga je važno dobro odrediti broj kapi vodne otopine potrebne da se navlaži papirnati ručnik. Ako je papir premalo vlažan izostat će vidljivost mjehurića tijekom elektrolize. U suprotnom slučaju, ako je papir previše vlažan sloj patine koji nastaje neće se primiti. Broj kapi ovisi o debljini samog papira. Stoga je nužno pokus prije isprobati i prilagoditi dostupnom priboru i materijalima. Ako izostanu mjehurići, otopinu je moguće i naknadno dodati za vrijeme pokusa. Šum mjehurića koji nastaje dobro se čuje iako se mjehurići i ne vide, ali učenike treba upozoriti da budu tiho u tom trenutku da ne izostave opažanje.

Osim prevelike vlažnosti novčića, na vizualizaciju patine na bakrenoj elektrodi utječe koliko je čist uzorak bakra koji se koristi. U opisanom pokusu za anodu je odabran bakreni novčić kao primjer predmeta na kojem svakodnevno mogu uočiti patinu. Kako se ne bi uništavali novčići, najbolja zamjena je bakrena pločica i to veće debljine jer je time baterija udaljenija od papira i folije te ne zaklanja toliko pogled na mjehuriće. Ako se koristi novčić ili neki drugi predmet, treba prvo provjeriti udio bakra u novčiću. Prema provedenim pokusima, najbolje je pokus provoditi na kovanici 1 ili 2 centa, jer je kovanica izrađena od čelika presvučenog bakrom⁸⁶ što dovodi do najbolje vidljive promjene (Slika M2). Pokus je isproban i na kovanicama 5 i 10 lp, u kojima je udio bakra u smjesi oko 65 %. Produkt svejedno nastaje, ali nije toliko vizualno efektan i ne vidi se tijekom žarenja novčića lijepi prijelaz u crni bakrov(II) oksid.



Slika M2. Rezultati provedenog pokusa na kovanici od 10 lp (a), kovanici od 1 centa (b) i bakrenoj pločici (c)

Patina je smjesa različitih spojeva te se može dobiti uporabom različitih vodenih otopina soli. Korištene soli u pokusu uzete su kako bi se povezao pokus što više s prirodnim nastankom patine na bakru, no tijekom prilagođavanja pokusa isprobano je još nekoliko drugih vodenih otopina soli. Isprobana je vodena otopina natrijeva acetata množinske koncentracije $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, s kojom nastaje šumsko zelena patina, te vodene otopine natrijeva klorida i sulfata jednake množinske koncentracije kod kojih je došlo do nagrizanja površinskog sloja novčića. Moguće je da bi navedene otopine dale rezultate pri drugim koncentracijama. Stoga, trebalo bi pronaći prvu koncentraciju kako pri većoj koncentraciji ne bi došlo do uništenja površine novčića ili kod malih koncentracija do usporavanja procesa elektrolize zbog manjka iona. Upravo upotreba različitih koncentracija i otopina može biti tema nekog sličnog nastavnog sata ili istraživačkog rada na primjeru ovog pokusa.

Nakon provedene elektrolize s vremenom se ispod dijela papira gdje je bio novčić na aluminijskoj foliji stvara crno-crveni krug (Slika M3). Smjesa koja nastaje nije analizirana, ali pretpostavlja se da nastaju oksidi bakra i aluminijski oksid kao posljedica redukcije bakrovih(II) iona iz otopine, na dijelovima papira koji više nije toliko vlažan, i vezanja kisika iz zraka. Pri tome može doći i do oksidacije aluminijskih iona u aluminijski(III) oksid. U radnome listiću ovaj dio je izostavljen, no moguće je uklopiti i to u priču nastavnog sata i s učenicima raspraviti o kojim bi spojevima mogla biti riječ te zbog čega do opaženih promjena dolazi.



Slika M3. Produkti nastali na aluminijskoj foliji kroz neko vrijeme nakon provedene elektrolize.

9.3. PRIPREMA ZA NASTAVNI SAT

CILJEVI:

- Odrediti fizikalna i kemijska svojstva metala bakra i povezati ih s primjenom metala.
- Objasniti nastanak patine na bakru u prirodi i odrediti čimbenike koji utječu na to.
- Provesti učeničko samovrednovanje.

OBRAZOVNI ISHODI:

Tablica M2. Odgojno-obrazovni ishodi prema kurikulumu⁵⁴ uz predložen nastavni sat.

odgojno-obrazovni ishodi	razrada ishoda
KEM SŠ AB.4.7. Analizira kemijske promjene na primjerima reakcija u okolišu.	<ul style="list-style-type: none"> • Jednadžbama kemijske reakcije prikazuje nastanak patine u prirodi.
KEM SŠ B.4.19. Analizira kemijske promjene odabranih tvari.	<ul style="list-style-type: none"> • Analizira kemijsku reaktivnost metala bakara. • Analizira utjecaj atmosfere i zagrijavanja na metal bakar. • Uspoređuje nastanak patine na bakru s korozijom na željezu.
KEM SŠ AB.4.20. Povezuje svojstva odabranih tvari s njihovom primjenom.	<ul style="list-style-type: none"> • Povezuje svojstva bakra s reaktivnošću i uporabom.
KEM SŠ A.4.21. Kritički razmatra informacije o materijalima.	<ul style="list-style-type: none"> • Kritički razmatra informacije o bakru kao materijalu te procjenjuje njegovu važnost u svakodnevnom životu.
KEM SŠ D.4.22. Povezuje rezultate pokusa s konceptualnim spoznajama.	<ul style="list-style-type: none"> • Na temelju pokusa zaključuje o svojstvima bakra i određuje primjenu metala. • Na temelju pokusa određuje utjecaj atmosferskih uvjeta na nastanak patine na bakru. • Povezuje rezultate pokusa s nastankom patine u prirodi. • Na temelju pokusa objašnjava nastanak patine u prirodi.

* KEM – Kemija; SŠ – Srednja škola; A – makrokoncept kojem ishod pripada (A – Tvari, B – Promjene i procesi, C – Energija, D – Prirodnoznanstveni pristup); 4. – četvrti razred

Tablica M3. Tijek nastavnog sata prikazan u etapama s ciljevima etape i predviđenim vremenom trajanja, pojedinim aktivnostima nastavnika i učenika te sociološkim oblicima rada. F – frontalni oblik rada, I – individualni, G – grupni rad.

