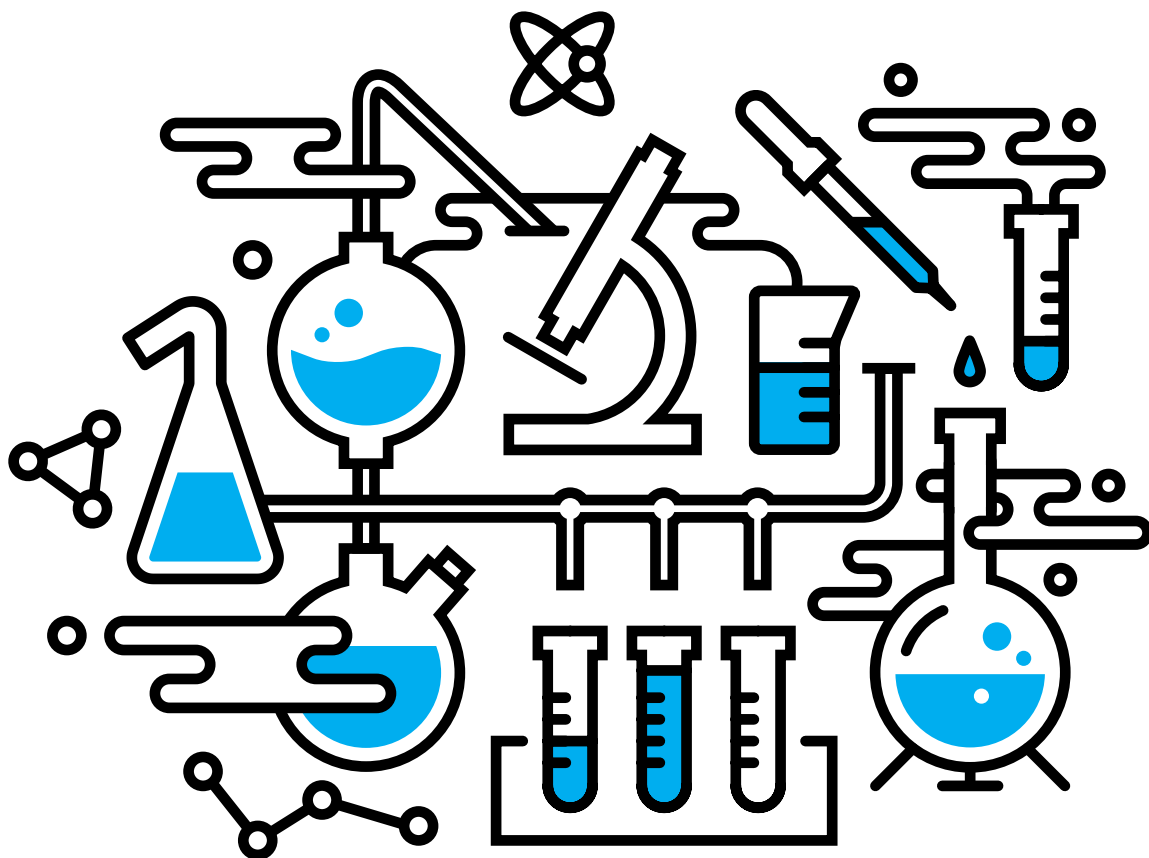


Dr Saša Zeljković
Dr Jelena Penavin Škundrić

ODABRANA POGLAVLJA
**NEORGANSKE
HEMIJE**



PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
UNIVERZITET U BANJOJ LUCI

Dr Saša Zeljković
Dr Jelena Penavin Škundrić

ODABRANA POGLAVLJA
**NEORGANSKE
HEMIJE**

Banja Luka, 2015.

IMPRESUM

Autori
Dr Saša Zeljković
Dr Jelena Penavin Škundrić

Recenzenti
Prof. dr Miladin Gligorić
Tehnološki fakultet u Zvorniku, Univerzitet u Istočnom Sarajevu
Doc. dr Zora Levi
Tehnološki fakultet, Univerzitet u Banjoj Luci

Lektor
Dunja Ilić, prof.

Dizajn
Bunker
www.madeinbunker.com

Izdavač
Univerzitet u Banjoj Luci
Prirodno-matematički fakultet

Štampa
Atlantik bb

Tiraž
200 primjeraka

ISBN 978-99955-21-42-4

PREDGOVOR

Ovaj udžbenik pod nazivom „Odabrana poglavlja neorganske hemije“ je prvenstveno namijenjen studentima hemije Univerziteta u Banjoj Luci i treba da olakša usvajanje nastavnog sadržaja istoimenog Predmeta. Izloženo gradivo je u vezi sa prelaznim elementima i njihovim hemizmom. Treba naglasiti da raspored i nivo gradiva u ovoj knjizi zahtijevaju predznanje iz oblasti opšte i neorganske hemije. Prelazni elementi su opisani u vidu trijada d-bloka, uz napomenu da su: lantanoidima, aktinoidima i transaktinidima, posvećena odvojena poglavlja. Takođe, odvojeno je predstavljeno gradivo osnova nuklearne hemije.

Svjesni smo mogućih grešaka ovog prvog izdanja i zato ćemo sa zadovoljstvom prihvatiti sve sugestije usmjerene ka poboljšanju kvaliteta ovog udžbenika.

Najljepše se zahvaljujemo recenzentima koji su svojim prijedlozima i savjetima pomogli pripremu udžbenika.

U Banjoj Luci, Autori
mart, 2015. god.

SADRŽAJ

Šta je neorganska hemija	6
Geneza hemijskih elemenata	7

PERIODNI SISTEM I
PERIODIČNOST PRELAZNIH
ELEMENATA

Uvod	8
Elektronska struktura atoma	11
Veličina atoma i jona	13
Energija jonizacije	15
Tačka topljenja i gustina	17
Oksidaciona stanja	18
Formiranje obojenih jona	20

TRIJADE D–BLOKA ELEMENATA

Skandijum, itrijum i lantan	22
Titanijum, cirkonijum i hafnijum	26
Vanadijum, niobilijum i tantal	34
Hrom, molibden i volfram	40
Mangan, tehnecijum i renijum	48
Željezo, rutenijum i osmijum	54
Kobalt, rodijum i iridijum	62
Nikal, paladijum i platina	68
Bakar, srebro i zlato	74
Cink, kadmijum i živa	84

TRANZICIONE SERIJE F–BLOKA
ELEMENATA I TRANSAKTINOIDI

Lantanoidi	94
Rijetki zemni metali	95
Aktinoidi	97
Transaktionoidi	98

NUKLEARNA HEMIJA

Uvod	103
Atomski nukleus	105
Četiri fundamentalne sile	107
Defekt mase i energija vezanja atomskog nukleusa	108
Nuklearne reakcije	108
Stabilnost nukleusa	111
Zakon radioaktivnog pomaka	113
Prirodna radioaktivnost	113
Nuklearne transmutacije	115
Nuklearna fisija i atomska bomba	116
Nuklearna fuzija i hidrogenska bomba	118
Djelovanje jonizujućeg zračenja na čovjeka	119
Nekoliko pitanja o opasnosti jonizujućeg zračenja	121

Kratke biografije naučnika koji se spominju u neorganskoj hemiji	124
---	-----

Fizičke veličine i jedinice u hemiji	156
--------------------------------------	-----

Literatura	158
------------	-----

Periodni sistem elemenata	159
---------------------------	-----

UVOD

Ako se za organsku hemiju može reći da je to hemija ugljovodonika i njihovih derivata, onda se neorganska hemija najšire može opisati kao hemija „svega ostalog“. Ovo uključuje sve ostale elemente periodnog sistema, uključujući i ugljenik sa svojim neorganskim jedinjenjima. Pored široke studije hemizma elemenata i njihovih jedinjenja u okviru neorganske hemije su se u posljednje vrijeme izdvojile i interesantne oblasti organometalne hemije i bioneorganske hemije.

Čak i daleko prije razvoja alhemije, u svakodnevnom životu su korišćeni mnogi produkti i hemijske reakcije. Tako su sigurno elementi poput zlata i bakra svojom pojavom u elementarnom stanju privlačili pažnju. Sam bakar je takođe bilo jednostavno dobiti redukcijom njegove rude (malahita) ugljenom. Srebro i olovo su takođe poznati već od 3000 godina p.n.e. Negdje oko 1500. godine p.n.e. je utvrđena i pojava elementarnog željeza u područjima uz Sredozemno more, ali i obojenog stakla, dobijenog topljenjem SiO₂. Sama alhemija se pojavila policentrično od Kine do Evrope i Egipta i to već od prvih vijekova nove ere. Vođeni prije svega željom da druge metale prevedu u zlato te da otvore put ka besmrtnosti, alhemičari su opisali mnoge hemijske reakcije i operacije. Destilacija, sublimacija, kristalizacije i mnoge druge tehnike su detaljno po prvi put opisane od strane alhemičara. Pojavom kvantitativne metode i stvarnog eksperimentalnog pristupa iz alhemije se obrazovala i sama hemija. Tokom devetnaestog vijeka formirani su i eksperimentalno potvrđeni koncepti atoma i molekula što je u nastavku i omogućilo Mendeljejevu da formira periodni sistem elemenata. Razvoj hemijske industrije, pojava novih i jeftinih materijala ali i razvoj kvantne mehanike su duboko obilježili razvoj hemije u dvadesetom vijeku omogućavajući eksponencijalni rast novih znanja.

Neorganska hemija je svoj puni značaj doživjela već tokom prvih godina istraživanja i eksploatacije mineralnih sirovina kada su razvijene i metode kvalitativnog ispitivanja i analize. Početkom dvadesetog vijeka, a sa napretkom industrijske revolucije, postala su uobičajena velika postrojenja za proizvodnju neorganskih jedinjenja poput amonijaka, azotne i sumporne kiseline, te natrijum hidroksida. Tokom, a posebno nakon drugog svjetskog rata, dolazi do daljnjeg napretka u smjeru organometalne hemije. Do napretka dolazi i putem studije bioloških materijala koji sadrže atome metala.

Iz širokog spektra znanja vezanih za neorgansku hemiju u ovoj knjizi su izdvojeni prelazni elementi i njihova najznačajnija jedinjenja. Navedene i

ŠTA JE
NEORGANSKA
HEMIJA?

GENEZA HEMIJSKIH ELEMENATA

ovdje izložene informacije predstavljaju tek uvodni kurs u daljnjem proćavanju elemenata ćija hemija umnogome definiše razvoj savremenih tehnologija i nauke uopšte.

Prema trenutno vaćećoj Teoriji velikog praska univerzum je nastao prije oko $1,8 \cdot 10^{10}$ godina iz taćke ekstremne koncentracije energije. Prema ovoj teoriji koja porijeklo svega smiješta u odrećeni momenat vremena nije logićno ni pitati: „Ćta je bilo prije velikog praska“ jer prije nije postojalo ni samo vrijeme a ni materija. Eksperimentalno je potvrćeno da od momenta velikog praska univerzum poćinje eksplozivnu ekspanziju koja traje i danas. Već nakon prve sekunde postojanja smatra se da je univerzum bio saćinjen od plazme neutrona, protona, elektrona, neutrina i fotona, ali ne i atoma za ćije je formiranje temperatura bila previsoka. Tek padom temperature došlo je do formiranja prvih jednostavnih atoma vodonika i helijuma. Nastali atomi su poćeli kondenzaciju u zvijezde u kojima se pod uticajem gravitacije i visokih temperatura sada dešavaju daljnje nuklearne reakcije nastanka tećih elemenata. Teći elementi su formirani s obzirom na kompleksnu povezanost stabilnosti njihovog nukleusa, temperature i dućine ćivota zvijezde. Kriva stabilnosti nukleusa tako svoj maksimum ima kod $^{56}_{26}\text{Fe}$ doprinoseći relativno visokoj prisutnosti ćeljeza u univerzumu. Zahvaljućući hlaćenju dijelova univerzuma, reakcije nastanka elemenata su usporene ili zaustavljene na razlićitim koracima te su tako u svemiru prisutni lakši i teći elementi razlićite stabilnosti nukleusa.

Teorije o nastanku same planete zemlje su brojne ali se sve slaću u ideji da je u poćetku svog ćivota zemlja bila mnogo toplija te da se hlaćenjem površine desila distribucija hemijskih elemenata tako da su se lakši elementi i njihova jedinjenja oćvrsnuli i joć uvijek plutaju na rastopljenim unutrašnjim slojevima, koje dominantno ćine teći elementi. Tako se smatra da je jezgro planete saćinjeno dominantno od ćeljeza i nikla. Objaćnjenja geoloćkih procesa i distribucije hemijskih elemenata i jedinjenja u kori planete zahtijevaju specijalizovan pristup i detaljnija objaćnjenja te ovdje neće biti dalje razmatrana.

PERIODNI SISTEM I PERIODIĆNOST PRELAZNIH ELEMENATA

UVOD

Koncept hemijske periodičnosti je centralna tema u studijama neorganske hemije. Niti jedna druga generalizacija se ne može suprotstaviti periodnom sistemu elemenata u njegovoj sposobnosti da sistematizuje i racionalizuje poznate hemijske činjenice ili da predviđa i sugerise nove plodne oblasti za studije. Hemijska periodičnost i periodni sistem elemenata danas nalaze svoju prirodnu interpretaciju u detaljnim elektronskim strukturama atoma, a upravo one su igrale glavnu ulogu na prelazu 19. u 20. vijek u osvjetljavanju misterioznih fenomena radioaktivnosti i kvantnih efekata koji su konačno vodili do Borove teorije atoma vodonika. Zbog ove centralne pozicije, možda i nije iznenađujuće da je nebrojeno puno publikacija i knjiga bilo napisano na ovu temu od publikacije Mendeljejeva 1869. godine. Tako su danas klasifikovane različite forme periodnog sistema.

Ne postoji samo jedan najbolji oblik PSE jer izbor zavisi od predviđene svrhe. Neke forme naglašavaju hemijske relacije i valenciju dok druge naglašavaju elektronsku konfiguraciju elemenata ili zavisnost perioda od elektronima popunjenih ljuski i podljuski atomske strukture. Najpogodnija forma je takozvana forma periodnog sistema kratkih perioda koja odvaja dio sa lantanidima i aktinidima. Tokom protekle dekade je trajala veoma živa diskusija i o načinu najboljeg obilježavanja grupa. U ovoj knjizi je prihvaćen sistem oznaka od 1 do 18 koji je predložen od strane IUPAC-a.

Hemijski elementi su raspoređeni u periodnom sistemu u blokovima, u skladu sa svojim elektronskim konfiguracijama. Tako elementi sa djelomično ili potpuno popunjenim s orbitalama čine s blok elemenata a elementi sa potpuno ili djelomično popunjenim p orbitalama čine p blok elemenata. Elementi koji se nalaze između s i p -bloka, pored jednog ili dva elektrona u posljednjoj s orbitali imaju i djelomično ili potpuno popunjenu unutrašnju d orbitalu te na osnovu toga pripadaju d -bloku elemenata. D -blok elemenata obuhvata elemente od treće do dvanaeste grupe. Slično tome, elementi kod kojih se elektroni sukcesivno popunjavaju u unutrašnje f orbitale se ubrajaju u f -blok elemenata. Ova dva bloka elemenata se nazivaju prelazni elementi ili prelazni metali. Ovdje treba spomenuti da se elementi f -bloka ponekad nazivaju i unutrašnji prelazni elementi (Slika 1).

Pitanje pripadnosti prelaznim elementima je još uvijek predmet diskusije. Tako je strogo govoreći, po definiciji IUPAC-a prelazni element onaj koji u svom osnovnom oksidacionom stanju ima djelomično popunjene d -orbitale. Ovo je razlog da se u nekim udžbenicima Zn, Cd i Hg izdvajaju iz

		GRUPE																		
PERIODE	1	2											13	14	15	16	17	18		
	1	1s																		1s
	2	2s															2p			
	3	3s		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12			3p				
	4	4s						3d								4p				
	5	5s						4d								5p				
	6	6s	La					5d								6p				
	7	7s	Ac					6d								7p				
										4f										
										5f										

prelaznih elemenata zbog činjenice da imaju d^{10} -konfiguraciju. Sa druge strane, kao posljednji pripadnici serije oni zaslužno zauzimaju mjesto među prelaznim elementima te će kao takvi u ovoj knjizi i biti proučavani.

U ranijim podjelama često se navodila i podjela na elemente glavnih grupa (A-elemente) i elemente sporednih grupa (B-elemente). U elemente glavnih grupa su se ubrajali elementi s i p -bloka, a u elemente sporednih grupa elementi d -bloka. Treba odmah naglasiti da se sudeći po svojoj važnosti, osobinama i primjenama prelazni elementi nikako ne mogu i ne smiju posmatrati kao „sporedni“.