etapa	cilj etape	aktivnost nastavnika	aktivnost učenika	sociološki oblik rada
UVOD (30 min)	Prepoznati uzorak metala bakra i odrediti njegova fizikalna svojstva na temelju opažanja.	Daje upute učenicima o nastavnom satu u kojem će uz rješavanje zadataka vršiti samovrednovanje (tablica M4) S učenicima provjerava odgovore iz KORAKA 1.	Proučavaju dobiveni metal te provode pokus prema uputama u radnom listiću. Popunjavaju tablicu u KORAKU 1. Dodjeljuju bodove svojim odgovorima.	F, G, I
	Odrediti neka kemijska svojstva bakra ključna za razumijevanje drugog pokusa. Povezati svojstva metala s njegovom primjenom.	Obilazi učenike i prati njihov rad. S učenicima provjerava riješene zadatke.	Prema uputama u radnom listiću provode pokuse iz KORAKA 2 te bilježe opažanja u shemu. Rješavaju zadatke i pitanja u radnome listiću do ZADATKA 4. Dodjeljuju bodove svojim odgovorima. Rješavaju ZADATAK 4.	G, I
SREDIŠNJI DIO (45 min)	Prisjetiti se što su legure. Proučiti primjer iz svakodnevnog života u svrhu povezivanja s rezultatima pokusa.	S učenicima raspravlja o primjeni bakra, stvaranju legura (PPT-prezentacija (dodatak M4) i njihovom sastavu te nekim svojstvima (npr. boja brončanog kipa s priložene slike).	Odgovaraju na pitanja i sudjeluju u raspravi.	F, I
	Provesti prema uputama eksperiment. Povezati opažanja iz prvog pokusa na novom primjeru.	Prati rad učenika i usmjerava ih. S učenicima provjerava odgovore.	Pozorno čitaju upute za provedbu pokusa. U grupi izvode pokus. Samostalno rješavaju radni listić od KORAKA 3 do ZADATKA 6. Učenici boduju svoje odgovore.	G, I

Nastavak Tablica M3.

SREDIŠNJI DIO (45 min)	Ponoviti gradivo elektrokemije.	S učenicima provjerava odgovore.	Rješavaju ZADATKE 6–8 i PITANJE 5. Boduju svoje odgovore.	
	Prikazati nastanak patine jednadžbom kemijske reakcije. Odrediti kako sastav atmosfere utječe na nastanak patine te koji uvjeti pogoduju nastanku patine.	Potiče učenike da povežu produkt na novčiću sa slikom kipa (PPT-prezentacija (dodatak M4)). Uvodi pojam <i>patina</i> . Proziva jednog učenika na ploču da riješi redoks i napiše jednadžbu kemijske reakcije (JKR) nastajanja malahita. Na PPT-prezentaciji (dodatak M4) nastavnik prikazuje fotografije i pripadne JKR koje simbolički opisuju nastajanje ostalih spojeva koji grade patinu. S učenicima raspravlja o spojevima koje su oni dobili. Provjerava odgovore učenika. Prikazuje popunjen shematski prikaz na PPT-u.	Samostalno rješavaju ZADATKE 9, 10 i 11.1 te boduju vlastite odgovore. Sudjeluju u raspravi. Rješavaju ZADATAK 11.2 i 12. i KORAK 7. Boduju vlastite odgovore.	F, I
	Usporediti nastanak patine prirodnim putem i elektrokemijskim.	Usmeno provjerava odgovore učenika. S učenicima raspravlja o različitim načinima dobivanja patine.	Provode prema uputi KORAK 8. Rješavaju ZADATAK 13	G, F, I
ZAVRŠNI DIO (15 min)	Usporediti nastanak patine s korozijom. Objasniti što je patina.	Pomoću fotografija korozije željeza i patine na PPT-prezentaciji (dodatak M4) potiče učenike da razmisle o sličnostima i razlikama između ta dva procesa. Provjerava odgovore učenika	Sudjeluju aktivno u raspravi. Rješavaju ZADATKE 14 – 16 Boduju svoje odgovore.	F, I
	Analizirati svoje odgovore i učenje.	S učenicima komentira njihovo samovrednovanje.	Na temelju samovrednovanja razmatraju što im ide najslabije. Prema kriterijskoj tablici M5 vrednuju razumijevanje zadataka i točnost rješenja.	F, I

9.4. PRIJEDLOG RADNOG LISTIĆA ZA NASTAVNI SAT

POKUS: Nitko mi sličan nije

Pribor: stalak s dvije epruvete, drvena hvataljka, plamenik, pinceta, šibice

Kemikalije: vodena otopina glukoze, 10 %-tna vodena otopina bakrova(II) sulfata, 10 %-tna vodena otopina natrijeva hidroksida, _____ žica, _____ pločica

Mjere opreza: Opasnost od opekline, oprezno prilikom rada s plamenikom!

KORAK 1.1 Proučite uzorak metala koji ste dobili. U tablicu RL1 upišite o kojem je metalu riječ i navedite njegova fizikalna svojstva koja ste uočili ili znate iz svakodnevnog života.

Tablica RL1. Opažena fizikalna i kemijska svojstva metala.

METAL	BAKAR
<p>FIZIKALNA SVOJSTVA (dopunite nakon KORAKA 1 i ZADATKA 3)</p>	<p>crveno-smeđe boje metalni sjaj mekan dobro provodi toplinu dobar vodič struje može se izvlačiti u žice</p>
<p>KEMIJSKA SVOJSTVA (dopunite nakon KORAKA 2 i ZADATKA 3 i 16)</p>	<p>reagira s kisikom dajući crni talog reagira s kiselinom postoji u oksidacijskom stanju 0, +1 i +2 stajanjem na zraku presvlači se zelenom patinom</p>

KORAK 1.2 Pincetom prihvatite jedan kraj metalne žice. Na šuštećem plamenu užarite drugi kraj metalne žice. Nakon što se žica užari izvadi se iz plamena. Proučite užareni kraj žice i usporedite s dijelom žice koji nije bio u plamenu. Opipajte kraj metalne žice koji nije bio u plamenu. Na temelju opažanja nadopunite fizikalna svojstva u Tablici RL1.

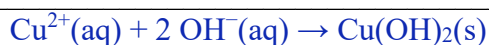
KORAK 2.1 U jednu epruvetu dodajte **20 kapi** vodene otopine bakrova(II) sulfata. Potom kap po kap dodajte **20 kapi** vodene otopine natrijeva hidroksida uz potresanje epruvete. Epruvetu oprezno zagrijavajte jednu do dvije minute, do konačne promjene boje. Epruvetu vratite na stalak. Na temelju opažanja dopunite pravokutnike **M, A, B, C** u shemi RL1 (dodatak) na način

da u pravokutnik upišete kemijsku formulu reaktanata ili produkata u opisanim promjenama s pripadajućim agregacijskim stanjem, a kružić obojite u boju te tvari.

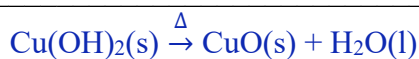
KORAK 2.2 U drugu epruvetu dodajte **20 kapi** vodene otopine natrijeva hidroksida i **20 kapi** vodene otopine glukoze te dodajte **3 kapi** vodene otopine bakrova(II) sulfata. Smjesu lagano zagrijavajte do prve promjene boje. Na temelju opažanja izvedite zaključak i dopunite pravokutnik **D** u shemi RL1 prema uputama u KORAKU 2.1.

ZADATAK 1 Na temelju opažanja iz KORAKA 2 napišite jednadžbe kemijskih reakcija koje prikazuju nastajanje produkata **B** i **C** (shema RL1).

B



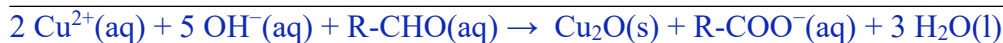
C



PITANJE 1 U kojem oksidacijskom stanju se nalaze atomi metala u spojevima označenim slovima **B** i **C**? _____

+2

ZADATAK 2 Produkt označen slovom **D** iz sheme RL1 nastaje reakcijom kojom se dokazuje prisutnost aldehidne skupine u molekulama šećera. Napišite jednadžbu kemijske reakcije koja prikazuje opisanu test-reakciju.



PITANJE 2.1 Kojoj vrsti kemijskih reakcija pripada reakcija opisana u ZADATKU 2?

Redoks reakciji

PITANJE 2.2 Koja tvar u kemijskoj reakciji opisanoj u ZADATKU 2 je oksidans, a koja reducens?

Oksidans je bakrov(II) kation, a reducens je molekula glukoze (aldoze).

ZADATAK 3 Na temelju svih opažanja i zaključaka nadopunite tablicu RL1.

ZADATAK 4 Metal koji ste u pokusima proučavali svrstava se u tehnički važne metale. Na temelju svih opažanja i svakodnevnog iskustva uporabnih predmeta navedite barem 3 primjene tog metala.

Izrada električnih kablova, cijevi za centralno grijanje, žljebovi i krovovi, izrada ukrasa, posuda...

POKUS: Sloj prošlosti u sadašnjosti

Pribor: rukavice, čelična žica za ribanje posuđa, alkalna četvrtasta baterija 9 V, 2 papirnata ručnika, staklena čaša od 100 mL, plamenik, pinceta, šibice, škare

Kemikalije: 2 kovanice od 1 ili 2 centa, 2 komada aluminijske folije ($5 \times 3 \text{ cm}^2$), vodena otopina natrijeva hidrogenkarbonata, $c(\text{NaHCO}_3) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, vodena otopina natrijeva sulfita, $c(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, vodovodna voda

Mjere opreza: Koristiti zaštitne naočale i rukavice (rukavice ne koristiti tijekom rada s plamenikom). Oprez s otvorenim plamenom. Mogućnost nastanka opekline prihvaćanjem užarenih predmeta.

KORAK 3 Novčiće očistite pomoću čelične žice do metalnog sjaja. Novčić uhvatite pincetom te uronite u šušteći plamen. Zagrijavajte novčić sve dok se ne užari do narančasto-crvene boje. Novčić potom uklonite iz plamena držeći ga pincetom na zraku da se malo ohladi. Nakon pola minute uronite novčić u čašu s vodom. Novčić potom izvadite i obrišite papirom. Ponovite postupak s još jednim novčićem. Zabilježite sva opažanja u tablici RL2.

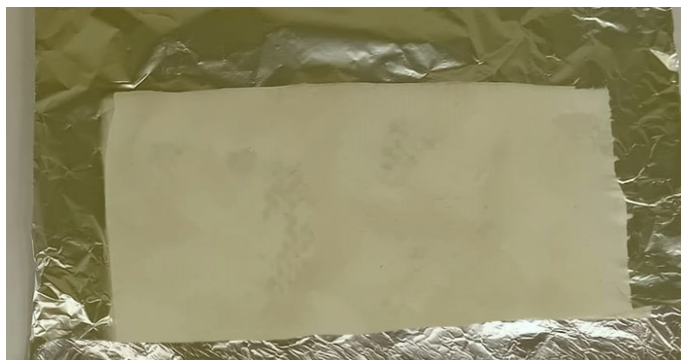
Tablica RL2. Opažanja prije zagrijavanja novčića, nakon žarenja novčića i nakon uranjanja užarenog novčića u vodu.

	Opazanje	kemijska formula	
na početku	crveno-smeđi novčić, metalni sjaj	Cu	<input type="checkbox"/>
nakon žarenja	vađenjem novčića iz plamena novčić jako brzo mijenja boju u crnu	CuO	<input type="checkbox"/>
nakon uranjanja u vodu	uranjanjem u vodu djelomično se skida crni sloj a zaostaje crveni sloj koji s vremenom tamni	Cu ₂ O	<input type="checkbox"/>

ZADATAK 5 Na temelju opažanja iz KORAKA 1, 2 i 3 odredite koja elementarna tvar je sastavni dio novčića.

Bakar

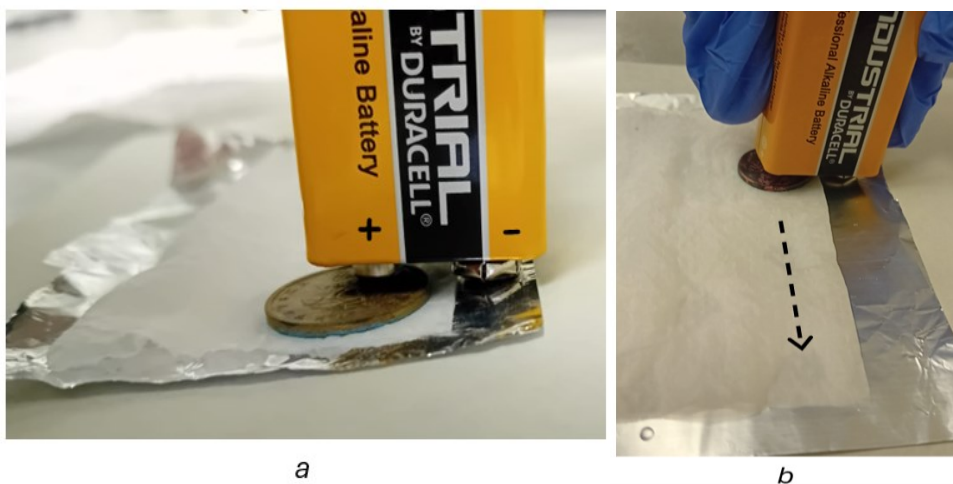
KORAK 4 Izrežite komad aluminijske folije veličine 5x3 cm² te na nju postavite papirnati ručnik kao što je prikazano na slici RL1. Cijeli papirnati ručnik prethodno navlažite s 5–6 kapi vodene otopine natrijeva hidrogenkarbonata.



Slika RL1. Otopinom soli navlaženi papirnati ručnik na aluminijskoj foliji.

KORAK 5 Na navlaženi papir blizu ruba papira položite jedan novčić. Novčić **ne smiju** dodirivati aluminijsku foliju.

KORAK 6 Provedite proces elektrolize na način da postavite bateriju prema prikazu na slici RL 2.a. Tijekom reakcije u trajanju od četiri minute pažljivo slušajte i promatrajte što se događa. Svakih pola minute pomaknite novčić uz rub papira i ponovite postupak (slika RL2.b). Nakon četiri minute okrenite novčić te ga ostavite da se osuši. **Zabilježite opažanja** u tablicu RL3.