Prelazni elementi igraju važnu ulogu u svakodnevnom životu i u održavanju života uopšte. Mnogi od prelaznih elemenata se smatraju esencijalnim i nezamjenjivim i u ljudskom organizmu. Kao konstrukcioni materijali elementi poput: željeza, bakra, nikla ili titana nemaju alternativu. Savremene tehnologije poput: računara, mobilnih telefona, ali i novih generacija

Slika 1
Periodni sistem elemenata sa označenom podjelom elemenata na blokove prema elektronskim konfiguracijama

The periodic table is shown with elements numbered 1 to 18. The classification is as follows:

- Metali:** Elements 3 through 12, and elements 13 through 16.
- Metaloide:** Elements 17 and 18.
- Nemetali:** Elements 19 through 22.
- Lantanoidi:** Elements 23 through 32.
- Aktinoidi:** Elements 33 through 42.

Slika 2
Periodni sistem elemenata
sa označenom podjelom ele-
menata na metale, nemetale i
metaloide

vozila u mnogim svojim funkcionalnim sistemima sadrže upravo prelazne elemente. Sve su to razlozi za proučavanje hemije prelaznih elemenata i osobina koji ih čine jedinstvenim i nezamjenjivim.

Zastupljenost prelaznih elemenata u Zemljinoj kori je različita. Tako je željezo četvri najzastupljeniji element i u Zemljinoj kori ga ima oko 6%. Elementi poput titana (0,66%) i mangana (0,11%) su takođe prilično zastupljeni. Sa druge strane neki od težih prelaznih elemenata poput: iridijuma, rutenijuma ili zlata, su znatno manje zastupljeni ili je njihovo izdvajanje znatno otežano činjenicom da je koncentracija (osim na pojedinim lokalitetima) izuzetno niska.

Prelazni elementi pripadaju velikoj grupi metala (Slika 2) pa se tako većina njih odlikuje znatnom čvrstoćom te dobrom provodljivošću toplote i elektriciteta. Svi osim žive (koja je u tečnom stanju na sobnoj temperaturi)

javljaju se u čvrstom agregatnom stanju i sa visokim tačkama topljenja i ključanja. To se pripisuje postojanju većeg broja elektrona iz $(n-1)-d$ i ns -orbitala koji su uključeni u metalnu vezu. Svi prelazni elementi formiraju legure, kako jedni sa drugima, tako i sa ostalim metalima iz periodnog sistema elemenata. Većina prelaznih elemenata se javlja u nekoliko oksidacionih stanja. Zbog djelomično popunjenih d -orbitala i nesparenih elektrona, neki prelazni metali formiraju paramagnetična jedinjenja. Mnogi prelazni metali formiraju obojena jedinjenja u jednom ili svim oksidacionim stanjima, a apsorpcija vidljivog dijela spektra koja pri tome nastaje je posljedica prisustva djelomično popunjenih d -orbitala.

Sveprisutni elektron je otkriven od strane Dž. Dž. Tomsona (J. J. Thompson) 1897. godine, nekih 25 godina nakon originalnog rada o hemijskoj periodičnosti D. I. Mendeljejeva (Д. И. Менделѣев) i L. Majera (L. Meyer). Međutim, narednih 20 godina je prošlo prije nego što su Luis (Lewis) i Langmjur (Langmuir) povezali elektron sa valencijom i hemijskom vezom. Proučavanja su se nastavila sa talasnom mehanikom i molekularno orbitalnom teorijom i simbiotska relacija između eksperimenata i teorije se i danas nastavlja. Trebalo bi uvijek zapamtiti da je izvođenje poznatih hemijskih fenomena iz teorijskih modela loš pristup. Pravilna veza je da trenutno prihvaćeni teoretski modeli interpretiraju činjenice i sugerišu nove eksperimente. Teorije će biti promijenjene kada novi rezultati to budu zahtijevali. Teorije nikada ne mogu biti dokazane eksperimentima – samo demantovane, odnosno, najbolje što se može reći o teoriji je da je konzistentna sa velikim brojem informacija koje interpretira logički i da je plodan izvor predikcija i novih eksperimenata.

Naši pogledi na elektronsku strukturu atoma su bazirani na mnogim eksperimentalnim rezultatima i teoretskim modelima koji su u cjelosti diskutovani u mnogim elementarnim tekstovima. Ukratko, atom se sastoji od centralnog, masivnog, pozitivno naelektrisanog, nukleusa okruženog tananim slojem negativnih elektrona. Nukleus je sastavljen od međusobno čvrsto povezanih, neutrona n i protona p , otprilike iste mase. Broj potona (Z) se naziva atomski broj koji skupa sa brojem neutrona (N) daje maseni broj nuklida. Element se sastoji od atoma koji imaju isti broj protona (Z). Ovaj broj određuje poziciju elementa u PSE (H. J. J. Moseley, 1913). Izotopi elemenata imaju isti broj protona ali se razlikuju u broju neutrona u njihovim jezgrama. Naboj elektrona (e^-) je brojčano jednak ali suprotan po

ELEKTRONSKA STRUKTURA ATOMA

predznaku naboju protona, a odnos njihovih masa je 1/1836,1527.

Raspored elektrona u atomu je opisan vrijednostima četiri kvantna broja koja definišu prostornu distribuciju, energiju i druge osobine. Glavni kvantni broj n određuje cjelokupnu energiju energetskog nivoa kojem elektron pripada. Elektroni sa $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ se ponekad označavaju i kao K, L, M, N, ... elektroni. Orbitalni kvantni broj l definiše oblik i distribuciju elektronskog naboja i njegov orbitalni ugaoni momenat. Broj mogućih vrijednosti za l , za dati elektron, zavisi od glavnog kvantnog broja n . Njegova vrijednost ide od 0 do $n - 1$ a elektroni sa $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ se označavaju kao $s, p, d, f, \dots$ elektroni. Iako je n primarni determinant energije elektrona, ona na neki način zavisi i od l (za atome ili jone koji sadrže više od jednog elektrona). Pronađeno je da sekvenca narastajućih nivoa energije elektrona u atomu prati sekvencu vrijednosti $n + l$. Ako dva elektrona imaju istu vrijednost $n + l$, onda je onaj sa manjim n jače vezan.

Treći kvantni broj m se naziva magnetni kvantni broj jer postoji jedino u prisutnosti spoljnog primjenjenog magnetnog polja koje posjeduje mogućnost da definiše prostornu orijentaciju magnetnog polja koje nastaje kretanjem elektrona po određenoj putanji. U opštem slučaju, magnetni kvantni broj može imati do $2l + 1$ vrijednosti (0, $\pm 1, \dots, \pm l$). Iz tog razloga s elektron koji je sferično simetričan i ima orbitalni ugaoni momenat jednak nuli, može imati samo jednu orijentaciju, ali p -elektron može imati tri (najčešće obilježene sa x, y, z pravcima i Dekartovim koordinatama. Slično, postoji 5 mogućnosti za d -orbitale i 7 za f -orbitale.

Četvrti kvantni broj m_s se naziva i kvantni broj spina iz istorijskih razloga. U relativističkoj (četverodimenzionalnoj) kvantnoj mehanici je ovaj kvantni broj blizak osobini simetrije talasne funkcije i može imati jednu od dvije vrijednosti koje se obilježavaju $+\frac{1}{2}$ ili $-\frac{1}{2}$, ili jednostavno α i β . Svi elektroni u atomu mogu biti opisani pomoću ova 4 kvantna broja kako je po prvi put spomenuto od V. Paulija (W. Pauli) u njegovom *Principu isključenja* (1926), svaki elektron u atomu mora imati jedinstven set od 4 kvantna broja.

Sada je vidljivo da postoji direktna i jednostavna poveznica između opisa elektronske strukture i oblika PSE. Vodonik sa jednim protonom i jednim elektronom je prvi element i u osnovnom stanju (stanje najniže energije) ima elektronsku konfiguraciju $1s^1$ sa orbitalnim ugaonim momentom jednakim nuli. Helijum ($Z=2$) ima konfiguraciju $1s^2$ čime kompletira prvu periodu

s obzirom da ne postoji niti jedna druga kombinacija $n=1, m=0, m_s=\pm\frac{1}{2}$. Treća perioda počinje litijumom ($Z=3$) pri čemu najslabije vezani elektron ima konfiguraciju $2s^1$. Ista situacija se dobija za svaku drugu periodu u PSE. Broj periode je glavni kvantni broj posljednjeg najslabije vezanog elektrona. Takođe će se primjetiti da postoji direktna relacija između različitih blokova u PSE i elektronske konfiguracije koju sadrže. Blok s -elemenata je širok 2 elementa, p -blok 6 elemenata, d -blok 10 elemenata i f -blok 14 elemenata.

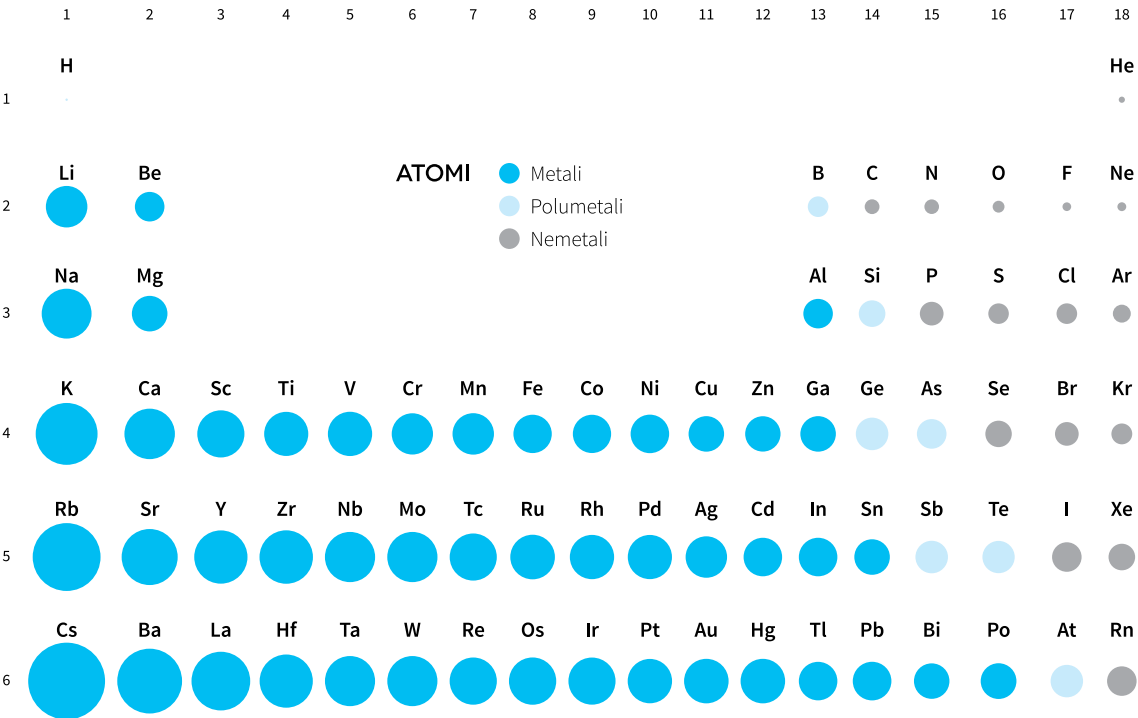
Hemijske i fizičke osobine elemenata proizilaze iz njihovih elektronskih konfiguracija, odnosno elektronskih konfiguracija njihovih najslabije vezanih elektrona. Kao posljedica toga može se zaključiti da hemijska periodičnost i oblik periodnog sistema elemenata mogu elegantno biti interpretirani na osnovu elektronske strukture.

Jedna od najznačajnijih osobina elemenata, direktno povezana sa generalnim trendovima u periodnom sistemu elemenata, a koja se pravilno mijenja sa atomskim brojem je veličina atoma i jona (Slika 3). Atomski radijus se može odrediti posredno, iz dužine kovalentne veze i jednak je polovini dužine kovalentne veze. Pozitivni joni su manji od atoma elemenata iz kojih su nastali a negativni joni veći.

Generalno govoreći, atomski radijusi prelaznih elemenata u periodama pokazuju progresivno smanjivanje sa povećanjem atomskog broja. Razlog ovome je što novi elektron ulazi u d -orbitalu dok se naboj nukleusa povećava za jedan. S obzirom na činjenicu da efekat štita d -elektrona nije tako efikasan, elektrostatičko privlačenje između jezgre i posljednjeg elektrona se povećava. Isti trend je primjećen i u jonskim radijusima kod prelaznih elemenata. Međutim, varijacija atomskih radijusa u okviru svake periode prelaznih elemenata je relativno mala. To može biti pripisano efektu povećanja naboja jezgre koje nastoji smanjiti veličinu ali i suprotnom efektu prisutnih elektrona koji se odbijaju čime se veličina atoma nastoji povećati. Ako se veličina atoma jedne serije poredi sa veličinama atoma druge serije prelaznih elemenata, mogu se primjetiti interesantne pojave (Slika 4).

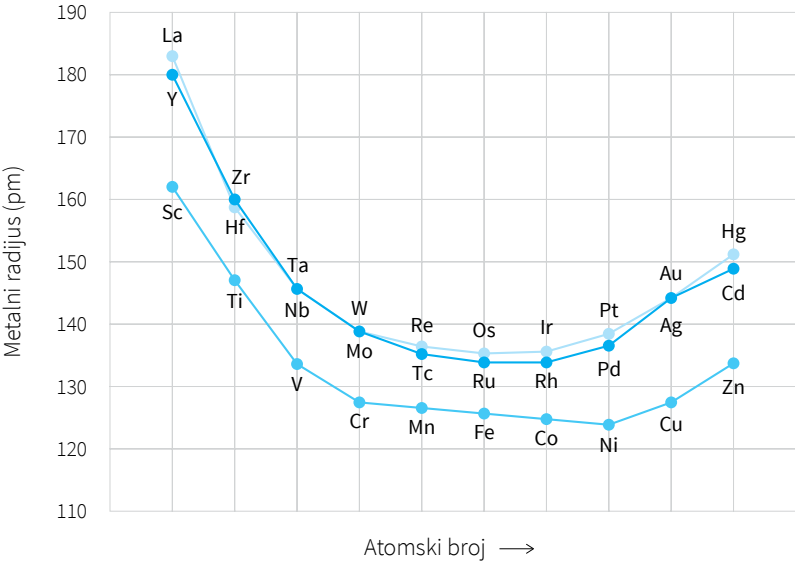
Podaci pokazuju povećanje atomskih radijusa od prve ($3d$)-serije do druge ($4d$)-serije elemenata ali se kod treće $5d$ -serije javljaju radijusi atoma koji su gotovo pa isti kao odgovarajući radijusi prelaznih elemenata druge

VELIČINA ATOMA I JONA



Slika 3
Periodni sistem elemenata sa grafičkim prikazom radijusa atoma

serije. Ovaj fenomen je povezan sa prisustvom $4f$ -orbitala koje moraju biti popunjene prije popunjavanja $5d$ -orbitala. Popunjavanje $4f$ prije $5d$ -orbitala rezultuje u pravilnom opadanju atomskih radijusa koje se naziva kontrakcija lantanoida i koja u osnovi kompenzuje očekivano povećanje atomskih radijusa sa povećanjem atomskog broja. Sumarni rezultat kontrakcije lantanoida je da druga i treća d serija pokazuju slične radijuse i imaju veoma slične fizičke i hemijske osobine u mnogo većem omjeru nego što bi se moglo očekivati na osnovu pripadnosti d bloku. Smanjenjem metalnog radijusa skupa sa povećanjem atomske mase rezultuje povećanjem gustine ovih elemenata. Tako je od Ti do Cu povećanje gustine dosta značajno.



Slika 4
Metalni radijusi elemenata prve, druge i treće tranzicione serije

Energija jonizacije je količina energije koju je neophodno utrošiti da bi nekom atomu u gasovitom stanju iz spoljašnjeg elektronskog nivoa udaljili elektron. Kada se od atoma oduzme jedan ili više elektrona nastaje pozitivni jon. Vrijednost energije jonizacije zavisi od elektronske konfiguracije, odnosno od veličine posmatranog atoma. Veći atomi, generalno govoreći, imaju manje energije jonizacije, usljed veće udaljenosti između nukleusa i posljednjeg elektrona. Prilikom uklanjanja jednog elektrona, od neutralnog atoma, govori se o prvoj energiji jonizacije (Slika 5). Energija potrebna za uklanjanje još jednog, ili dva, elektrona od tako pozitivno naelektrisanog jona, jeste druga, odnosno treća energija jonizacije. Očekivano je da svako naredno oduzimanje elektrona bude energetski nepovoljnije, pa će tako, uz različite varijacije apsolutnih vrijednosti, druga energija jonizacije uvijek biti veća od prve, a treća od druge energije.