Slika RL2. a) Prikaz postavljenog pokusa. Pozitivan pol (+) dodiruje novčić, a negativan (-) aluminijsku foliju. b) Predloženi smjer pomicanja novčića.

KORAK 7. Postupak opisan u KORACIMA 4–6 ponovite na jednak način koristeći drugi novčić i vodenu otopinu natrijeva sulfita. **Zabilježite opažanja** u tablicu RL3.

Tablica RL3. Opažanja tijekom i nakon provedbe pokusa.

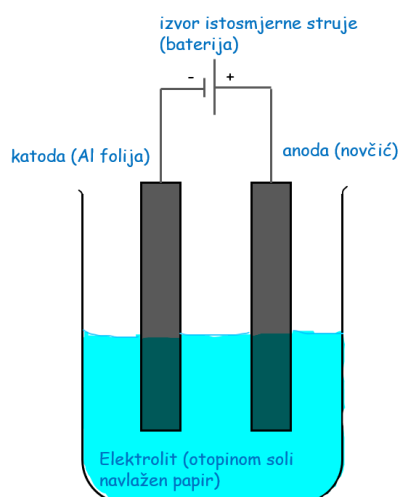
otopina kojom je navlažen papir	tijekom procesa	nakon procesa
$\text{NaHCO}_3(\text{aq})$	Čuje se šum, oko bakrenog novčića izlaze mjehurići. Na papiru ispod novčića zaostaje plavo obojenje.	Strana novčića koja je dodirivala papir je s vremenom dobila svijetloplavi sloj.
$\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{aq})$	Čuje se šum, oko bakrenog novčića izlaze mjehurići. Na papiru ispod novčića zaostaje prvo žuto-narančasto obojenje koje ubrzo poplavi stajanjem.	Strana novčića koja je dodirivala papir je s vremenom dobila žuti sloj, a ne mjestima tamnozelen.

ZADATAK 6.1 Pomoću opažanja iz KORAKA 6 i 7 prisjetite se i napišite u jednoj rečenici što je elektroliza.

Elektroliza je proces u kojem se pri prolazu struje kroz otopinu elektrolita na elektrodama

odvijaju reakcije oksidacije i redukcije.

ZADATAK 6.2 Skicirajte jedan elektrolizni članak i imenujte sve dijelove.



ZADATAK 7 Na temelju opažanja iz KORAKA 2, 6 i 7 i tablice standardnih elektrodnih potencijala (tablica RL4) na skici u ZADATKU 6.2 pored označenog dijela elektroliznog članka pridružite njemu odgovarajući pojam: **baterija, aluminijska folija, novčić, otopinom soli navlažen papir.**

ZADATAK 8 Na temelju opažanja iz KORAKA 6 i tablice standardnih elektrodnih potencijala (tablica RL 4) napišite jednadžbe polureakcija na elektrodama.

Redukcija (K): $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$

Oksidacija (A): $\text{Cu}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$

Oksidacija (A): $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow 2\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$

PITANJE 5 Zašto aluminijska folija i novčić ne smiju doći u kontakt?

Dodirom elektroda nastaje kratki spoj.

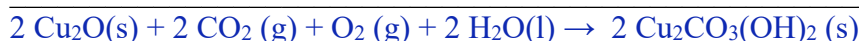
ZADATAK 9 Patina dolazi od talijanske riječi *patine* što označava plitki sloj naslaga na površini. Proces nastanka patine na bakru odvija se u prirodi, pod utjecajem atmosfere, spontano i sporo, za razliku od elektrolizom potpomognutog procesa u našem pokusu. Na temelju opažanja iz pokusa predložite koje tvari prisutne u atmosferi omogućuju prirodni nastanak patina ako su u njihovom sastavu prisutni bakrovi(II) kationi. Obrazložite odgovor.

Kisik da omogući oksidaciju bakra, voda kao otapalo.

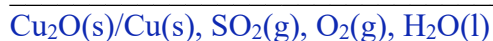
ZADATAK 10 Sloj patine koja nastaje u KORAKU 6 poznat je pod nazivom **malahit**. **Malahit** je spoj u čijem je sastavu maseni udio bakra 57,48 %, karbonata 27,14 %, a ostatak čini hidroksidni anion. Ako znate da je relativna molekulska masa malahita jednaka 221,13 odredite molekulsku formulu spoja.

$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$

ZADATAK 11.1 Malahit u prirodi nastaje reakcijom bakrenog oksida crvene boje s kisikom i vlagom iz zraka, u prisutnosti najzastupljenijeg ugljikova oksida. Prikažite jednadžbom kemijske reakcije nastajanje **malahita**. Jednadžbu kemijske reakcije izjednačite ion-naboj metodom. Označite agregacijska stanja tvari.



ZADATAK 11.2 Zeleni produkt koji nastaje na površini novčića u KORAKU 7 odgovara smjesi dvaju spojeva **brokantita**, $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$, i **antlerita**, $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$. Na temelju opažanja iz KORAKA 7 i zaključaka iz ZADATKA 11.1. napišite molekulske formule reaktanata koji su potrebni da u prirodi dođe do nastanka **brokantita i antlerita**.



ZADATAK 12 Promotrite na prezentaciji fotografije različitih spojeva koji su sastavni dio patine. Za koji spoj očekujete da prevladava u sastavu patine na bakrenim skulpturama u Dalmaciji?



KORAK 7 Nadopunite Shemu RL1 upisivanjem molekulske formule reaktanata koji nedostaju na strelicama **E**, **F**, **G** i **H** te napišite molekulsku formulu produkta u pravokutnicima **I** i **J** s pripadajućim agregacijskim stanjem. Kružiće obojite odgovarajućom bojom produkta.

KORAK 8 Papirnatim ručnikom prebrišite stranu novčića s patinom. Zabilježite opažanja.

Sloj patine s novčića se lako skida i zaostaje na papiru.

ZADATAK 13 Nešto mlađi od kipa sv. Jurja ispred zgrade HNK u Zagrebu je jedan od najpoznatijih spomenika na svijetu, kip slobode. Simbol je slobode i prijateljstva, a u Ameriku je dospio 1886. godine kao poklon Francuske SAD-u. Kip je isprva bio karakteristične boje bakra, od kojeg je izrađen. Tijekom godina prolazio je mnoge vizualne promjene prikazane na slici RL3. Na temelju svih opažanja objasnite sličnosti i razlike u prirodnom nastanku patine i nastanku patine na novčićima elektrolizom?



Slika RL3. Prirodni proces nastanka patine.