Sa povećanjem naboja jezgre koje prate popunjavanje unutrašnjih d orbitala i smanjenje atomskih radijusa, raste vrijednost energije jonizacije u svakoj seriji prelaznih elemenata, s lijeva na desno. Međutim, dolazi i do različitih varijacija. Slika 5 prikazuje vrijednosti prve energije jonizacije koja odgovara uspješnom uklanjanju elektrona iz najudaljenijih orbitala

ENERGIJA JONIZACIJE

1																	18								
1	H 1312,0	2					375,7 kJ/mol									2372,3 kJ/mol				13	14	15	16	17	He 2372,3
2	Li 520,2	Be 899,5											B 800,6	C 1086,5	N 1402,3	O 1313,9	F 1681,0	Ne 2080,7							
3	Na 495,8	Mg 737,7	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al 577,5	Si 786,5	P 1011,8	S 999,6	Cl 1251,2	Ar 1520,6							
4	K 418,8	Ca 589,8	Sc 633,1	Ti 658,8	V 650,9	Cr 652,9	Mn 717,3	Fe 762,5	Co 760,4	Ni 737,1	Cu 745,5	Zn 906,4	Ga 578,8	Ge 762,2	As 947	Se 941,0	Br 1139,9	Kr 1350,8							
5	Rb 403,0	Sr 549,5	Y 599,9	Zr 640,1	Nb 652,1	Mo 684,3	Tc 702	Ru 710,2	Rh 719,7	Pd 804,4	Ag 731,0	Cd 867,8	In 558,3	Sn 708,6	Sb 834	Te 869,3	I 1008,4	Xe 1170,3							
6	Cs 375,7	Ba 502,9	La 538,1	Hf 658,5	Ta 761	W 770	Re 760	Os 840	Ir 880	Pt 870	Au 890,1	Hg 1007,1	Tl 589,4	Pb 715,6	Bi 703,0	Po 812,1	At 899	Rn 1037,1							
7	Fr 380	Ra 509,3	Ac 498,8	Rf 580	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo							
Lantanoidi			6	Ce 534,4	Pr 528,1	Nd 533,1	Pm 538,6	Sm 544,5	Eu 547,1	Gd 593,4	Tb 565,8	Dy 573,0	Ho 581,0	Er 589,3	Tm 596,7	Yb 603,4	Lu 523,5								
Aktinoidi			7	Th 608,5	Pa 568	U 597,6	Np 604,5	Pu 581,4	Am 576,4	Cm 578,1	Bk 598,0	Cf 606,1	Es 619	Fm 627	Md 635	No 642	Lr 472,8								

Slika 5
Periodni sistem elemenata sa
označenim vrijednostima prve
energije jonizacije

elemenata. Ove vrijednosti pokazuju da energije jonizacije prelaznih elemenata ne rastu strmo kao kod elemenata glavnih grupa. Iako se vrijednost prve energije jonizacije (uklanjanje elektrona iz s-orbitale) u opštem slučaju povećava, povećanje u drugoj i trećoj energiji jonizacije za uzastopne elemente nije istog reda veličine. Međutim, trend je sličan za drugu energiju jonizacije koja se u većini slučajeva lagano povećava sa atomskim brojem. Izuzetak su Cr i Cu za koje su ove vrijednosti znatno veće nego za susjedne elemente. Nepravilan trend za prvu energiju jonizacije 3d-elemenata može biti pripisan činjenici da uklanjanje jednog elektrona mijenja relativne energije 4s i 3d-orbitala. Mora se stoga posmatrati energija reorganizacije koja prati jonizaciju sa određenim porastom izmjene energije kako se broj elektrona povećava. Uopšte govoreći, postoji trend očekivanog povećanja u vrijednostima kako se povećava efektivni naboj jezgre, sa nižim vrijednostima za Cr usljed odsustva bilo kakvog naboja u d konfiguraciji i vrijednosti, i Zn koja je relativno visoka zbog jonizacije iz popunjenog 4s-nivoa. Najniže zajedničko oksidaciono stanje ovih elemenata je +2. Da bi došlo do formiranja M²⁺ jona iz gasovitih atoma neophodno je sumirati prvu i drugu

energiju jonizacije i entalpiju atomizacije za svaki element. Dominantnu vrijednost ima druga energija jonizacije koja pokazuje kod Cr i Cu sa d⁵ i d¹⁰ konfiguracijama M⁺-jona. Vrijednost za Zn je relativno niska kako jonizacija vodi stvaranju stabilne d¹⁰-konfiguracije. Trend kod treće energije jonizacije nije pod uticajem faktora 4s-orbitala i ukazuje na probleme u uklanjanju elektrona od d⁵ (Mn²⁺) i d¹⁰ (Zn²⁺) jona. Uopšte govoreći, treće energije jonizacije su visoke i sa označenom pauzom kod Mn²⁺ i Fe²⁺. Takođe, visoke vrijednosti za Cu, Ni i Zn pokazuju poteškoće u dobijanju oksidacionih stanja većih od 2 za ove elemente.

Iako energije jonizacije daju određene naznake u pogledu relativnih stabilnosti oksidacionih stanja ovaj problem se komplikuje u razlikama energije hidratacije različitih jona te stoga nije pogodan za šire generalizacije.

Prelazni elementi se odlikuju dosta većom gustinom nego elementi (metali) s-bloka. Gustina će u okviru tranzicionih serija postepeno rasti i svoj maksimum će imati kod elemenata osme, odnosno devete i desete grupe. Porast gustine se može objasniti malim i postepenim smanjenjem metalnog radijusa u okviru periode.

TAČKA
TOPLJENJA I
GUSTINA

Bitno je takođe napomenuti i skok u gustini između elemenata pete i šeste tranzicione serije, a koja je velikim dijelom uzrokovana prisutnom kontrakcijom lantanoida. Elementi pete i šeste tranzicione serije će tako imati vrlo slične (ponekad i gotovo jednake) atomske radijuse i bitno različite atomske mase što će rezultirati vidljivim porastom gustine (Slika 6).

Tačke topljenja i ključanja su kod prelaznih elemenata generalno govoreći veoma visoke. Razlog ovome su jake metalne veze i prisustvo djelomično popunjenih d orbitala koje na njih imaju uticaja. Tako prisutni d ali i s-elektroni pridonose formiranju mobilnog oblaka dislociranog naelektrisanja, što vodi stabilizaciji i stvaranju snažne metalne veze.

U okviru periode, sa lijeva na desno, tačke topljenja prelaznih metala prvo rastu do maksimalnih vrijednosti, a onda opadaju do kraja periode (Slika 7).

1																	18	
1	H 0,1*												13	14	15	16	17	He 0,2*
2	Li 0,5	Be 1,8	< 5,0 g/cm³ 5,0–11,9 g/cm³ 12,0–17,9 g/cm³ > 18,0 g/cm³										B 2,5	C 2,3	N 1,3*	O 1,4*	F 1,7*	Ne 0,9*
3	Na 1,0	Mg 1,7	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al 2,7	Si 2,3	P 1,8	S 2,0	Cl 3,2*	Ar 1,8*
4	K 0,9	Ca 1,6	Sc 3,0	Ti 4,5	V 6,1	Cr 7,1	Mn 7,5	Fe 7,9	Co 8,9	Ni 8,9	Cu 8,9	Zn 7,1	Ga 5,9	Ge 5,3	As 5,7	Se 4,8	Br 3,1	Kr 3,8*
5	Rb 1,5	Sr 2,6	Y 4,5	Zr 6,5	Nb 8,6	Mo 10,3	Tc 11,5	Ru 12,4	Rh 12,4	Pd 12,0	Ag 10,5	Cd 8,6	In 7,3	Sn 7,3	Sb 6,7	Te 6,2	I 5,0	Xe 5,9*
6	Cs 1,9	Ba 3,5	La 6,2	Hf 13,3	Ta 16,6	W 19,2	Re 21,0	Os 22,6	Ir 22,6	Pt 21,1	Au 19,3	Hg 13,5	Tl 11,8	Pb 11,3	Bi 9,8	Po 9,2	At —	Rn 9,7*
Lantanoidi				6	Ce 6,8	Pr 6,8	Nd 7,0	Pm 7,3	Sm 7,5	Eu 5,2	Gd 7,9	Tb 8,2	Dy 8,5	Ho 8,8	Er 9,1	Tm 9,3	Yb 6,9	Lu 9,8
Aktinoidi				7	Th 11,8	Pa 15,4	U 19,1	Np 20,4	Pu 19,8	Am 11,7	Cm 13,5	Bk 14,8	Cf 15,1	Es 8,84	Fm	Md	No	Lr

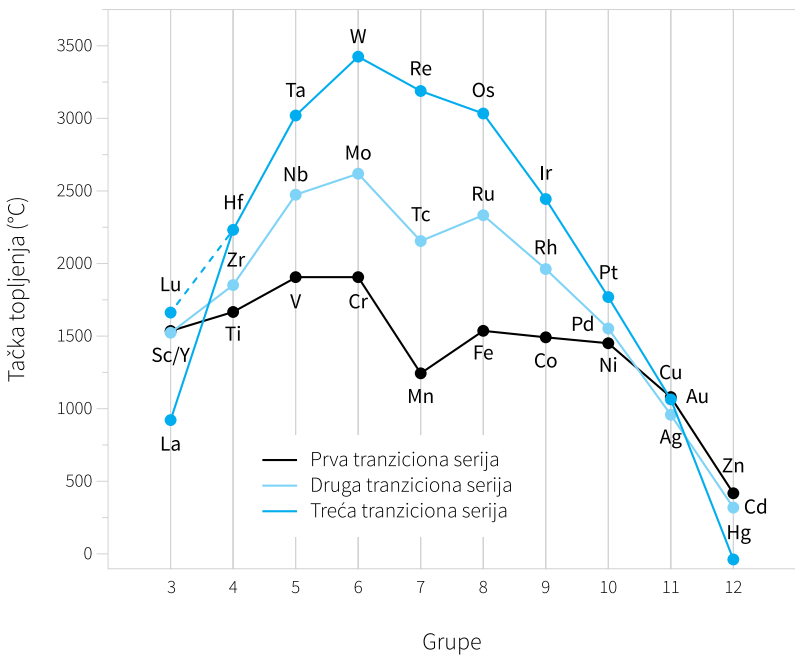
* - gustina gasova je izražena u g/L

OKSIDACIONA STANJA

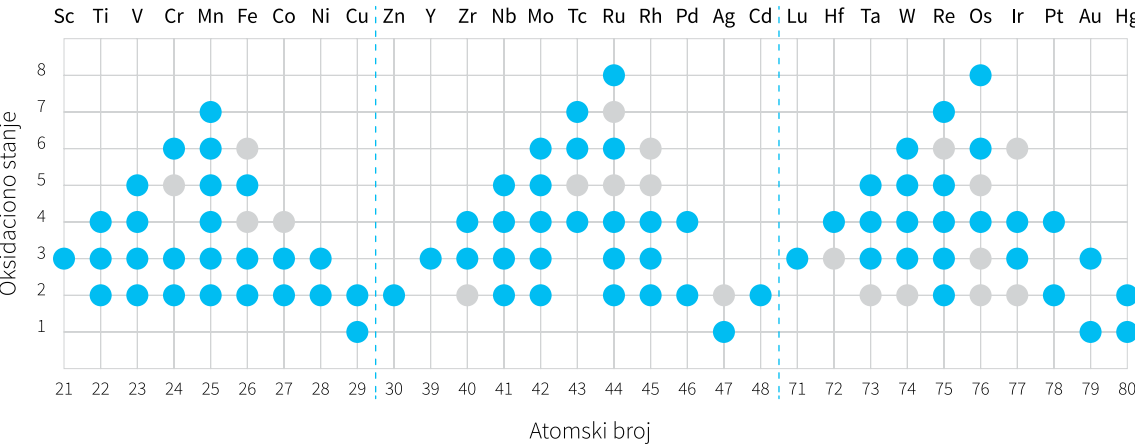
Slika 6
Periodni sistem elemenata sa označenim gustinama elemenata

Prelazni elementi se odlikuju velikom raznolikošću oksidacionih stanja (Slika 8). Elementi koji imaju najveći broj oksidacionih stanja se javljaju na ili u blizini sredine serije. Tako recimo Mn pokazuje sva oksidaciona stanja od +2 do +7. Manji broj oksidacionih stanja na lijevom i desnom kraju dolazi usljed, ili malog broja elektrona za otpuštanje, odnosno dijeljenje (Sc, Ti) ili zbog prevelikog broja *d*-elektrona, što smanjuje broj orbitala dostupnih za dijeljenje elektrona sa drugim elementima (Cu, Zn).

Tako je na početku serije Sc²⁺-jon praktično nepoznat, a Ti⁴⁺ više stabilan nego Ti³⁺ ili Ti²⁺. Na drugom kraju je jedino oksidaciono stanje cinka +2 (*d*-elektroni nisu uključeni). Maksimalno oksidaciono stanje elemenata odgovara zbiru *s* i *d*-elektrona sve do Mn nakon čega dolazi do naglog pada u stabilnosti viših oksidacionih stanja, tako da se naredne specije javljaju u obliku Fe^{2+/3+}, Co^{2+/3+}, Ni²⁺, Cu^{1+/2+} te Zn²⁺. Varijabilnost oksidacionih stanja, kao karakteristika prelaznih elemenata dolazi od nekompletnog popunjavanja *d*-orbitala. Tendencija bilo kog elementa da formira jedinjenja u različitim oksidacionim stanjima se lako ilustruje razmatranjem njegovih



Slika 7
Tačke topljenja elemenata prve, druge i treće tranzicione serije



Slika 8
Oksidaciona stanja elemenata prve, druge i treće tranzicione serije (uobičajena ●, i moguća, ali manje uobičajena oksidaciona stanja ●)

binarnih jedinjenja. Prelazni elementi grade binarna jedinjenja sa velikim brojem nemetala. Binarni oksidi, fluoridi i hloridi prelaznih elemenata otkrivaju njima dostupna oksidaciona stanja. Najveća oksidaciona stanja elementa se pojavljuju u njegovim jedinjenjima sa dva najelektronegativnija elementa; fluorom i kiseonikom. Jedinjenja formirana od strane prelaznog elementa u višem oksidacionom stanju su izraženije kovalentna i kisela od onih formiranih u nižim oksidacionim stanjima. Kao posljedica, jedinjenja u višem oksidacionom stanju se lakše hidroliziraju u vodi. Tako će TiCl_4 hidrolizom dati TiOCl_2 a VCl_4 će dati VOCl_2 , dok TiCl_3 i VCl_3 u vodi formiraju $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ i $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -jone. Jedinjenja u višem oksidacionom stanju su obično kovalentno povezana sa elektronegativnim elementima poput O ili F te se javljaju kao višeatomni joni (vanadat VO_3^- , hromat CrO_4^{2-} i permanganat MnO_4^-).

FORMIRANJE
OBOJENIH
JONA

Mnogi joni prelaznih elemenata su obojeni usljed $d-d$ tranzicije elektrona. Energija apsorbovana u procesu ekscitiranja elektrona iz d -orbitale niže energije do d -orbitale više energije odgovara talasnoj dužini koja se, u opštem slučaju, nalazi u vidljivom dijelu spektra. Primjećena, okom vidljiva boja, odgovara komplementarnoj boji apsorbovanog zračenja. Frekvencija apsorbovanog zračenja je određena i vrstom i prirodom liganda pa će tako metalni joni prelaznih elemenata u koordinativnim strukturama sa vodom davati u tabeli navedene boje (Slika 9).

Slika 9
Elektronske konfiguracije i boje nekih od katjona elemenata prve tranzicione serije

Elektronska konfiguracija katjona	Primjeri i tipične boje
$[\text{Ar}] 3d^0$	Sc^{3+} bezbojan
$[\text{Ar}] 3d^1$	Ti^{3+} ljubičast, V^{2+} ljubičast
$[\text{Ar}] 3d^2$	V^{3+} plavo-zelen
$[\text{Ar}] 3d^3$	Cr^{3+} ljubičasto-zelen
$[\text{Ar}] 3d^4$	Cr^{2+} plav, Mn^{3+} ljubičast
$[\text{Ar}] 3d^5$	Mn^{2+} ružičast, Fe^{3+} žuto-smeđ
$[\text{Ar}] 3d^6$	Fe^{2+} zelen
$[\text{Ar}] 3d^7$	Co^{2+} ružičasto-plav
$[\text{Ar}] 3d^8$	Ni^{2+} zelen
$[\text{Ar}] 3d^9$	Cu^{2+} plav
$[\text{Ar}] 3d^{10}$	Cu^+ bezbojan

TRIJADE
D-BLOKA
ELEMENATA

21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd
57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg

Skandijum, itrijum i lantan



1s²
2s² 2p⁶
3s² 3p⁶ 3d¹
4s²

1s²
2s² 2p⁶
3s² 3p⁶ 3d¹⁰
4s² 4p⁶ 4d¹
5s²

1s²
2s² 2p⁶
3s² 3p⁶ 3d¹⁰
4s² 4p⁶ 4d¹⁰
5s² 5p⁶ 5d¹
6s²

Finski hemičar J. Gadolin je 1794. godine iz minerala pronađenog u blizini sela Ytterby u Švedskoj izolovao oksid koji je 1797. godine A. G. Ekeberg nazvao itrijum. Pronađeni oksid je u stvari bio mješavina različitih metalnih oksida, a iz kojih će C. G. Mosander tek 1843. godine izolovati itrijum oksid. Elementarni itrijum je izdvojen nešto kasnije, tokom 1828. godine, a dobio ga je F. Veler (F. Wöhler).

C. G. Mosander je još i prije izolovanja itrijuma izdvojio lantan oksid kao nečistoću iz cerijum nitrata. Upravo otuda i potiče njegovo ime (grč. Λανθάνειν – skrivati se). Elementarni lantan je ipak dobijen tek 1923. godine elektrolizom halogenida.

Skandijum je pratio itrijum i lantan u rudama iz kojih su oni izdvojeni, ali su prisutne količine bile zanemarljive i ovo je razlog što je oksid skandijuma izolovan tek 1879. godine. Za otkriće je zaslužan L. F. Nilsen koji je skandijum i imenovao. Nekoliko godina poslije su uspješno proizvedena mnoga jedinjenja skandijuma, i prihvaćeno je da je u pitanju novi element, ali će čist metal biti dobijen tek 1937. godine procesom elektrolize rastopljenih hlorida kalijuma, litijuma i skandijuma. Osobine i mjesto skandijuma u PSE je predvidio još i D. I. Mendeljejev koji je tada nepoznati element nazvao eka-bor.

Elementi ove grupe su dosta rijetki te tako skandijum čini 25, itrijum 31, a lantan 35 ppm Zemljine kore. U većini svojih jedinjenja ovi elementi se javljaju u formi fosfata, silikata i rjeđe karbonata.

PROIZVODNJA I UPOTREBA

Skandijum je dosta rijedak i difuzno rasprostranjen, a jedini količinski značajan mineral je tortveitit, Sc₂Si₂O₇, čije je značajno nalazište u Norveškoj. Itrijum i lantanijum su uvijek povezani sa lantanoidima. Tako će itrijum dolaziti sa težim lantanoidima a lantan sa lakšim (pogledati poglavlje posvećeno rijetkim zemnim metalima). Ovo udruživanje sličnih metala je refleksija njihovih atomskih radijusa. Tako je La³⁺ sličnog radijusa kao prvi dio lantanoida u PSE, dok je Y³⁺ sličniji drugom dijelu lantanoida, a data sličnost je povezana sa postepenim smanjenjem atomskih radijusa u tranzicionoj seriji lantanoida.

Iako se jedna količina skandijuma dobija iz njegovog najznačajnijeg minerala tortveitita, ipak najveći dio dolazi kao koprodukt pri dobijanju volframa



ATOMSKE I FIZIČKE OSOBINE

te pri obradi ruda urana. Primjena skandijuma, kao i primjena svih elemenata koji spadaju u rijetke, je visoko specijalizovana i detaljnije objašnjena u poglavlju o lantanoidima. Dobijanje lantana i itrijuma je povezano sa dobijanjem ostalih lantanoida, a metoda ekstrakcije zavisi od minerala.

Svi elementi ove grupe su dosta mekani, srebreno bijeli metali i pokazuju gradaciju u osobinama koja se može očekivati za elemente koji slijede nakon snažno elektropozitivnih zemnoalkalnih metala, a na početku tranzicionih serija. Tako su elementi ove grupe manje elektropozitivni od svojih prethodnika u 2. grupi PSE, a više elektropozitivni od pripadnika tranzicionih elemenata, desno od njih. U okviru grupe elektropozitivni karakter raste sa porastom atomskog radijusa.

Prisustvo *d*-elektrona je vidljivo u nekim osobinama ovih metala. Tako tačke topljenja i ključanja ovih elemenata ukazuju na kohezivni efekat *d*-elektrona. Čini se da *d*-elektroni pridonose formiranju više lokalizovanih metalnih veza što upućuje na smanjenu električnu vodljivost ovih elemenata. Redukcija u pokretljivosti *d*-elektrona ovih elemenata je faktor koji definitivno utiče na provodljivost, koja je i inače funkcija termalnih vibracija u kristalnoj rešetki i stepena lokalizacije valentnih elektrona.

HEMIJSKA REAKTIVNOST I TRENDVI

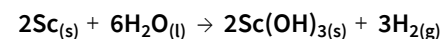
Reaktivnost elemenata ove grupe se povećava u grupi prema dolje. Tako će svi reagovati sa halogenim elementima na sobnoj temperaturi, a sa nemetalima uz zagrijavanje. Na zraku će tamniti – La veoma brzo, a Y polako, zbog formiranja zaštitnog oksidnog sloja. Elementi ove grupe će redukovati vodu uz izdvajanje vodonika i rastvaraće se u razblaženim kiselinama.

Hemija ovih elemenata je obilježena stvaranjem dominantno jonskih jedinjenja u kojima imaju oksidaciono stanje +3, odnosno u kojima gube sva tri valentna elektrona. Kao trovalentni katjoni elementi će egzistirati i u vodenj sredini. Iz navedenih razloga, a i pored činjenice da je svaki element grupe u stvari i prvi član određene tranzicione serije, elementi posjeduju hemizam atipičan za prelazne elemente. Tako varijabilna oksidaciona stanja i sposobnost formiranja koordinacionih jedinjenja nisu dominantne karakteristike ove grupe. Razlike u hemizmu u okviru grupe su uglavnom posljedica razlike u veličinama M^{3+} -jona. Skandijum, kao najlakši od

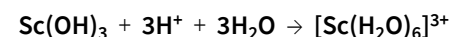
elemenata sa najmanjim jonskim radijusom, je i najmanje bazan. Njegovi vodenj rastvori su u velikoj mjeri hidrolizirani, a njegov oksid ima neke kisele osobine. Sa druge strane, lantan i aktinijum se odlikuju baznim osobinama.

Stepen oksidacije +3 je karakterističan za elemente ove grupe. Tako će skandijum reagovati sa halogenim elementima dajući jedinjenja tipa ScX_3 , uz napomenu da će fluorid biti nerastvorljiv u vodi, dok će hlorid, bromid i jodid biti dosta dobro rastvorljivi.

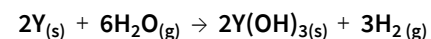
Elementarni skandijum inače dosta burno reaguje sa vodom oslobađajući vodonik:



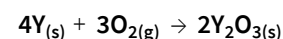
Oksid, Sc_2O_3 , i hidrokaid, $Sc(OH)_3$, su amfoternog karaktera (rastvori Sc^{3+} u vodi su kiselj zbog hidrolize):



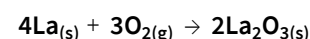
Kao i skandijum, i itrijum gradi sva četiri halogenida uz napomenu da je i ovdje fluorid nerastvorljiv u vodi, dok su ostala tri halogenida rastvorljiva. U reakciji sa vodom itrijum će oslobađati vodonik:



I hidrokaid i oksid itrijuma imaju više izražene bazne osobine, a oksid nastaje već i samim stajanjem metala na zraku:



Lantan će stajanjem na zraku takođe davati oksid:



REAKCIJE I JEDINJENJA

Titanijum, cirkonijum i hafnijum



$1s^2$
 $2s^2 2p^6$
 $3s^2 3p^6 3d^2$
 $4s^2$

$1s^2$
 $2s^2 2p^6$
 $3s^2 3p^6 3d^{10}$
 $4s^2 4p^6 4d^2$
 $5s^2$

$1s^2$
 $2s^2 2p^6$
 $3s^2 3p^6 3d^{10}$
 $4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$
 $5s^2 5p^6 5d^2$
 $6s^2$

Titanijum je 1791. godine otkrio Viljam Gregor (William Gregor), koji je kao hemičar amater proučavao pijesak iz lokalne rijeke. Korišćenjem magneta iz pijeska je izdvojio crni materijal iz kojeg je potom uz pomoć hlorovodonične kiseline uklonio željezo. Ostatak materijala se vrlo teško mogao rastvoriti u koncentrovanoj sumpornoj kiselini, a radilo se o nečistom oksidu titanijuma. Četiri godine potom, njemački hemičar M. H. Klaprot (M. H. Klaproth) je nezavisno otkrio isti oksid, te je pripadajući element nazvao titanijum po titanima iz grčke mitologije. Klaprot je prethodno (1789.) izolovao i oksid cirkonijuma. Iako su sami elementi, u nečistoj formi, izolovani 1824. (Zr) i 1825. (Ti), tek su M. A. Hunter, 1910, i A. E. van Arkel skupa sa J. H. de Boerom proizveli titanijum i cirkonijum visoke čistoće.

Prisustvo, od ranije pretpostavljenog elementa 72, su u uzorcima norveškog cirkona ($ZrSiO_4$) potvrdili D. Kostner (D. Costner) i G. von Hevesy (G. von Hevesy) i to putem *X-ray* spektroskopske metode koju je ustanovio Mozli (Moseley). Element je nazvan hafnijum po Kopenhagenu (lat. Hafnia – Kopenhagen). Odvajanje hafnijuma od cirkonijuma se postiglo putem ponovljenih rekristalizacija složenih fluorida, a sam metal se dobio redukcijom uz pomoć natrijuma.

Titanijum, koji čini 0,63% (6320 ppm) Zemljine kore, je veoma zastupljen element: deveti od svih elemenata, a drugi od prelaznih elemenata. Cirkonijum čini 0,016% (162 ppm) i takođe je dosta zastupljen, te su samo Fe, Ti i Mn prisutni u većim količinama. Čak i sam hafnijum (2,8 ppm) je čest koliko i Cs i Br). Tako se može i zaključiti da je osjećaj nepristupačnosti ovih elemenata u prošlosti bio uglavnom uzrokovan njihovim problematičnim izolovanjem ali i difuznom pojavom u stijenama.

Ovi elementi se u prirodi nalaze u obliku silikata i oksida. Tako su dvije najvažnije rude titanijuma ilmenit ($FeTiO_3$) i rutil (TiO_2). Depoziti ilmenita se pronalaze u Kanadi, SAD, te Australiji dok se rutil dominantno eksploatiše u Australiji. Cirkon ($ZrSiO_4$), kao najvažniji mineral cirkonijuma se pronalazi u Australiji, Južnoj Africi, SAD, te Rusiji, i uvijek u malom procentu (oko 2%) sadrži hafnijum. Tek u nekoliko minerala je sadržaj hafnijuma veći od sadržaja cirkonijuma.

Usljed kontrakcije lantanoida, jonski radijusi Zr i Hf su gotovo identični, što objašnjava njihovu asocijaciju u prirodi ali i veoma visoku hemijsku sličnost.

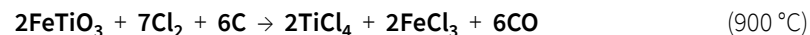


PROIZVODNJA I UPOTREBA

Proizvodnja ovih elemenata iz oksidnih ruda je problematična iz više razloga. Kao prvo, mora se spomenuti da redukcija ugljenikom nije moguća zbog stvaranja karbida, a čak i uz druga, jača, redukciona sredstva postoji problem uklanjanja cjelokupnog kiseonika. Pored toga, ovi metali su izrazito reaktivni na visokim temperaturama te se sa sigurnošću može reći da će oni opet reagovati sa kiseonikom i azotom iz vazduha.

Još 1932. godine je titanijum proizveden redukcijom TiCl_4 uz pomoć kalcijuma, a nedugo potom i uz pomoć magnezijuma. Cijena ovakvog postupka je sprječavala komercijalnu upotrebu titanijuma. Međutim, titanijum ima vrlo unikatne i za tehničku primjenu pozitivne osobine. Njegova relativno mala gustina (oko 57% gustine čelika) skupa sa dobrom mehaničkom snagom ga čini veoma jedinstvenim. Titanijum posjeduje najveću snagu u odnosu na masu u PSE. Tražnja za titanijumom se naročito povećala pedesetih godina prošlog vijeka sa porastom primjene u proizvodnji turbina i motora. I danas je najveća primjena titanijuma upravo u spomenute svrhe, ali i kod izrade aviona i srodnih tehnologija.

Metodologija proizvodnje titanijuma se vremenom nije puno promijenila. U procesu proizvodnje se ruda zagrijava sa hlorom i ugljenikom:



Nastali TiCl_4 se putem frakcione destilacije odvaja od FeCl_3 i ostalih nečistoća, a onda redukuje rastopljenim magnezijumom u zatvorenoj pećnici u atmosferi argona:



Rastopljeni MgCl_2 se odvaja, i nakon hlađenja uklanja ispiranjem vodom i HCl, nakon čega zaostaje titanijum u obliku sundera.

Cirkonijum se može proizvesti na sličan način kao i titanijum. Cirkonijum se odlikuje velikom otpornošću ka koroziji što je veoma poželjna osobina u mnogim konstrukcijama. Primjenjuje se za legiranje čelika, a mala količina prisutnog hafnijuma (koji, normalno, prati cirkonijum) može još dodatno poboljšati osobine legure. Sam hafnijum se proizvodi na sličan način kao i cirkonijum ali u daleko manjim količinama.

ATOMSKE I FIZIČKE OSOBINE

Elementi ove grupe su sjajni, srebrni metali sa visokim tačkama topljenja. Bolje provode toplotu i elektricitet nego elementi u grupi prije njih, ali se ipak ne smatraju dobrim provodnicima u poređenju sa većinom drugih metala. Može se primijetiti da je metalna veza kod ovih elemenata jača nego kod prethodne grupe, čemu je definitivno doprinjeo dodatni *d*-elektron.

Mehaničke osobine ovih elemenata su pod velikim uticajem elemenata u tragovima (nečistoća) poput: O, N i C, koji metale čine krtnima i problematičnima u procesu obrade.

Kontrakcija lantanoida, i efekti iste, su u ovoj grupi očigledni te tako hafnijum ima radijus koji je gotovo pa identičan radijusu cirkonijuma. Posljedično Hf će imati primjetno veću gustinu. Gustina će takođe biti i jedna od tek nekoliko osobina u kojima su ova dva elementa bitno različita. Sličnosti su mnogobrojne, a sreću se u svim daljnjim grupama između drugog i trećeg člana grupe, ali nigdje neće biti više izražene nego u ovoj grupi.

Elementi ove grupe su relativno elektropozitivni, ali manje nego elementi prethodne grupe. Zagrijani na visoke temperature, oni će direktno reagovati sa većinom nemetala, a naročito kiseonikom, vodonikom, i u slučaju titanijuma, azotom. Njihova reaktivnost se povećava usitnjavanjem što se mora imati na umu prilikom njihove mašinske obrade. Najznačajnija osobina ovih elemenata je njihova izrazita otpornost prema koroziji koja nastaje kao posljedica formiranja čvrstog, prijanjajućeg i stabilnog oksidnog filma. Ova pojava posebno dolazi do izražaja kod cirkonijuma. Sa izuzetkom HF, druge mineralne kiseline, na sobnoj temperaturi, gotovo da nemaju efekta. Vodeni rastvori alkalija, čak i pri povišenim temperaturama, ne djeluju na ove metale. Prisustvo kiselina sa oksidirajućim dejstvom (poput azotne kiseline), često zna još dodatno redukovati reaktivnost metala najvjerovatnije retencijom oksidnog filma.

Hemizam hafnijuma nije istražen kao onaj cirkonijuma ili titanijuma, ali je jasno da su razlike hafnijuma i cirkonijuma minorne i tiču se tek rastvorljivosti njihovih jedinjenja. Najvažnije oksidaciono stanje ovih elemenata je +4. U ovom oksidacionom stanju, a posebno u slučaju dioksida i tetrahlorida, titanijum pokazuje mnogo sličnosti sa kalajem, koji je slične veličine.

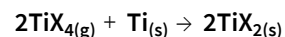
HEMIJSKA REAKTIVNOST I TRENDVI



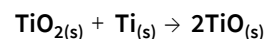
REAKCIJE I JEDINJENJA

Niža oksidaciona stanja su u jedinjenjima u slučaju Zr i Hf dosta manje zastupljena. I titanijum se u nižim oksidacionim stanjima dosta jednostavno oksiduje do +4 ali su njegova jedinjenja ipak zastupljena. Uklanjanjem *s*-para elektrona, ovi elementi imaju stepen oksidacije +2, dok daljim uklanjanjem jednog ili oba *d*-elektrona, mogu imati stepen oksidacije +3 i +4. Samo titanijum ima +2, +3 i +4, cirkonijum +4 i samo nekoliko jedinjenja sa +3, dok se hafnijum javlja isključivo sa oksidacionim brojem +4.

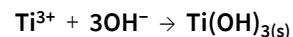
Stepen oksidacije +2 kod titanijuma ograničen je samo na oksid i neke dihalogenide. Od dihalogenida poznati su: dihlorid, dibromid i diiodid. Sva tri se mogu dobiti zagrijavanjem odgovarajućih tetrahalogenida sa elementarnim titanijumom:



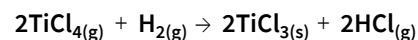
Sva tri dihalogenida su čvrste, u vodi nestabilne, supstance. Titanijum(II)-oksid, TiO , dobija se zagrijavanjem (na oko 1600 °C) titanijum dioksida sa elementarnim titanijumom:



Iako su jedinjenja titanijuma stepena oksidacije +3 redukciona sredstva, ipak Ti^{3+} -jon postoji u vodenim rastvorima. Ljubičasti $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ -jon je prilično hidroliziran. Ukoliko se rastvoru Ti^{3+} doda baza, dobija se crni titanijum(III)-hidroksid:



Sa stepenom oksidacije +3, titanijum gradi sva četiri halogenida, ali je od njih najvažniji trihlorid. Titanijum-trihlorid, TiCl_3 , dobija se redukcijom titanijum tetrahalogenida vodonikom na 450 °C:



Dužim zagrijavanjem na 600 °C se ovaj trihlorid disproporcionira na jedinjenja stepena oksidacije +4 i +2.