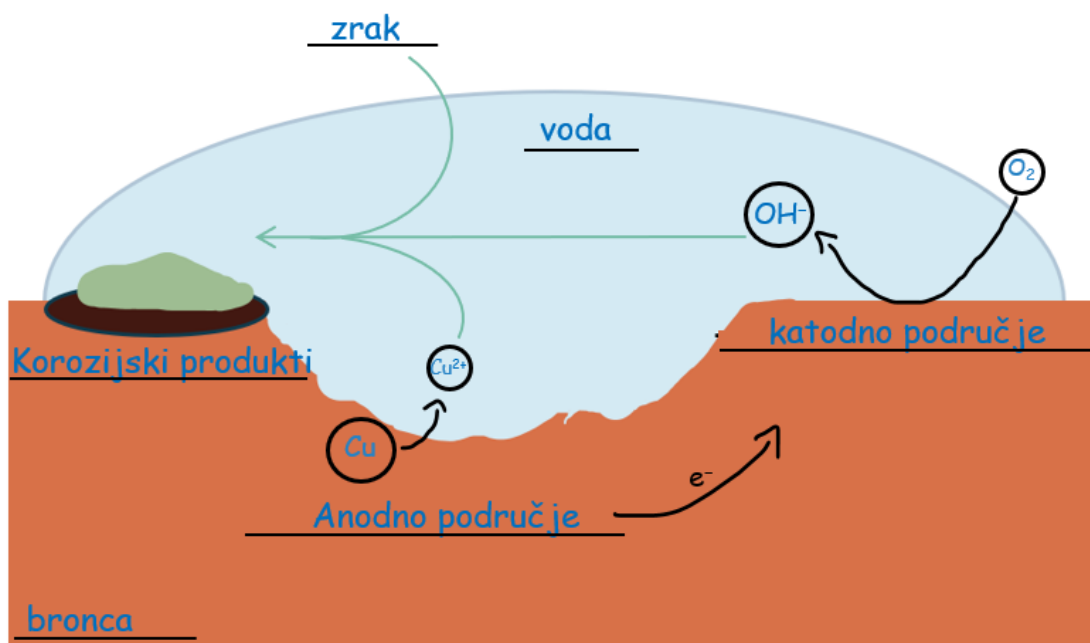
Prirodni nastanak patine traje puno dulje od nastanka patine elektrolizom gdje dovođenjem

energije u sustav se proces oksidacije bakra znatno ubrza. Procesom elektrolize

nastaje manje spojeva, nego u 'atmosferskom okruženju', a brzo stvaranja patine ne pogoduje

trajnom povezivanju patine i površine bakra.

ZADATAK 14 Proučite shematski prikaz korozijskog procesa na bronci (slika RL4). Na odgovarajuće crte na shemi upišite sljedeće pojmove: **anodno područje**, **katodno područje**, **bronca**, **korozijski produkti**, **zrak**, **voda**. U kružiće upišite odgovarajuće reaktante i produkte polureakcija koje se odvijaju na katodi i anodi u prirodnom procesu nastanka patine.



Slika RL4. Shematski prikaz korozijskog procesa na bronci.

ZADATAK 15 Na temelju opažanja i zaključaka provedenog pokusa opišite svojim riječima što je patina.



Patina je produkt korozije karakteristične za metal bakar. To je smjesa spojeva koja nastaje reakcijom bakra sa spojevima iz atmosfere u vlažim uvjetima.

ZADATAK 16 Na temelju svih opažanja dopunite kemijska svojstva u tablici RL1 u KORAKU 1.

9.5. ZAKLJUČAK

U ovom dijelu diplomskog rada predstavljen je 90–minutni nastavni sat temeljen na strategiji učenja otkrivanjem, u kojem učenici četvrtog razreda gimnazije aktivnim sudjelovanjem, samostalnim izvođenjem pokusa i donošenjem zaključaka, određuju svojstva bakra i proučavaju proces nastanka patine na bakru, tj. koroziju bakra. Patina je pojam koji učenici mogu pronaći u udžbenicima i uočiti u svojoj okolini, ali značenje pojma patine i njezin nastanak u nastavi *Kemije* uglavnom ostaje na razini prepoznavanja. Stoga, u ovom radu predložen je zanimljiv pokus kojim se, uz mali broj lako dostupnih kemikalija i pribora, u vrlo kratkom vremenu, dobivaju vidljivi rezultati te se pruža prilika za objašnjenje dugotrajnog procesa stvaranja patine u prirodi. Pokus pokriva veliki dio sadržaja iz kemije, koji je u predloženom radnom listiću obrađen samo jednim dijelom. Po potrebi, pokus se može prilagoditi i drugim nastavnim sadržajima u nižim razredima te može pomoći u postizanju različitih odgojno-obrazovnih ishoda. U predloženom nastavnom satu uvrštene su sve tri razine poučavanja: makroskopska, čestična i simbolička. Na makroskopskoj razini učenici usvajaju koncept nastanka patine na temelju opažanja tijekom pokusa, na čestičnoj razini slikovito je prikazan proces korozije bakra, dok su kemijske promjene opisane simboličkim zapisom. U sklopu nastavnog sata predloženo je i samovrednovanje učenika. Kako predloženi pokusi i zadaci u radnom listiću zahtijevaju poznavanje različitih dijelova kemije i povezivanje starog i novog gradiva, ovakav sat uz samovrednovanje može biti dobar pokazatelj maturantima koliko uspješno vladaju određenim područjima kemije, kako unaprijediti svoje učenje, ali i nastavniku koliko su uspješno ostvareni odgojno-obrazovni ishodi.

9.6. LITERATURNI IZVORI

54. https://skolazazivot.hr/wp-content/uploads/2020/07/KEM_kurikulum.pdf (datum pristupa 10. srpnja 2024.)
55. N. Raos, *Kem. Ind.* **61** (2012) 281–288.
56. M. Sikirica, *Metodika nastave kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 2003.
57. N. Judaš, *Pokus kao temelj(izvor) nastavnog sata*, Stručni skup za nastavnike prirodoslovnih predmeta iz strukovnih škola, Zagreb, 2013.
58. https://www.profil-klett.hr/sites/default/files/files-upload/vrednovanje_isjecak.pdf (datum pristupa 7. listopada 2024.)
59. https://www.profil-klett.hr/sites/default/files/files-upload/vrednovanje_ucenika_u_nastavnom_procesu.pdf (datum pristupa 7. listopada 2024.)
60. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019_09_82_1709.html (datum pristupa 10. listopada 2024.)
61. tehnički materijali. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2013.–2024. (datum pristupa 14.10.2024.)
<https://www.enciklopedija.hr/clanak/tehnicki-materijali>
62. <https://licegrada.hr/kipovi-svetog-jurja-smjesteni-su-na-dvije-povijesne-zagrebacke-lokacije/> (datum pristupa 18. listopada 2024.)
63. <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Patina&oldid=1235935361> (datum pristupa 10. listopada 2024.)
64. A. A. Schütte, *Patina - layering a history-of-use on digital objects*, Massachusetts Institute of Technology, 1998.
65. D. Šatović, *Metalni materijali u kiparstvu*, Sveučilište u Zagrebu, Akademija likovnih znanosti i umjetnosti, 2020.
66. T. S. Kuntzleman, D. M. Cullen, S. Milam, D. Ragan, *J. Chem. Educ.* **97** (2020) 2244–2248.
67. <https://www.worldcoppersmith.com/articles/copper-patina-information/> (datum pristupa 8. rujna 2024.)
68. T. Banović, K. Holenda, S. Lacić, E. Kovač-Andrić, N. Štiglić, *KEMIJA 7, udžbenik kemije za sedmi razred osnovne škole*, Profil Klett, Zagreb, 2020.