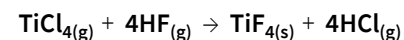
Jedinjenja hafnijuma stepena oksidacije +3, ograničena su samo na trihalogenide.

Stepen oksidacije +4 je prisutan kod sva tri elementa. Pretežno su to kovalentna jedinjenja. Umjesto M^{4+} jona u vodenim rastvorima nailazimo na okso-katjone- MO^{2+} koji se nazivaju titanil (TiO^{2+}), cirkonil (ZrO^{2+}) i hafnil (HfO^{2+})-jon. Težnja stvaranja tih okso-katjona, opada u grupi prema dolje. Sve tetrahalogenide prave sva tri elementa. Nastali tetrahalogenidi će biti čvrste supstance s niskom tačkom topljenja, a u vodenom rastvoru će hidrolizirati:



Kod titanijuma s viškom vode, hidroliza može ići do TiO_2 . Sva tri elementa će takođe stvarati halogeno-komplekse, $\text{M}_2(\text{TiX}_6)$, a njihova stabilnost će opadati od fluora do joda. Na osnovu različite rastvorljivosti kompleksa cirkonijuma i hafnijuma, mogu se ova dva elementa i razdvojiti frakcionom kristalizacijom.

Kod titanijuma se sva četiri tetrahalogenida mogu dobiti direktnom sintezom iz elemenata, ali se u praksi tako dobijaju samo tetrabromid i tetraiodid. Titanijum tetrahlorid se dobija zagrijavanjem titanijum dioksida sa ugljenikom u struju hlora, a tetrafluorid djelovanjem fluorovodonika u višku na tetrahlorid:



Tetrahalogenidi cirkonijuma se dobijaju na analogan način kao tetrahalogenidi titanijuma. Njihovi vodeni rastvori će biti manje hidrolizirani nego u slučaju odgovarajućih tetrahalogenida titanijuma.

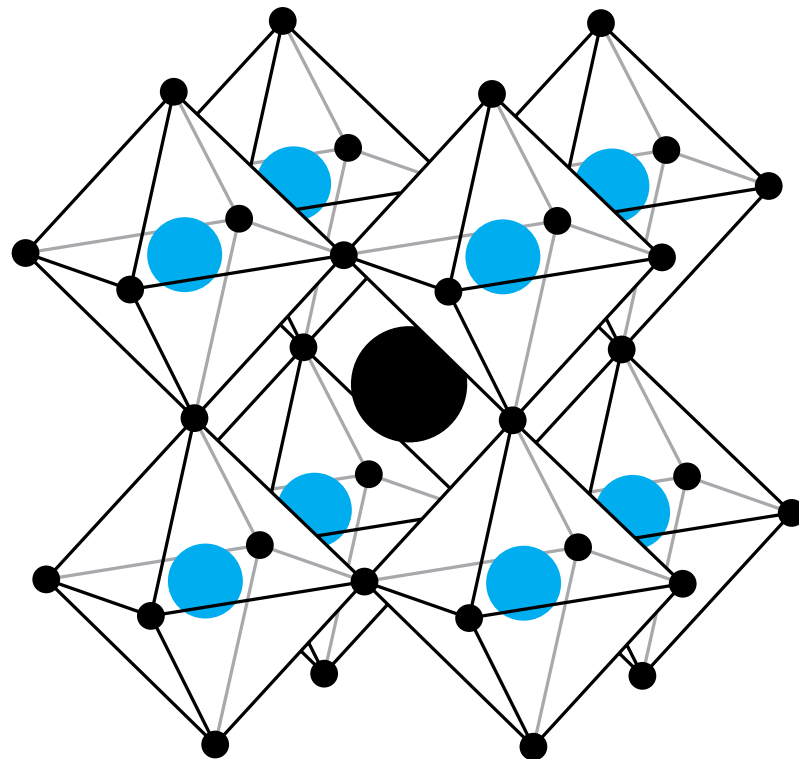
Najvažnije i najpoznatije jedinjenje titanijuma je titanijum(IV)-oksid, TiO_2 , koji se može dobiti u tri kristalizirane forme kao: rutil, brukit i anatas. Titanijum dioksid se koristi kao bijela boja, a zahvaljujući velikom indeksu loma, u kristaliziranoj formi ima visoki sjaj. Upravo zbog sjaja se često sreće kao manje vrijedan vještački dragi kamen. Titanijum dioksid ima amfoterne osobine i lagano se rastvara u koncentrovanoj sumpornoj kiselini. Topljenjem TiO_2 sa oksidima, hidroksidima ili karbonatima metala, nastaju jedinjenja koja se jednim imenom nazivaju titanati. Struktura nastalih titanata



nije uniformna, a mogu imati formu spinela ili u nekim slučajevima i kompleksnog oksida perovskita.

Perovskiti predstavljaju veliku grupu kristalnih keramika opšte formule ABO_3 , gdje su A i B – katjoni različitih veličina (npr. $LaMnO_3$). Idealna struktura perovskita je primitivna kubična struktura, ali se usljed različitih veličina A i B-katjona ta struktura modifikuje. Prvi otkriveni i opisani perovskit je bio $CaTiO_3$ pronađen na Uralu u Rusiji. Opisan je 1830. godine od strane geologa Gustava Rozea, koji ga je imenovao po poznatom ruskom mineralogu, grofu Levu Aleksejeviču fon Perovskom (Count Lev Aleksevich von Perovski). Danas je poznato veoma mnogo kombinacija elemenata koji po svojoj strukturi pripadaju porodici perovskita.

Slika 10
Idealna struktura perovskita



Cirkonijum(IV)-oksid, ZrO_2 , je amfoteran, ali u odnosu na TiO_2 ima malo izraženiji bazni karakter i može se rastvoriti u HF. Ima visoku tačku topljenja ($2700\text{ }^{\circ}\text{C}$) i njegova velika vatrostalnost ga čini važnim u metalurgiji, ali i izgradnji nuklearnih reaktora. Cirkonijum dioksid ne apsorbuje neutrone. Topljenjem sa alkalijama daje cirkonate koji su uglavnom kompleksni oksidi tipa spinela ili perovskita.

Hafnijum (IV)-oksid, HfO_2 , najvažnije je i najviše prisutno jedinjenje hafnijuma. To je bezbojni oksid blago baznog karaktera. Rastvara se u koncentrovanoj sumpornoj i fluorovodoničnoj kiselini.

Vanadijum, niobijum i tantal



1s²
2s² 2p⁶
3s² 3p⁶ 3d³
4s²

1s²
2s² 2p⁶
3s² 3p⁶ 3d¹⁰
4s² 4p⁶ 4d⁴
5s¹

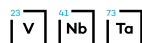
1s²
2s² 2p⁶
3s² 3p⁶ 3d¹⁰
4s² 4p⁶ 4d¹⁰ 4f¹⁴
5s² 5p⁶ 5d³
6s²

Otkriće vanadijuma, niobijuma i tantala se desilo početkom 19. vijeka i u početku je bilo praćeno sa određenom dozom nesigurnosti i konfuzije usljed izrazite sličnosti ovih elemenata. Otkriće vanadijuma se pripisuje meksičkom mineralogu Andresu Manuelu del Riu (Andrés Manuel del Río) 1801. godine u mineralu vanadinitu. Vanadijum je ponovo pronašao i N. G. Sefstrem (N. G. Sefström) 1830. godine u željeznim rudama iz Švedske. Prilikom otkrića vanadijuma, utvrđeno je da su njegova jedinjenja vizuelno interesantna i obojena, te je on nazvan prema skandinavskoj boginji ljubavi i ljepote Vanadis. Interesantno je spomenuti da se do 1846. godine smatralo da su niobijum i tantal jedan te isti element. Element tantal je otkrio A. G. Ekeberg 1802. godine, a zbog teškoga rastvaranja njegovih jedinjenja u kiselinama, odnosno zbog teškog dobijanja (muke Tantalove) ga je nazvao po liku iz grčke mitologije, Tantalu. Niobijum je sa druge strane nazvan po Tantalovoj ćerki Niobi, a otkrio ga je engleski hemičar Čarls Hatčet (Charles Hatchett), 1801. godine.

Prisustvo ovih elemenata u zemljinoj kori opada približno za red veličine od vanadijuma do niobijuma i opet od niobijuma do tantala. Vanadijuma ima oko 0,0136% u Zemljinoj kori i devetnaesti je element po prisustvu i peti po zastupljenosti među prelaznim metalima nakon: Fe, Ti, Mn i Zr. Sa druge strane treba primijetiti da je on u zemljinoj kori vrlo slabo koncentrisan i dolazi u obliku različitih minerala uz samo nekoliko depozita sa značajnijim prisustvom. Većina vanadijuma se dobija kao koprodukt uz druge materijale. Njegovi naznačajniji komercijalni izvori su rude sa titanom i željezom. Niobijum i tantal se usljed hemijskih sličnosti najčešće javljaju skupa u mineralima kolumbitu i tantalitu.

Zbog toga što se obično proizvodi sa drugim materijalima, dostupnost i ekonomičnost dobijanja vanadijuma je povezana sa dobijanjem koprodukata. Uobičajena procedura uključuje pečenje zdrobljene rude sa NaCl ili Na₂CO₃ na 850 °C. Ovim se dobija NaVO₃, natrijum-vanadat, koji se dalje ispira sa vodom. Zakišeljavanjem sumpornom kiselinom na pH 2–3, taloži se „crveni kolač“, polivanadat, koji na 700 °C daje crni vanadijum pentoksid. Vanadijum se dalje može dobiti redukcijom. On se koristi kao aditiv u čelicima, u kojima sa prisutnim ugljenikom formira V₄C₃. Takvi čelici su posebno otporni na habanje i postojani na visokim temperaturama. Njihova primjena je posebno značajna u području alatnih mašina.

PROIZVODNJA I UPOTREBA



ATOMSKE I FIZIČKE OSOBINE

Proizvodnja niobijuma i tantala je manjeg obima od proizvodnje vanadijuma, jer su procesi koje uključuje dosta komplikovaniji. Niobijum se koristi u proizvodnji nekoliko vrsta nehrđajućih čelika za upotrebu na visokim temperaturama i Nb/Zr žica koje se koriste u superprovodljivim magnetima. Ekstremna otpornost ka koroziji tantala na normalnim temperaturama (zbog prisustva postojanog oksidnog filma), vodi ka njegovoj aplikaciji u konstrukciji hemijskih postrojenja. Potpuna otpornost na tjelesne tečnosti ga čini pogodnim materijalom za operacione i materijale za popravke kostiju u ljudskom tijelu. Dosta se koristi u elektronskoj industriji u proizvodnji kondenzatora gdje je oksidni film efikasan izolator.

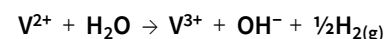
Sva tri elementa su sjajno srebrene boje i tipično metalnog izgleda. U čistom stanju dosta su mekani ali nečistoće ih čine čvršćima. Niobijum i tantal su gotovo identične veličine, kao posljedica kontrakcije lantanoida. Otuda i dolazi velika gustina tantala. Jača metalna veza se javlja na račun smanjenog uticaja jezgre na 4*d* i 5*d*-elektrone, što za posljedicu ima veće tačke topljenja i ključanja. Ovo je posebno izraženo u ovoj i u narednoj grupi prelaznih elemenata. U prvoj tranzicionoj seriji vanadijum je posljednji element kod kojega se (n-1)*d*-elektroni još ne javljaju u unutrašnjim orbitalama (čime postaju nedostupnim za vezivanje). Posljedično, njegova tačka topljenja ima najveću vrijednost u seriji, a on je i posljednji element čije komponente sa oksidacionim stanjem grupe nisu jaki oksidansi. U drugoj i trećoj seriji ulazak (n-1)*d*-elektrona u elektronsku ljusku je odložen i molibden i tungsten u grupi 6 imaju najveće tačke topljenja. Energije jonizacije su uobičajene za prelazne elemente, a lagani porast kod tantala, analogan je onom kod hafnijuma (mali radijus u odnosu na položaj u periodnom sistemu).

HEMIJSKA REAKTIVNOST I TRENDVI

Razlike u elektronskoj konfiguraciji gotovo ne utiču na hemijsko ponašanje ovih elemenata. Elementi pete grupe su na mnogo načina slični elementima četvrte grupe. Oni reaguju sa većinom nemetala, dajući produkte izražene nestehiometrije. Njihova otpornost ka koroziji nastaje zbog formiranja površinskih slojeva oksida, posebno efikasnih kod tantala. Otpornost ka koroziji raste u grupi prema dolje. Osim kad je zagrijan, tantal reaguje samo sa oleumom, HF ili mješavinom HF i HNO₃. Vanadijum i niobijum reaguju sa koncentrisanim mineralnim kiselinama. Topljenjem sa bazama daju vanadate, niobate i tantalate.

Hemija ovih elemenata je pod velikim uticajem sličnosti drugog i trećeg člana, ali manje nego Hf i Zr jer razlika uticaja porasta naboja jezgra na 4*d* i 5*d*-elektrone postaje sve veća kako se u periodnom sistemu pomjeramo na desno. Oksidaciona stanja +2, +3, +4 i +5 ima samo V (sva su karakteristično obojena) uz napomenu da je njegovo najstabilnije oksidaciono stanje +4.

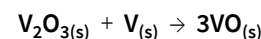
Jedinjenja stepena oksidacije +2 nalazimo samo kod V. U vodenim rastvorima egzistira ljubičasti V²⁺ jon kojega voda lako oksiduje do stepena oksidacije +3:



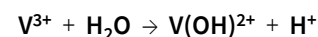
Od halogenida poznati su dihlorid i dijodid. Dihlorid se dobija zagrijavanjem VCl₃ u struji azota na 800 °C:



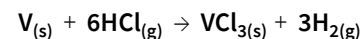
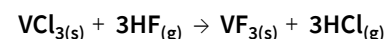
A od oksida vanadijum(II)-oksid koji je bazan i ima jonski karakter:



Jedinjenja stepena oksidacije +3 nalazimo uglavnom kod V dok su kod Nb i Ta poznati samo neki trihalogenidi. U vodenim rastvorima egzistira zeleni V³⁺-jon u hidroliziranom stanju:

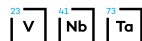


Kod V su poznata sva četiri trihalogenida, uz napomenu da se tribromid i trijodod dobijaju direktnom sintezom uz zagrijavanje, a fluorid i hlorid sljedećim reakcijama:

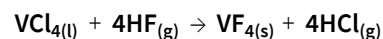
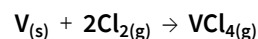


Vanadijum(III)-oksid, V₂O₃, crne boje, nastaje zagrijavanjem V₂O₅ sa vodoničkom. Stajanjem na zraku se polako oksiduje do dioksida.

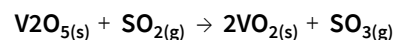
REAKCIJE I JEDINJENJA



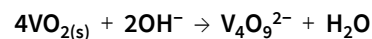
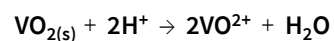
Jedinjenja stepena oksidacije +4 nalazimo kod sva tri elementa. U vodenim rastvorima ne egzistira V^{4+} -jon već plavo obojeni vanadil jon VO_2^{2+} . Vanadil jon je vrlo vjerovatno najstabilniji dvoatomni jon i pravi kompleksna jedinjenja sa hloridom, fluoridom i oksalatom kao ligandima. Oblik u kojem postoje rastvorljiva Nb(IV) i Ta(IV)-jedinjenja nije moguće objasniti postojanjem ekvivalenata vanadil jonu. Sva tri elementa grade tetrahalogenide. Tetrahalogenidi VF_4 i VCl_4 su kovalentnog karaktera:



Tetrahalogenidi su rastvorljivi u vodi. Bitno je spomenuti i postojanje vanadil-halogenida VOF_2 , $VOCl_2$ i $VOBr_2$, ali i tetrajodida kod niobijuma NbI_4 i tantala TaI_4 . Niobijum i tantal će sa stepenom oksidacije +4 graditi i okside i to NbO_2 i TaO_2 . Što se oksida tiče, vanadijum će sa stepenom oksidacije +4 graditi tamnoplavi vanadijum dioksid, VO_2 , koji se jednostavno dobija od vanadijum(V)-oksida sljedećom reakcijom:

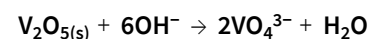


VO_2 ima amfoterman karakter te će u kiselinama davati vanadil jon, a u bazama nestabilne vanadate:

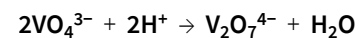


Jedinjenja stepena oksidacije +5 nalazimo kod svih pripadnika grupe i to su važna jedinjenja elemenata ove grupe. Sa halogenim elementima vanadijum će davati jedinjenja tipa pentahalogenida samo sa snažnim oksidansom poput fluora. Međutim, poznati su oksihalogenidi tipa VOF_3 , $VOCl_3$ i $VOBr_3$. Niobijum i tantal grade sva četiri pentahalogenida. Niobijum će pored pentahalogenida tipa NbX_5 graditi i oksihalogenide: $NbOF_3$, $NbOCl_3$ i $NbOBr_3$, a tantal će slično graditi pentahalogenide TaX_5 . Što se tiče kompleksnih jedinjenja sa halogenim elementima, kod niobijuma će to dominantno biti oksihalogenokompleksi ($NbOF_5^{2-}$ ili $NbOF_6^{3-}$) a kod tantala jednostavniji halogenokompleksi (TaF_7^{2-}).