69. I. Marić Zerdun, S. Lukić, *KEMIJA 7 - udžbenik za pomoć u učenju kemije u sedmom razredu osnovne škole*, Školska knjiga, Zagreb, 2024.
70. M. Mamić, D. Mrvoš-Sermek, V. Peradinović, N. Ribarić, *Kemija 7, udžbenik iz kemije za sedmi razred osnovne škole*, Alfa, Zagreb, 2019.
71. M. Mamić, D. Mrvoš-Sermek, V. Peradinović, N. Ribarić, *Kemija 8, udžbenik iz kemije za osmi razred osnovne škole*, Alfa, Zagreb, 2020.
72. R. Vladušić, S. Šimičić, M. Pernar, *KEMIJA 8, udžbenik kemije za osmi razred osnovne škole*, Profil Klett, Zagreb, 2020.
73. S. Lukić, I. Marić Zerdun, M. Varga, D. Maričević, S. Krmpotić-Gržančić, *KEMIJA 8 - udžbenik kemije s dodatnim digitalnim sadržajima u osmom razredu osnovne škole*, Školska knjiga, Zagreb, 2020.
74. Z. Popović, Lj. Kovačević, *KEMIJA 1 - udžbenik iz kemije za prvi razred gimnazije*, Alfa, Zagreb, 2022.
75. M. Luetić, V. Petrović Peroković, T. Preočanin, S. Rupčić Petelinc, D. Turčinović, *Kemija 1, udžbenik kemije u prvom razredu gimnazije*, Školska knjiga, Zagreb, 2020.
76. M. Barić Tominac, A. Habuš, S. Liber, R. Vladušić, *Kemija 1, udžbenik kemije za prvi razred gimnazije*, Profil Klett, Zagreb, 2019.
77. A. Habuš, M. Barić Tominac, S. Liber, D. Bajić, *KEMIJA 2, udžbenik za drugi razred gimnazije*, Profil Klett, Zagreb, 2020.
78. T. Begović, M. Luetić, V. Petrović Peroković, R. Ruić Funčić, S. Rupčić Petelinc, L. Šarić, D. Turčinović, *Kemija 2, udžbenik kemije u drugom razredu gimnazije*, Školska knjiga, Zagreb, 2020.
79. Z. Popović, Lj. Kovačević, *KEMIJA 2: udžbenik iz kemije za drugi razred gimnazije*, Alfa, Zagreb, 2020.
80. T. Begović, M. Luetić, F. Novosel, V. Petrović Peroković, S. Rupčić Petelinc, *KEMIJA 3 - udžbenik kemije s dodatnim digitalnim sadržajima u trećem razredu gimnazije*, Školska knjiga, Zagreb, 2020.
81. Z. Popović, Lj. Kovačević, N. Ribarić, *KEMIJA 3: udžbenik iz kemije za treći razred gimnazije*, Alfa, Zagreb, 2020.
82. A. Habuš, M. Barić Tominac, A. Dragobratović, S. Liber, A. Kučak, D. Bajić, *KEMIJA 4, udžbenik kemije za četvrti razred gimnazije*, Profil Klett, Zagreb, 2021.

83. T. Begović, M. Luetić, F. Novosel, V. Petrović Peroković, S. Rupčić Petelinc, *Kemija 4, udžbenik kemije u četvrtom razredu gimnazije*, Školska knjiga, Zagreb, 2021.
84. Z. Popović, Lj. Kovačević, I. Futivić, *KEMIJA 4: udžbenik iz kemije za četvrti razred gimnazije*, Alfa, Zagreb, 2021.
85. A. Habuš, M. Barić Tominac, S. Liber, D. Bajić, *KEMIJA 3, udžbenik kemije za treći razred gimnazije*, Profil Klett, Zagreb, 2020.
86. <https://www.ecb.europa.eu/euro/coins/common/html/index.hr.html> (datum pristupa 14. rujna 2024.)
87. <https://www.periodni.com/hr/cu.html> (datum pristupa 18. listopada 2024.)

9.7. DODATAK

Tablica M4. Kriterijska tablica za provedbu učeničkog samovrednovanja tijekom rješavanja predloženog radnog listića (poglavlje 9.4.).