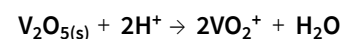
Sva tri elementa grade okside stepena oksidacije +5. V_2O_5 je amfoteran, žuto-narandžasti oksid koji rastvaranjem u kiselinama daje vanadan jon VO_2^+ , a u bazama ortovanadat jon VO_4^{3-} . Ortovanadati su stabilni iznad pH 12. V_2O_5 je potentan katalizator, posebno u organskoj hemiji.



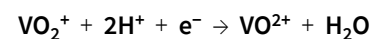
Na pH 10–12 kristaliziraju divanadati (pirovanadati):



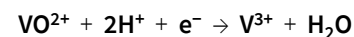
Na području pH ispod 10 nastaju različiti metavanadati, i to tetra-metavanadati, $M_4V_4O_{12}$, a na pH do 6,5 heksa-metavanadati $M_4V_6O_{17}$. Ispod pH 1,3 nastaje žuti vanadan-jon, VO_2^+ :



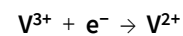
Redukcijom vanadan jona sa slabim redukcionim sredstvima poput Fe^{2+} , ili H_2S nastaje plavi vanadil-jon:



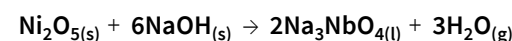
Dok uz nešto jača redukciona sredstva poput Sn^{2+} , redukcija ide do zelenog V^{3+} -jona:



Sa snažnijim redukcionim sredstvima, redukcija ide do ljubičastog V^{2+} -jona:



Nb_2O_5 i Ta_2O_5 su pretežno kiseli i u reakciji sa bazama daju niobate i tantalate. Niobijum(V)-oksid tako na povišenim temperaturama reaguje sa bazama i daje u vodi rastvorljivi niobat:



Tantal(V)-oksid se ponaša kao i niobijum(V)-oksid.

Hrom, molibden i volfram



1s²
2s² 2p⁶
3s² 3p⁶ 3d⁵
4s¹

1s²
2s² 2p⁶
3s² 3p⁶ 3d¹⁰
4s² 4p⁶ 4d⁵
5s¹

1s²
2s² 2p⁶
3s² 3p⁶ 3d¹⁰
4s² 4p⁶ 4d¹⁰ 4f¹⁴
5s² 5p⁶ 5d⁴
6s²

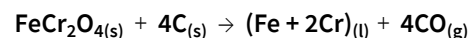
Poznati švedski hemičar K. V. Šile (C. W. Scheele) je 1778. godine iz minerala molibdenita (MoS₂) izdvojio oksid novog elementa molibdena. Metalni molibden je izolovan 3 do 4 godine poslije, od strane P. J. Hjelma zagrijavanjem oksida sa ugljem. Ime potiče od grčke riječi za olovo (grč. *Molybdos* – olovo), zahvaljujući drevnoj zabuni vezanoj za bilo koji meki crni mineral koji je mogao biti korišten za pisanje. Tokom 1781. godine, Šile je skupa sa T. Bergmanom izolovao novi oksid, ovaj put iz minerala šelita (CaWO₄) koji se u to vrijeme nazivao „tungsten“ (šved. *tung sten* – teški kamen). Dvije godine potom, španska braća H. H. de Elujar i F. de Elujar (J. J. d'Elhuyar i F. d'Elhuyar) su pokazali da je dati oksid činio i mineral volframit i redukovali su ga do metala zagrijavanjem sa ugljem. Otkriće hroma je vezano za francuskog naučnika L. N. Voklen (L. N. Vauquelin) koji je 1797. godine otkrio oksid elementa u sibirskom mineralukrokoitu (PbCrO₄), iz kojeg je iduće godine izolovao sam metal redukcijom sa ugljenom. Pronađeni metal je nazvan hrom (grč. *chroma* – boja) zbog različitih boja njegovih jedinjenja. Od njihovog otkrića, metali ove grupe i njihove komponente su postali izuzetno važni u industriji i bioneorganskoj hemiji.

Hrom je po prisutnim količinama sličan vanadijumu dok su Mo i W mnogo rjeđi i koncentracija njihovih ruda je niska. Jedina ruda hroma od komercijalnog značaja je hromit, FeCr₂O₄, koja se proizvodi uglavnom u Južnoj Africi (96% poznatih rezervi), bivšem SSSR-u i Filipinima. Druge značajne rude su krokoit, PbCrO₄, i eskolait, Cr₂O₃, kao i drago kamenje smaragd i rubin, koji svoju boju duguju tragovima hroma. Najznačajnija ruda molibdena je molibdenit, MoS₂, slojevite strukture, slično grafitu, sa najvećim poznatim depozitom u Koloradu, SAD, i manje značajnim nalazištima u Kanadi i Čileu. Manje značajna ruda je vulfenit, PbMoO. Volfram se javlja u formi šelita, CaWO₄, ferberita, FeWO₄, i volframita, (Fe,Mn)WO₄, koji se nalaze dominantno u Kini (75% svjetskih rezervi), bivšem SSSR-u, Austriji i Portugalu.

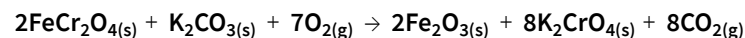


PROIZVODNJA I UPOTREBA

Hrom se najčešće proizvodi u dva oblika: kao ferohrom, redukcijom hromita ugljem u električnoj peći ili kao metalni hrom redukcijom Cr_2O_3 .

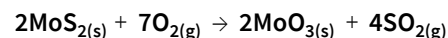


Ferohrom kao legura željeza i hroma se koristi direktno kao aditiv u proizvodnji hromnih čelika, dok se čisti hrom koristi u proizvodnji legura koje nisu bazirane na željezu. Čisti hrom se može dobiti zagrijavanjem hromita sa kalijum ili natrijum karbonatom.

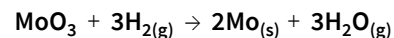


U elementarnom stanju, upotreba hroma je ograničena zbog njegovih loših mehaničkih osobina. Kalijum hromat, koji je koprodukt proizvodnje hroma, je baza za proizvodnju svih industrijski važnih hemikalija hroma.

Molibden se dobija kao primarni ili kao koprodukt u proizvodnji bakra. U oba slučaja MoS_2 se izdvaja flotacijom i potom transformiše u MoO_3 .



Preko 80% molibdena se koristi u proizvodnji nehrđajućih čelika i sofisticiranih alata. Sam MoO_3 može biti korišten direktno ili nakon konverzije u druga molibdenova jedinjenja. Elementarni Mo dobija se redukcijom vodonikom:



Molibden nalazi važnu primjenu kao katalizator u petrohemijskim procesima te kao materijal elektroda. Čelici legirani molibdenom su vrlo tvrdi i dobro podnose visoke temperature.

Proizvodnja volframa zavisi od tipa rude koji se koristi. Ako se kao ruda koristi volframit, proces se odvija sa NaOH , a ako je ruda šelit, proces se odvija sa HCl -om. U oba slučaja se dobija volframova kiselina (vodeni WO_3) koja se redukuje do metala zagrijavanjem sa vodonikom na 850°C . Polovina proizvedenog volframa se koristi kao karbid, WC , koji je ekstremno tvrd i otporan na habanje što ga čini idealnim za izradu različitih alata. Osim toga,

na bazi volframa se proizvode različite legure stabilne na visokim temperaturama, no i dalje je najvažnija upotreba čistog metala kao sastavnog dijela električnih sijalica čija upotreba nije značajno poboljšana od 1908. godine.

Svaki od elemenata ove grupe se prirodno javlja u obliku različitih izotopa, što je limitiralo tačnost sa kojom su mjerene njihove atomske mase, posebno u slučaju Mo i W. Ovi elementi imaju tipične metalne strukture i srebreno metalni izgled, te su u čistom stanju dosta mekani. Međutim, najočiglednija karakteristika, bar u slučaju molibdena i volframa, je njihova visoka tačka topljenja i ključanja. Volfram se tako odlikuje najvećom tačkom topljenja od svih metala i od svih elemenata, isključujući ugljenik. Kao i u prethodnoj grupi prelaznih metala, njihovo ponašanje i relativna stabilnost različitih oksidacionih stanja mogu biti objašnjena ulogom $(n-1)$ d -elektrona. U poređenju sa vanadijumom, hrom ima nižu tačku topljenja. To implicira da $3d$ -elektroni ulaze u inertne elektronske ljuske atoma, te su manje spremni biti delokalizovani formiranjem metalne veze. Ovo se takođe ogleda i u činjenici da je najstabilnije oksidaciono stanje opalo na +3, dok je Cr(VI) jak oksidans. Od težih pripadnika grupe, volfram je u oksidacionom stanju grupe posljednji element u trećoj tranzicijonij seriji kod kojeg su svi $5d$ -elektroni uključeni u metalnu vezu.

Na sobnoj temperaturi su sva tri elementa otporna na atmosferalije, što je razlog širokoj upotrebi hroma u zaštiti drugih, više reaktivnih metala. Njihova osjetljivost prema atmosferalijama se povećava na visokim temperaturama, kada oni počinju reagovati sa mnogim nemetalima, dajući često nestehiometrijske proizvode. Hrom je sa kiselinama nešto reaktivniji nego molibden i volfram, uz napomenu da njegova reaktivnost ovisi o čistoći, te se često pasivizira. Stoga se lako rastvara u razblaženoj HCl , ali se, ako je jako čist, čini otporan na djelovanje razblažene H_2SO_4 . Slično, HNO_3 bilo da je razblažena ili koncentrisana, kao i *aqua regia*, pasiviziraju hrom iz razloga koji nisu dovoljno jasni. U prisustvu oksidirajućih supstanci poput KNO_3 ili KClO_3 , dolazi do rapidne reakcije i nastanka MO_4^{2-} .

I u ovoj grupi se dešava da su dva teža elementa dosta slična i pokazuju značajne razlike u poređenju sa najlakšim elementom. Ovo je najočiglednije u relativnoj stabilnosti različitih oksidacionih stanja.

ATOMSKE I FIZIČKE OSOBINE

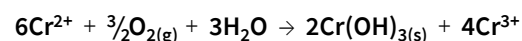
HEMIJSKA REAKTIVNOST I TRENDVI



REAKCIJE I JEDINJENJA

Stabilnost oksidacionog stanja grupe (+6) se objašnjava u prethodno navedenom tekstu. Oksidaciona stanja +5 i +4 su u slučaju hroma prisutna u nestabilnim međuproduktima, a +3 je njegovo najstabilnije oksidaciono stanje. Hemija molibdena i volframa sa oksidacionim stanjima od +5 do +2 je dominirana klasterima i višestruko povezanim specijama, koje posebno u slučaju molibdena, bivaju ekstenzivno proučavane posljednjih godina. Ovo nije samo iz razloga interesantnog hemizma istih, već i zbog uloge molibdena u biološkim procesima, te katalize reakcija uklanjanja sumpora i njegovih jedinjenja iz naftnih derivata.

Jedinjenja stepena oksidacija +2 grade svi elementi grupe. Svi takođe grade dihalogenide. U vodenim rastvorima može se pronaći Cr^{2+} (plavo obojeni kompleks $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) ali ne i Mo^{2+} i W^{2+} . Treba napomenuti da je Cr^{2+} nestabilan, te da se lako oksiduje kiseonikom iz zraka. Rastvor Cr^{2+} može potpuno ukloniti kiseonik iz gasova:



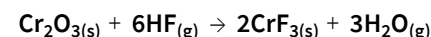
Vodeni rastvor Cr^{2+} reaguje sa bazama, pri čemu nastaje $\text{Cr}(\text{OH})_2$, koji se opet vrlo brzo oksiduje kiseonikom iz zraka u $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Od oksida sa stepenom oksidacije +2 treba spomenuti hrom(II)-oksid, CrO . Od spomenutih jedinjenja dvovalentnog hroma po relativnoj stabilnosti se izdvaja hrom(II)-acetat.

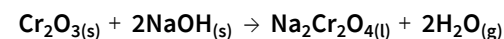
Jedinjenja stepena oksidacije +3 grade svi elementi grupe i ona se kod hroma odlikuju velikom stabilnošću. Pored kompleksa koje gradi, za hrom je bitno spomenuti $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, ljubičaste boje. Uz eventualno prisustvo hloridnih jona u rastvoru, boja se mijenja u svijetlozelenu zbog zamjene jedne molekule vode s hloridnim jonom, a ukoliko se zamjeni još jedna molekula vode rastvor postaje tamnozelen. Nastale strukture se posmatraju kao izomeri:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	ljubičast
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	svijetlozelen
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_3$	tamnozelen

Hrom sa stepenom oksidacije +3 gradi sva četiri halogenida:



Hrom(III)-oksid, Cr_2O_3 , se laboratorijski može dobiti raspadanjem amonijum-dihromata. Zbog svoje karakteristično zelene boje se upotrebljava kao pigment. Topljenjem sa bazama daje hromite:



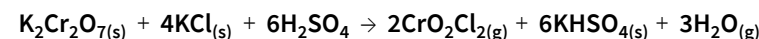
Sam žareni Cr_2O_3 se ne rastvara ni u bazama ni u kiselinama. Od jedinjenja sa stepenom oksidacije +3 kod hroma je bitno spomenuti i hrom(III)-perhlorat, hrom(III)-sulfat i hrom(III)-nitrat. Tu su naravno i dvogube soli hroma. Ako hrom(III)-sulfat kristalizira iz rastvora koji sadrže i sulfate nekih drugih metala (pr. K, Na), nastaju tamnoljubičasti kristali hrom-alauna opšte formule: $\text{MCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Kompleksna mnogobrojna jedinjenja Cr^{3+} -jona, iako interesantna, na ovom mjestu neće biti posebno razmatrana.

Kod molibdena su poznata sva četiri trihalogenida, a u vodenim rastvorima je vjerovatno pisutan Mo^{3+} ili hidrolizom nastali okso-katjon, MoO^+ . Sa druge strane, volfram, sa izuzetkom malog broja kompleksa (uglavnom sa halogenidima), praktično ne pravi jedinjenja stepena oksidacije +3.

Jedinjenja stepena oksidacije +4 su kod hroma (sa izuzetkom CrCl_4) praktično nepoznata, dok molibden i volfram grade dosta nestabilne tetrahloride. Pored toga, sa stepenom oksidacije +4, molibden i volfram grade i oktacijanokomplekse $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$ i $\text{W}(\text{CN})_8^{4-}$.

Jedinjenja stepena oksidacije +5 su kod hroma prisutna tek kod malog broja kompleksa i u CrF_5 . Molibden i volfram će graditi odgovarajuće halogenide i okside: Mo_2O_5 i W_2O_5 , te mnoge komplekse.

Jedinjenja stepena oksidacije +6 kod elemenata ove grupe su prisutna u relativno velikom broju. Sa halogenim elementima hrom će graditi hromil-fluorid i hromil-hlorid (CrO_2F_2 i CrO_2Cl_2), i pored činjenice da nema naznaka postojanja hromil-katjona, CrO_2^{2+} .

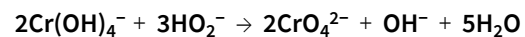
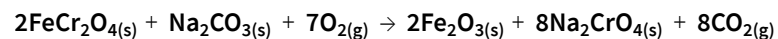




Hromil-bromid i hromil-jodid nisu pronađeni, a razlog može biti laka oksidacija bromida i jodida sa šesterovalentnim hromom.

Kod molibdena i volframa su poznata jedinjenja sa hlorom i fluorom: MoO₂Cl₂ i WO₂Cl₂, kao i MoOF₄ i WOF₄.

Hromati i dihromati predstavljaju važnije predstavnike jedinjenja hroma sa ovim stepenom oksidacije. Natrijev-hromat se industrijski dobija oksidacijom hromita zrakom, u prisustvu natrijum-karbonata, a u laboratorijskim uslovima oksidacijom vodonik-peroksidom:



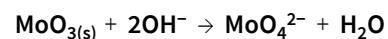
U baznoj sredini stabilni hromat je žuto obojen, ali se dodatkom kiseline boja mijenja u narandžastu boju dihromata:



Dihromatni jon je u kiselim rastvorima vrlo jako oksidaciono sredstvo, dok je hromatni jon u baznoj sredini vrlo slabo oksidaciono sredstvo. Uz višak koncentrisane sumporne kiseline, u zasićenom rastvoru natrijum-dihromata nastaju crvenosmeđi kristali hrom(VI)-oksida, CrO₃, koji se dobro rastvara u vodi.

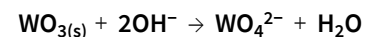
Poznata su sva tri oksida šesterovalentnih elemenata ove grupe (CrO₃, MoO₃ i WO₃) i njima odgovarajuće kiseline (H₂CrO₄, H₂MoO₄ i H₂WO₄) čija jačina opada od Cr prema W. Soli navedenih kiselina su hromati, molibdati i volframat, a za njihovu redukciju su neophodni vrlo jaki oksidansi. Anjoni datih kiselina pokazuju sklonost polimerizaciji (naročito MoO₄²⁻ i WO₄²⁻).

Molibden(VI)-oksid je, kako je prethodno navedeno, najpoznatije jedinjenje molibdena i sirovina za dobijanje svih drugih jedinjenja. Reaguje sa jakim bazama:

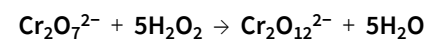


Najvažnije jedinjenje i oksid volframa sa stepenom oksidacije +6 je WO₃ koji

u reakciji sa bazama daje ortovolframat-jon, WO₄²⁻.

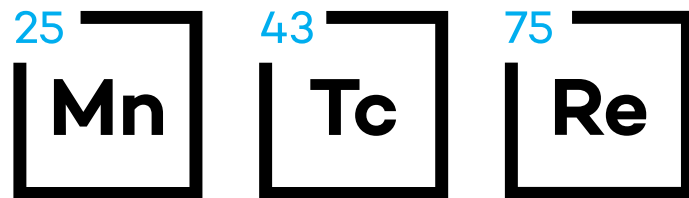


Pored oksida, kod hroma je važno spomenuti i postojanje perokso-jedinjenja. Perokso-dihromati (tamnoplave boje) nastaju ako se kiselim rastvorima dihromata doda vodonik-peroksid:



Perokso-dihromati su nestabilni u vodenim rastvorima, ali ako se vodeni rastvor peroksida kojem je dodan eter pomiješa sa rastvorom dihromata, perokso-dihromat prelazi u eter, pri čemu ga boji intenzivno plavom bojom (dokaz hroma u analitičkoj hemiji).

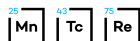
Mangan, tehnicijum i renijum

1s²2s² 2p⁶3s² 3p⁶ 3d⁵4s²1s²2s² 2p⁶3s² 3p⁶ 3d¹⁰4s² 4p⁶ 4d⁵5s²1s²2s² 2p⁶3s² 3p⁶ 3d¹⁰4s² 4p⁶ 4d¹⁰ 4f¹⁴5s² 5p⁶ 5d⁵6s²

Gledano po istoriji otkrića i prisutnosti, teško je naći grupu sa većim kontrastima nego što je to grupa mangana. Godišnje se koriste milioni tona mangana i njegov najčešći mineral piroluzit se koristi u proizvodnji stakla još od doba faraona. Sa druge strane, tehnicijum i renijum su veoma rijetki i otkriveni su tek u moderno doba, tehnicijum kao prvi vještački proizvedeni element i renijum kao posljednji otkriveni prirodno prisutni element. Metalni mangan je prvi put izolovan 1774. godine kada je K. V. Šile (C. W. Scheele) primijetio da piroluzit sadrži novi element. Njegov kolega, takođe Šveđanin, J. G. Gan (J. G. Gahn) je u daljim eksperimentima zagrijavao MnO₂ sa mješavinom uglja i ulja. Čistoća tako dobijenog mangana je bila niska, a visoko čist mangan je dobijen tek poslije 1930. godine nakon elektrolize Mn²⁺ rastvora. U Mendeljejevom periodnom sistemu grupu mangana su sačinjavali tada neotkriveni eka-mangan (Z = 43) i dvi-mangan (Z = 75). Potvrda postojanja ovih nedostajućih elemenata se desila tek kada je Mozli (H. G. J. Moseley) predstavio metodu X-ray spektroskopske analize. Potom su 1925. V. Nodak (W. Noddack), I. Take (I. Tacke) i O. Berg, otkrili element 75 u uzorku gadolinita (silikatberilijuma, željeza i lantanida) i nazvali ga renijum po rijeci Rajni. Renijum je takođe otkriven nezavisno od strane F. H. Loringa i J. F. G. Drucea u jedinjenjima mangana, ali se danas najčešće izdvaja iz prašine nastale pečenjem CuMo ruda. Nodak je takođe tvrdio da je detektovao element 43, ali se pokazalo da je ova tvrdnja netačna i sam element je u stvari otkriven 1937. godine u Italiji, od strane S. Periera i E. Sagrea (S. Perrier i E. Sagré) u uzorku molibdena bombardovanog jezgri deuterijuma u ciklotronu. Element je bio prisutan u obliku izotopa ^{95m}Tc i ^{97m}Tc sa vremenom poluraspada 61 i 90 dana. Naziv tehnicijum (grč. τεχνιτός – vještački) je potpuno odgovarajući iako se zanemarljive količine ⁹⁹Tc ipak pojavljuju prirodno kao rezultat spontane fisije uranijuma.

U prirodi se tehnicijum nalazi (kao što je prethodno navedeno) u izuzetno malim količinama. Koncentracija renijuma u Zemljinoj kori je ekstremno niska (oko 7 · 10⁻⁸% tj. 0,0007ppm) a uz to je veoma slabo koncentrisan. Zbog hemijske sličnosti molibdenu, nalazi se ponekad prisutan u molibdenatima u koncentracijama do 0,2%. Sa druge strane mangan (0,106% tj. 1060ppm) je dvanaesti element po zastupljenosti i treći od preleznih elemenata (više ima samo željeza i titana). Pronalazi se u 300 različitih i široko rasprostranjenih minerala od kojih je oko 12 od komercijalne važnosti. Kao komercijalno bitni, tako se javljaju piroluzit (MnO₂), hausmanit (Mn₃O₄), i rodohrozit (MnCO₃). Navedeni depoziti nalaze se u:

PROIZVODNJA I UPOTREBA



bivšem SSSR-u, Gabonu, Južnoj Africi, Brazilu, Australiji, Indiji i Kini. Preko 90% svih proizvedenih ruda mangana se koristi u proizvodnji čelika, najčešće u obliku feromangana. Oni se proizvode redukcijom odgovarajućih količina MnO_2 i Fe_2O_3 sa ugljem u visokim pećima. Pri tome se dodaju dolomit i krečnjak kako bi se uklonio silicijum-dioksid u vidu šljake. Čisti mangan se proizvodi elektrolizom vodenog rastvora mangan(II)-sulfata. Svi čelici sadrže određenu količinu mangana koji ima dvostruku svrhu. On tako u kombinaciji sa sumporom formira MnS koji se izdvaja u vidu šljake čime se spriječava formiranje FeS koji bi činio čelik lomljivim. Pored toga, mangan se jedini sa kiseonikom, sa kojim formira MnO , čime se spriječava formiranje mjehurića i rupica u hladnom čeliku. Sa druge strane, prisustvo mangana kao legirajućeg elementa povećava tvrdoću čelika. Važna, ali ne tako široko rasprostranjena primjena je pronađena i za legure mangana koje nisu bazirane na željezu. Jedinjenja mangana takođe imaju značajnu primjenu koja će biti diskutovana u nastavku teksta. Tehnicijum se dobija iz nuklearnih elektrana gdje čini oko 6% produkata fisije urana i izdvaja se nakon odlaganja u trajanju od nekoliko godina, u toku kojih će se desiti raspad visoko radioaktivnih fisionih produkata kratkog vremena poluraspada. Sam ^{99}Tc je izotop dostupan i u upotrebi u gotovo svim hemijskim studijama. Zbog svog vremena poluraspada, on sam nije toliko opasno radioaktivan i uz standardne tehnike manipulacije može biti sigurno korišćen u manjim količinama. Ipak glavni interes za Tc je vezan za njegovu ulogu u nuklearnoj medicini i to u obliku metastabilnog $^{99\text{m}}\text{Tc}$ koji emituje γ -zračenje. Prilikom prženja molibdenovih sulfidnih ruda, eventualno prisutni renijum, oksiduje se u volatilni Re_2O_7 koji je najčešći izvor samog metala i to putem konverzije $(\text{NH}_4)\text{ReO}_4$, redukcijom vodonikom na povišenim temperaturama. Zbog postojanosti i otpornosti na koroziju, renijum bi našao široku primjenu da nije tako rijedak i posljedično tako skup. Iz tih razloga njegova primjena je jako skromna i uključuje izradu bimetalnih Pt/Re katalizatora u petrohemijskoj industriji, visokotemperaturnih superlegura u avioindustriji i dijelova za specijalne pećnice.

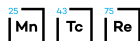
Tehnicijum je vještački element, te tako njegova atomska masa zavisi od toga o kom izotopu se radi. Atomske mase mangana i renijuma su sa druge strane precizno određene. U čvrstom agregatnom stanju sva tri elementa imaju tipično metalne strukture. Najstabilnije oksidaciono stanje mangana je +2, a u jedinjenjima prisutno oksidaciono stanje +7 implicira oksidacionu snagu veću i od Cr(VI). Evidentno je da su 3d-elektroni kod

Mn čvršće vezani za nukleus nego kod Cr, što posljedično znači i redukovanu delokalizaciju elektrona i samim tim slabiju metalnu vezu. Isti trend se može vidjeti i u drugoj i trećoj tranzicionoj seriji sa Tc i Re, ali slabije izraženo, te je Re dosta stabilan na visokim temperaturama, sa tačkom topljenja odmah poslije volframa u grupi prelaznih elemenata.

Mangan je više elektropozitivan od susjednih elemenata u periodnom sistemu i više je reaktivan, posebno kada nije čist. Kada je u većim komadima on će biti površinski oksidiran prilikom izlaganja zraku, ali će, ako se fino usitni, i gorjeti. On istiskuje vodonik iz vode i dobro se rastvara u razblaženim vodenim rastvorima kiselina, pri čemu formira mangan(II)-soli. Sa nemetalima nije jako reaktivan na sobnoj temperaturi, ali često burno reaguje kada se zagrije. Stoga on reaguje (gori) sa kiseonikom, azotom, fluorom i hlorom dajući: Mn_3O_4 , Mn_3N_2 , MnCl_2 i $\text{MnF}_2 + \text{MnF}_3$. Direktno se jedini sa: B, C, Si, P, As i S. Tehnicijum i renijum kao metali su manje reaktivni od mangana, i kao što se već i očekuje za dva teža elementa grupe, oni pokazuju veliku sličnost jedan drugom. Kada su u obliku većih komada oni odolijevaju oksidaciji te se polako degradiraju samo u vlažnom zraku. U obliku praha oni su više reaktivni. Prilikom zagrijavanja u kiseoniku, oni gore dajući volatilne heptaoksidge (M_2O_7) a sa fluorom daju: $\text{TcF}_5 + \text{TcF}_6$ i $\text{ReF}_6 + \text{ReF}_7$. Sulfidi tipa MS_2 se mogu dobiti direktnom reakcijom elemenata. Iako nerastvorni u HF i HCl, ovi metali se dobro rastvaraju u kiselinama sa oksidirajućim dejstvom poput HNO_3 i konc. H_2SO_4 , te u bromnoj vodi. Razvoj hemije i proučavanje elemenata ove grupe se nije odvijalo paralelno, te stoga podaci bitni za poređenje nisu uvijek dostupni. Upkos tome, sličnosti i razlike koje se očekuju u hemijskom ponašanju prelaznih elemenata su prisutne i u ovoj trijadi. Relativni stabilitet različitih oksidacionih stanja tako jasno ukazuje na povezanost sa elektronskim konfiguracijama. Tako je oksidaciono stanje +2 za mangan najstabilnije. Ovo može biti indikator stabilnosti simetrične d^5 -elektronske konfiguracije. U slučaju tehnicijuma i renijuma oksidaciono stanje +2 je manje značajno, pa je tako pojava klastera sa M–M vezama dominantna osobina renijum(III)-hemije. Druga bitna razlika među elementima je vidljiva kod stepena oksidacije +7 gdje je mangan(VII)-jon (permanganat) ekstremno jak oksidirajući agens, dok $(\text{TcO}_4)^-$ i $(\text{ReO}_4)^-$ pokazuju samo blagu oksidirajuću sposobnost. Veća stabilnost Tc i Re u poređenju sa Mn je evidentna u bilo kom oksidacionom stanju većem od +2, kao što će se i dati primijetiti u daljnjim razmatranjima prilikom proučavanja individualnih jedinjenja. Široki spektar oksidacionih

HEMIJSKA REAKTIVNOST I TRENDVI

ATOMSKE I FIZIČKE OSOBINE



REAKCIJE I JEDINJENJA

stanja je od posebnog interesa i dolazi od činjenice da pomjeranjem u sklopu tranzicionih serija, broj *d*-elektrona raste, te se u okviru ovog srednjeg regiona *d*-orbitale još uvijek nisu energetski spustile u inertno elektronsko područje. Broj *d*-elektrona dostupnih za ostvarivanje hemijskih veza je tako posljedično povećan, i ne samo da su visoka oksidaciona stanja moguća, već je i prenos elektrona od metala ka ligandu olakšan što rezultira stabilizacijom nižih oksidacionih stanja.

Oksidaciona stanja u ovoj grupi se kreću od +2 do +7, uz napomenu da se sva navedena oksidaciona stanja mogu naći samo kod mangana. Jedinjenja stepena oksidacije +2 kod elemenata ove grupe su prisutna kod mangana i ovo je oksidaciono stanje, u kiselj sredini, kod mangana najstabilnije. U odgovarajućoj koncentraciji Mn^{2+} -jon je ružičaste boje. Dodatkom baze nastaje $\text{Mn}(\text{OH})_2$ koji se na zraku lako oksiduje:



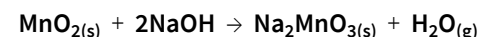
Dihalogenidi (sva četiri) su također poznati samo kod mangana, a isto tako i oksid.

Jedinjenja stepena oksidacije +3 su dosta slabo zastupljena. Samo postojanje Mn^{3+} je predmet rasprave. Usljed nestabilnosti, mangan stepena oksidacije +3 se lako disproporcioniše:



Bitno je spomenuti i mogućnost stvaranja trihalogenida poput: MnF_3 te Re_3Cl_9 , Re_3Br_9 i Re_3I_9 .

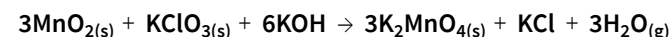
Jedinjenja stepena oksidacije +4 su dosta zastupljena. Tetrahalogenide tako grade sva četiri elementa uz napomenu da niti jedan ne gradi sve. Tako je kod mangana poznat samo MnF_4 , kod tehnicijuma samo TeCl_4 , a kod renijuma svi osim ReCl_4 . U ovom oksidacionom stanju poznati su i amfoterni dioksidi sva tri elementa, sa porastom kiselog karaktera u grupi, od mangana do renijuma. Kod mangana srećemo crni MnO_2 i sivi $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Rastvori kiselina i baza ne djeluju na MnO_2 , ali se topljenjem sa jakim bazama mogu dobiti manganiti:



Jedinjenja stepena oksidacije +5 su dosta slabo zastupljena i nemaju veliki značaj. Tako mangan i tehnicijum ne grade ni halogenide ni okside dok renijum gradi pentahalogenide i renijum(V)-oksid.

Jedinjenja stepena oksidacije +6 su također slabo zastupljena u ovoj grupi. Mangan sam neće davati heksahalogenide dok će tehnicijum i renijum davati jedinjenja sa fluorom i hlorom. Mangan sa ovim stepenom oksidacije neće graditi oksid, ali će oksid biti poznat kod renijuma (ReO_3).

Mangan je u ovom oksidacionom stanju prisutan u obliku zelenog manganat jona (MnO_4^{2-}), tetraedarske strukture. Kao kalijum manganat može nastati zagrijavanjem odabranih prekursora:



Manganati su inače jaka oksidaciona sredstva i stabilni su u baznoj sredini, ali se u kiselj sredini disproporcionišu prema reakciji:



Manganatima slični renati su jako nestabilni i u vodenj sredini se vrlo lako disproporcionišu i u baznoj i u kiselj sredini.

Stepenom oksidacije +7 jedinjenja prave sva tri elementa. Halogenid tipa ReF_7 će graditi samo renijum. Okside će sa druge strane graditi sva tri elementa. Iako bi se u reakciji datih oksida sa vodom očekivalo postojanje sve tri kiseline (HMnO_4 permanganatna, HTcO_4 pertehnatna, HReO_4 perrenatna) u stvarnosti je u čistom stanju poznata samo pertehnatna kiselina. Permanganatna kiselina nije izolovana i odmah se raspada na oksid. Od spomenutih kiselina mogu se dobiti soli: permanganati, pertehnati i perrenati. Stabilnost ovih soli u grupi prema dolje raste, čime ujedno dolazi i do opadanja njihove oksidacione sposobnosti. U kiselj se sredini permanganati razlažu prema reakciji:



Reakcija je spora, ali i osjetljiva na svjetlost.