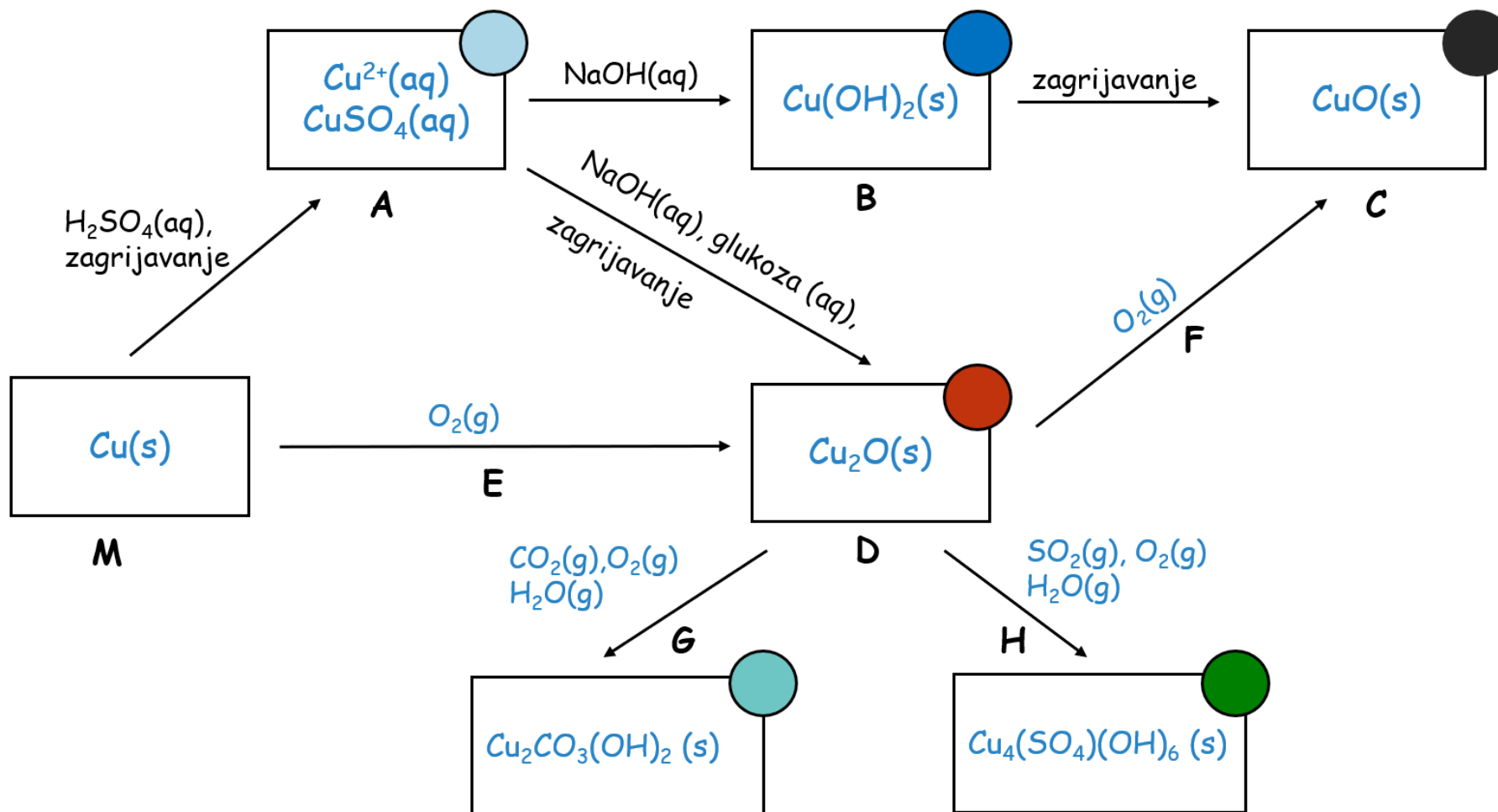
oznaka	Opis
2 (točno)	<p>Odgovor je u potpunosti točan.</p> <p>Odgovor je smislen i sadrži sve ključne riječi.</p> <p>Zabilježena su sva opažanja.</p> <p>Jednadžba kemijske reakcije je ispravno napisana, izjednačena i reaktantima i produktima su pridružena odgovarajuća agregacijska stanja.</p> <p>Shematski prikaz je u cijelosti popunjen prema uputama u zadacima te točan.</p> <p>Skica jasno i vjerno prikazuje stvarni prikaz i točno su označeni svi dijelovi.</p>
1 (djelomično točno)	<p>Odgovor je djelomično točan.</p> <p>Odgovor je smislen, ali ne sadrži sve ključne riječi.</p> <p>Zabilježeno je više od pola opažanja.</p> <p>Jednadžba kemijske reakcije je ispravno napisana, izjednačena, ali reaktantima i produktima nisu pridružena odgovarajuća agregacijska stanja.</p> <p>Shematski prikaz nije u cijelosti popunjen prema uputama u zadacima, popunjeno je točno. / Shematski prikaz je u cijelosti popunjen prema uputama u zadacima ali je djelomično točan.</p> <p>Skica je jasna i vjerno prikazuje stvarni prikaz, ali su dijelovi djelomično točno označeni.</p>
0 (netočno)	<p>Odgovor je u potpunosti netočan.</p> <p>Odgovor nije smislen i ne sadrži ključne riječi.</p> <p>Zabilježeno je manje od pola opažanja.</p> <p>Jednadžba kemijske reakcije nije ispravno napisana, izjednačena i reaktantima i produktima nisu pridružena odgovarajuća agregacijska stanja.</p> <p>Shematski prikaz nije u cijelosti popunjen prema uputama u zadacima, popunjeno je netočno. / Shematski prikaz je u cijelosti ili djelomično popunjen prema uputama u zadacima, ali je netočan.</p> <p>Skica je nejasna i ne prikazuje vjerno stvarni prikaz. / Na skici je manje od pola točno označenih dijelova.</p>

Tablica M5. Kriterijska tablica za učeničku samoprocjenu razumijevanja zadatka i refleksije uz predloženi radni listić (poglavlje 9.4.).

Stavit znak **X** u kvadratić pored tvrdnje koja vrijedi za tvoje razumijevanje zadataka i točnost rješenja.

kriterij	razumijevanje uputa		refleksija na rješenja	
<i>Potpuno postignuto</i>	jasno razumijem sve upute		razumijem zašto su točna ili netočna	
<i>Djelomično postignuto</i>	neke upute su mi nejasne		djelomično razumijem zašto su točna ili netočna	
<i>Nije postignuto</i>	većina uputa mi je nejasna		ne razumijem zašto su točna ili netočna	

Shema RL1. Opažanja i zaključci tijekom pokusa i uz Radni listić.



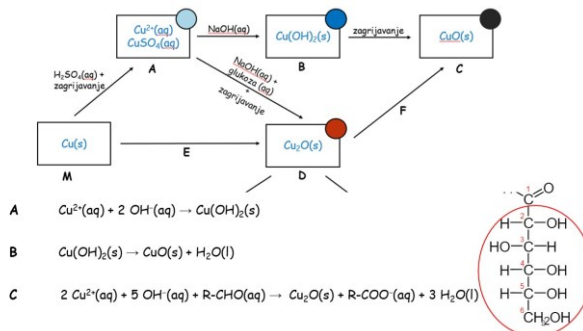
Tablica RL4. Standardni elektrodni potencijali nekih elektroda u vodenim otopinama pri 25 °C.^{85,87}

elektroda	elektrodna reakcija	E° / V
K^+ / K	$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{K}(\text{s})$	- 2,93
$\text{Ca}^{2+} / \text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ca}(\text{s})$	- 2,87
Na^+ / Na	$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$	- 2,71
$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{s})$	- 2,37
$\text{Al}^{3+} / \text{Al}$	$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	- 1,66
$\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2, \text{OH}^- / \text{Pt}$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	- 0,83
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	- 0,76
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	- 0,44
$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	- 0,25
$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Sn}(\text{s})$	- 0,14
$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$	- 0,13
$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}$	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	0,04
$\text{H}^+ / \text{H}_2 / \text{Pt}$	$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0,00
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+(\text{aq})$	0,15
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_2\text{O}$	$2 \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq})$	0,20
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	0,34
Cu^+ / Cu	$\text{Cu}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	0,52
I^- / I_2	$\text{I}_2(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq})$	0,62
Ag^+ / Ag	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	0,80
$\text{Br}^- / \text{Br}_2 / \text{Pt}$	$\text{Br}_2(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Br}^-(\text{aq})$	1,08
$\text{Cl}^- / \text{Cl}_2 / \text{Pt}$	$\text{Cl}_2(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$	1,36

Dodatak M4. PowerPoint prezentacija priložena uz predloženi nastavni sat.

element	BAKAR
FIZIKALNA SVOJSTVA	crveno-smeđe boje
	metalni sjaj
	mekan
	dobro provodi toplinu
KEMIJSKA SVOJSTVA	može se izvlačiti u žice
	reagira s kisikom dajući crni talog

DUKILNOST - sposobnost rastezanja materijala



element	BAKAR
FIZIKALNA SVOJSTVA	crveno-smeđe boje
	metalni sjaj
	mekan
	dobro provodi toplinu
KEMIJSKA SVOJSTVA	može se izvlačiti u žice
	doban vodič struje
KEMIJSKA SVOJSTVA	reagira s kisikom dajući crni talog
	reagira s kiselinom
	postoji u oksidacijskom stanju 0, +1 i +2

Jedan od najslavnijih kršćanskih mučenika je sveti Juraj. Na spomen tog sveca austrijski kipar Fernkorn izrađuje 1853. godine kip svetog Jurja koji mačem ubija zmaja tj. zlo. Kip izgrađen od bronce nalazi se na kamenom postelju, a smješten je na poznatom zagrebačkom trgu.



Što je to bronca?

Zašto je brončani kip zelen?

Što je to bronca?

legure - čvrste otopine od najmanje dvije komponente od kojih je jedna metal



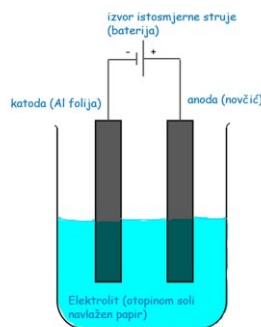
legure ili slitine
čelik
bronca
mjed
bijelo zlato

Zašto je brončani kip zelen?

opažanje	kemijska formula
na početku	Crveno-smeđi novčić, metalni sjaj
nakon žarenja	Vađenjem novčića iz plamena novčić jako brzo mijenja boju u crnu.
nakon uranjanja u vodu	Uranjanjem u vodu djelomično se skida crni sloj a zaostaje crveni sloj koji s vremenom tamni.



Otopina soli kojom je navlažen papir	opažanja tijekom procesa	opažanja nakon procesa
$NaHCO_3(aq)$	Čuje se šum, oko bakrenog novčića izlaze mjehurići. Na papiru ispod novčića zaostaje plavo obojenje.	Strana novčića koja je dodirivala papir je s vremenom dobila svijetloplavi sloj.
$Na_2SO_3(aq)$	Čuje se šum, oko bakrenog novčića izlaze mjehurići. Na papiru ispod novčića zaostaje prvo žuto-narančasto obojenje koje ubrzo poplavi stajanjem.	Strana novčića koja je dodirivala papir je s vremenom dobila žuti sloj, a ne mjestima tamnozelen.



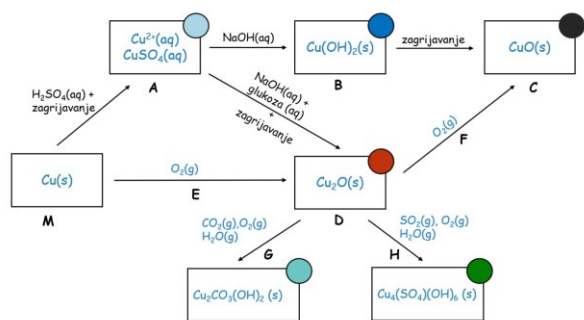
Elektroliza - Proces u kojem se pri prolazu struje kroz otopinu elektrolita na elektrodama odvijaju reakcije oksidacije i redukcije.

Neki od najčešćih spojeva u sastavu patine...



- $4 Cu_2O(s) + 2 SO_2(g) + 3 O_2(g) + 6 H_2O(l) \rightarrow 2 Cu_4(SO_4)(OH)_6(s)$ (brokantit)
- $6 Cu_2O(s) + 4 SO_2(g) + 5 O_2(g) + 8 H_2O(l) \rightarrow 4 Cu_3(SO_4)(OH)_4(s)$ (antlerit)
- $2 Cu_2O(s) + 2 Cl^{-}(aq) + O_2(g) + 4 H_2O(l) \rightarrow 2 Cu_2(OH)_2Cl(s) + 2 OH^{-}(aq)$ (atakamit)
- $2 Cu_2O(s) + 2 CO_2(g) + O_2(g) + 2 H_2O(l) \rightarrow 2 Cu_2CO_3(OH)_2(s)$ (malahit)
- $6 Cu_2O(s) + 8 CO_2(g) + 3 O_2(g) + 4 H_2O(l) \rightarrow 4 Cu_3(CO_3)_2(OH)_2(s)$ (azurit)

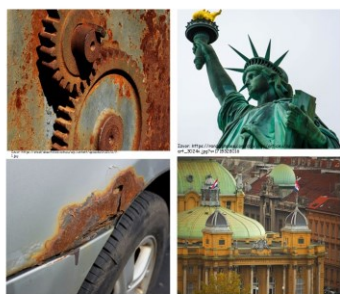
Nastavak Dodatak M4. PowerPoint prezentacija priložena uz predloženi nastavni sat.



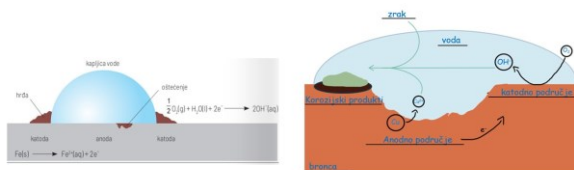
10 minuta



12



patina = korozija?



Korozija - (lat. Corodere = nagrizati) je proces nenamjernog trošenja materijala kemijskim, mehaničkim i biološkim djelovanjem okoliša.

PATINA - produkt korozije karakteristične za metal bakar. Smjesa spajeva nastalih reakcijom bakra sa spojevima iz atmosfere u prisutnosti vlage.

13

14

element	BAKAR
	crveno-smeđe boje
	metalni sjaj
FIZIKALNA SVOJSTVA	mekan
	dobro provodi toplinu
	dobar vodič struje
	može se izvlačiti u žice
	reagira s kisikom dajući crni talog
	reagira s kiselinom
KEMIJSKA SVOJSTVA	postoji u oksidacijskom stanju 0, +1 i +2
	stajanjem na zraku presvlači se zelenom patinom

15

§ 10. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Mateja Škaro

Datum rođenja: 4. listopada 2000.

Mjesto rođenja: Zagreb

Obrazovanje

2007. – 2015. Osnovna škola Gradec, Gradec

2015. – 2019. Prirodoslovna škola Vladimira Preloga, Zagreb

2019. – 2020. Sveučilišni prijediplomski studij Kemija; Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

2020. – 2024. Sveučilišni integrirani prijediplomski i diplomski studij Biologija i kemija, smjer nastavnički; Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

Nagrade i priznanja

2019. 2. mjesto na državnom natjecanju iz kemije

2024. Dekanova nagrada za izuzetan uspjeh u studiju

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2023.-2024. volonterski projekt SSHKD „Znanstvene čarolije“, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

2023.-2024. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka (Dan i noć na PMF-u)