Željezo, rutenijum i osmijum



1s²
2s² 2p⁶
3s² 3p⁶ 3d⁶
4s²

1s²
2s² 2p⁶
3s² 3p⁶ 3d¹⁰
4s² 4p⁶ 4d⁷
5s¹

1s²
2s² 2p⁶
3s² 3p⁶ 3d¹⁰
4s² 4p⁶ 4d¹⁰ 4f¹⁴
5s² 5p⁶ 5d⁶
6s²

Elementi: Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd i Pt zajedno formiraju grupu VIII Mendeljejevog periodnog sistema. Zbog njihovih horizontalnih sličnosti: Fe, Co i Ni se često proučavaju zajedno (trijada željeza). Ostalih šest elemenata (platinski metali) su u dostupnoj literaturi takođe često proučavani skupa. U ovoj knjizi, gore navedeni elementi će se poput svih ostalih prelaznih elemenata proučavati u vertikalnim trijadama.

Trijada: Fe, Ru i Os je obilježena, kao i cijeli blok prelaznih elemenata, ogromnom važnošću željeza. Željezo je poznato još od praistorijskih vremena i niti jedan drugi metal nije igrao važniju ulogu u progresu čovječanstva. Dobijanje elementarnog željeza je tako umnogome obilježilo i utrlo put razvoju civilizacije. Željezne perle datirane oko 4000 godina p.n.e. su bez sumnje meteorskog porijekla. Kasnije datirani uzorci su dobijeni redukovanjem željezne rude sa ugljem, uz neodgovarajuće temperature, i bili su beskorisni bez naknadne obrade u kovačnicama. Čini se da je samo željezo istopljeno u Maloj Aziji u trećem milenijumu p.n.e. Vrijednost primjenjenog procesa je bila toliko velika da je on čuvan kao tajna, te je tek oko 1200. godine p.n.e. znanje rašireno i tako je počelo željezno doba. Tek u skorije vrijeme je uvođenjem koksa, kao reducirajućeg agensa, postignut dalekosežan efekt što je bio presudan faktor za početak industrijske revolucije. Simbol Fe potiče iz latinskog jezika (lat. *ferrum* – željezo).

U velikom broju bioloških sistema, željezo igra ključnu ulogu u transportu i pohrani kiseonika, kao i u transportu elektrona, te se tako slobodno može reći da bez željeza ne bi bilo ni života.

Rutenijum i osmijum, iako interesantni i korisni, ni u kom slučaju nisu uporedivi sa željezom. Oni su otkriveni nezavisno, u ostacima nakon rastvaranja sirove platine u *aqua regia*. Tako je rutenijum 1884. godine izolovao K. Klaus iz ruda sa Urala i novi element je imenovao po Rusiji (lat. *Ruthenia* – Rusija). Osmijum je 1803. izolovao S. Tenant (S. Tennant) i novi element imenovao po grčkoj riječi za miris (grč. ὀσμή – miris) zbog karakterističnog oporog mirisa volatilnog oksida (OsO₄).

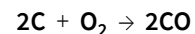


PROIZVODNJA I UPOTREBA

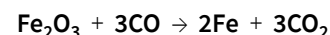
Rutenijum i osmijum se u metalnom stanju nalaze skupa sa drugim platinskim metalima. Najvažniji izvor platinskih metala su nikel-bakar sulfidne rude sa glavnim nalazištima u Južnoj Africi, Kanadi i Rusiji. Rutenijum i osmijum su rijetki elementi. Tako je rutenijum u Zemljinoj kori zastupljen približno oko 0,0001 ppm a osmijum 0,005 ppm. Kao i kod drugih grupa prelaznih metala, i ovdje je prisutan kontrast u prisutnosti dva teža elementa u poređenju sa prvim.

Zahvaljujući stabilnosti svog nukleusa, željezo je relativno čest element u svemiru, a to je vjerovatno i jedan od razloga zašto se ono u tolikim koncentracijama nalazi u Zemljinoj kori te u meteorima. U Zemljinoj kori željezo je četvrti najčešći element (nakon kiseonika, silicijuma i aluminijuma) i drugi najprisutniji metal. Ima ga oko 6,2% ili 62 000 ppm. Željezo je takođe široko rasprostranjeno u obliku oksida i karbonata od kojih su glavni: hematit (Fe_2O_3), magnetit (Fe_3O_4), limonit ($\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$) te siderit (FeCO_3). Željezo je često prisutno i u obliku pirita (FeS_2) koji zbog prisutnog sumpora nije upotrebljiv kao izvor željeza u industriji.

Čisto željezo se u malim količinama može dobiti redukcijom oksida ili hidroksida sa vodonikom. Upotreba elementarnog željeza je veoma ograničena, za razliku od velikog broja čelika u obliku kojih ovaj metal nalazi svoju najveću upotrebu. Prvi korak u konverziji željezne rude do čelika je visoka peć. U visokoj peći se vrši redukcija željezne rude uz pomoć koksa, dok se prisutne nečistoće uklanjaju dodatim kalcijum karbonatom. Peć se naizmjenično puni slojevima koksa i rude sa dodacima. Sloj koksa na dnu visoke peći se zapali, a izgaranjem koksa nastaje prvo CO_2 koji daljnjom reakcijom prelazi u CO :



Nastali ugljen-monoksid je glavno redukciono sredstvo koje redukuje okside željeza, pri čemu se sve reakcije sumarno mogu prikazati sa:



Reakcijom oslobođeni CO_2 dalje reaguje sa zagrijanim koksom dajući ponovo CO . Rastopljeno željezo veće gustine se skuplja na dnu visoke peći odakle se odvodi na dalju preradu. Lakša troska pliva na rastopljenom željezu i ispušta se iz visoke peći na posebnoj, više postavljenoj ispustu.

Sirovo željezo sa do 4% ugljenika i varijabilnim količinama Si, Mn, P i S je tvrdo i veoma krto. Da bi se uklonili nedostaci, mora se pristupiti uklanjanju nemetalnih nečistoća. Čelikom se smatra legura željeza sa do 2,06% ugljenika. Prerada željeza u čelike se vrši na nekoliko načina:

- Direktnim uduvavanjem vazduha obogaćenog kiseonikom kroz rastopljeno željezo (Besemerov i Tomasov postupak);
- Posrednom oksidacijom kiseonikom prisutnim u gasu iznad rastopljenog željeza u Simens–Martinovim pećima;
- LD postupkom sa čistim kiseonikom (99,9%) u kojem se kiseonik dodaje na poseban način iznad rastopljenog metala;
- Elektrolučnim postupkom.

Legirani čelici sa velikom raznolikošću fizičkih veličina se dobijaju dodavanjem različitih legirajućih metala.

Svi platinski metali se izdvajaju iz koncentrata dobijenih u postupku proizvodnje nikla i bakra. Procedura se razlikuje zavisno od lokacije i sastava koncentrata. Ru i Os se obično izdvajaju destilacijom njihovih tetroksida, odmah nakon inicijalnog rastvaranja sa hlorovodoničnom kiselinom i hlorom. Glavna primjena Ru je u procesu presvlačenja titanijumovih anoda pri proizvodnji Cl_2 i u vidu katalizatora pri proizvodnji amonijaka. Osmijum se koristi u stomatologiji. Ru i Os skupa sa Ir se smatraju manje bitnim platinskim metalima, koji se uglavnom dobijaju kao koprodukti pri dobijanju: Pt, Pd i Rh i njihova ukupna svjetska proizvodnja se mjeri tek u količini od nekoliko tona.

Rutenijum i osmijum se javljaju u nekoliko izotopa što otežava mjerenje njihove atomske mase. Sam osmijum je poznat po svojoj velikoj gustini. Sva tri elementa su sjajna i srebrne boje. Čisto željezo je prilično mekano i lako obradivo za razliku od rutenijuma i osmijuma. Ponašanje i termalna stabilnost željeza, odnosno čelika, su pod velikim uticajem sadržaja ugljenika. Tako se tačka topljenja željeza snižava sa 1535 °C na 1015 °C kada sadržaj ugljenika dosegne 4,3%. Ovo ima poseban značaj za rad visoke peći. Promjena udjela ugljenika u čeliku direktno utiče na različite fizičke osobine, a ista se mijenja odgovarajućim termalnim obradama. Magnetne osobine željeza su takođe direktno ovisne o čistoći i termalnoj obradi. Tako je do 768 °C čisto željezo feromagnetično kao rezultat

ATOMSKE I FIZIČKE OSOBINE



HEMIJSKA REAKTIVNOST I TRENDVI

magnetne interakcije između nesparenih elektrona susjednih atoma, što izaziva paralelnu usmjerenost elektronskih spinova, i posljedično vodi ka izrazito visokoj magnetnoj osjetljivosti i karakterističnim feromagnetnim osobinama. Na temperaturama iznad 768 °C, termalna energija savladava interakciju između elektrona lokalizovanih na individualnim atomima. Njihovo međusobno spinsko poravnanje se narušava i nastaje normalno paramagnetično stanje. Tačke topljenja i ključanja elemenata ove grupe upućuju da $(n-1)d$ -elektroni manje doprinose metalnoj vezi nego u prethodnim grupama. Iako, moguće i zbog izraženije tendencije kod metala sa d^5 konfiguracijama da se odupru delokalizaciji njihovih d -elektrona, Mn i u manjoj mjeri Tc, predstavljaju svojevrsne anomalije, tako da su za Fe i Ru vrijednosti tačaka topljenja i ključanja u stvari više nego za elemente prije njih.

Kao što je primjećeno u prethodnim gupama i ovdje je razlika između prvog elementa i dva teža člana grupe primjetna kako u reaktivnosti tako i u hemizmu. Željezo je najreaktivniji metal trijade a fino usitnjeno se lako pali i dobro rastvara u razblaženim kiselinama dajući Fe^{2+} -soli. Sa druge strane, dosta je pasivno kada je izloženo kiselinama sa oksidujućim dejstvom, poput koncentrovane azotne kiseline, a usljed fomiranja oksida koji sprječava daljnju reakciju. Ovakav sloj oksida se jednostavno uklanja pomoću HCl. Rutenijum i osmijum su sa druge strane gotovo nereaktivni sa kiselinama koje nemaju oksidujuće dejstvo, a isto tako i u slučaju *aqua regia*. Željezo takođe dosta dobro reaguje sa većinom nemetala, dok rutenijum i osmijum to čine jako sporo čak i na visokim temperaturama, osim u slučaju reakcije sa F_2 i Cl_2 . Generalno govoreći, Ru i Os su najreaktivniji upravo sa jakim oksidujućim agensima. Tako Os daje OsO_4 u koncentrovanoj azotnoj kiselini. Rutenijum i osmijum su stabilni u atmosferi, ali je zabilježeno da fino usitnjen osmijum daje OsO_4 , karakterističnog mirisa. Sa druge strane, željezo je podložno koroziji koja je veliki problem, s obzirom na izrazitu tehničku primjenu, i ekonomsku važnost ovog metala.

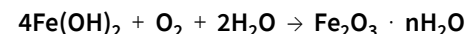
U razmatranju promjena u tranzicionim serijama, treba spomenuti da je željezo prvi element koji ne uspijeva postići oksidaciono stanje grupe (+8). Najviše zabilježeno oksidaciono stanje je +6 u $(\text{FeO}_4)^{2-}$, a spomenuto jedinjenje se vrlo lako redukuje. Rutenijum i osmijum postižu oksidaciono stanje grupe, i oni su posljednji elementi koji su to sposobni uraditi u drugoj i trećoj tranzicionoj seriji. Ovo je inače najveće oksidaciono stanje za bilo koji

element. Rutenijum(VIII) je tako, daleko manje stabilan nego osmijum(VIII). Jasno je da iako slični, ova dva elementa imaju izraženije razlike od elemenata druge i treće serije u prethodnim grupama. To je takođe vidljivo i u reakciji ovih metala sa kiseonikom. Prilikom zagrijavanja oni reaguju i daju Fe_2O_3 i Fe_3O_4 , RuO_2 , te OsO_4 . Generalno govoreći, može se reći da su standardna oksidaciona stanja za sva tri elementa +2 i +3 za Fe, +3 za Ru i +4 za Os. Takođe, interesantno je spomenuti da Fe (a jednim dijelom i Ru) daje, kao katjon u vodenoj sredini, različita jedinjenja u nižim oksidacionim stanjima, dok osmijum to ne čini.

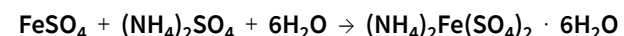
Elementi ove grupe mogu da grade jedinjenja stepena oksidacije od +2 do +6. Kod željeza ipak +2 i +3 predstavljaju najvažnije stepene oksidacije dok je kod rutenijuma to stepen oksidacije +3.

REAKCIJE I JEDINJENJA

Sa stepenom oksidacije +2 željezo gradi sva četiti halogenida. Svi su poznati u bezvodnom obliku i u obliku dihidrata. Željezo(II)-fluorid je slabo rastvorljiv u vodi, čak i kada je hidratiziran. U ovom oksidacionom stanju željezo gradi i odgovarajući oksid, baznog karaktera i sa strukturom natrijum-hlorida. Za FeO je interesantno spomenuti da je često nestehiometrijskog sastava. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ je veoma slabo rastvorljiv u vodi, i na zraku se lako oksiduje do $\text{Fe}(\text{OH})_3$.



Fe^{2+} -soli su blijedozelene boje. Najpoznatije su: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (zelena galica) i $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Mohrova so). Mohrova so je jedinjenje svijetlozelene boje (zbog Fe^{2+} -jona), a kristališe u obliku rompskih kristala. Može se dobiti reakcijom iz rastvora FeSO_4 i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Hemijska reakcija se odvija prema jednačini:



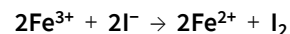
Pored gore navedenih, bitno je spomenuti i FeS koji se dobija direktnom sintezom S^{2-} i Fe^{2+} , a služi za dobijanje H_2S u laboratorijskim uslovima.

Rutenijum ne gradi dihalogenide, a kod osmijuma su poznati dihlorid i dijodid. Osmijum(II)-hlorid se može dobiti zagrijavanjem osmijum(III)-hlorida u vakuumu iznad 350 °C:

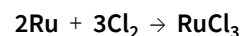


Sam Fe^{2+} -jon gradi jako puno kompleksnih jedinjenja. Slična je situacija i kod rutenijuma i osmijuma.

U vodenim rastvorima Fe^{3+} možemo pronaći u vidu „akva-kompleksa“, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Soli su hidratizirane, a rastvori pokazuju kiselu reakciju. U kiseloj su sredini Fe^{3+} jedinjenja prilično jaka oksidaciona sredstva.



Mali radijus i veliki naboj Fe^{3+} -jona uzrokuju da su sva jedinjenja Fe^{3+} izraženog kovalentnog karaktera. Sa stepenom oksidacije +3 željezo gradi tri halogenida. Željezo(III)-jodid nije poznat. Rastvorljivost u vodi ovih halogenida je različita pa se tako FeF_3 slabo rastvara, dok se druga dva trihalogenida vrlo dobro rastvaraju. Rutenijum gradi sva četiri trihalogenida. RuCl_3 se može dobiti zagrijavanjem elementarnog rutenijuma u hloru. Prisustvo malih količina CO ubrzava ovu reakciju:



Osmijum takođe gradi sve trihalogenide, osim trifluorida. Od svih halogenida najvažniji su: rutenijum(III)-hlorid, RuCl_3 i osmijum(III)-hlorid, OsCl_3 .

Željezo(III)-oksid, Fe_2O_3 , postoji u dva strukturno različita oblika. Tako, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ima strukturu korunda, a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ strukturu spinela (magnezijum-aluminijum-oksid). Sam Fe_2O_3 ima amfoterne osobine, ali je kao kiselina mnogo slabiji nego kao baza. Rastvaranjem u kiselinama daje Fe^{3+} -jone dok se u koncentrovanim bazama rastvara samo uz zagrijavanje.

Željezo gradi i kompleksni oksid stepena oksidacije +2/+3, formule Fe_3O_4 , sa strukturom inverznog spinela. Sam $\text{Fe}(\text{OH})_3$ nema formulom definisan sastav i dolazi u nekoliko formi. Rutenijum(III)-hidroksid, $\text{Ru}(\text{OH})_3$, crne boje, vrlo je nestabilan i na zraku se lako oksiduje, a može se dobiti u baznoj sredini iz RuCl_3 .

Fe^{3+} -jon sa d^5 -konfiguracijom pravi veliki broj kompleksa. U pravilu su stabilniji od kompleksa Fe^{2+} . Jon Fe^{3+} je manji i ima veći naboj, pa jače privlači ligande. Željezo ima jako važnu ulogu u metabolizmu živih organizama, a u

tkivima se uvijek nalazi u obliku svojih kompleksnih jedinjenja.

Željezo sa stepenom oksidacije +4 se može naći dosta rijetko i to najčešće u kompleksnim jedinjenjima. Rutenijum će od halogenida davati RuF_4 i RuCl_4 . Kod osmijuma su poznata sva četiti tetrahalogenida. I ovdje će tetrahloridi ovih elemenata biti najvažniji od svih tetrahalogenida.

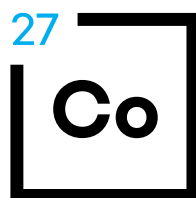
Poznati su takođe i rutenijum(IV)-oksid, RuO_2 i osmijum(IV)-oksid, OsO_2 . Treba naglasiti da se RuO_2 može dobiti zagrijavanjem metala u struji kiseonika, dok se OsO_2 ne može dobiti na ovaj način. On se dobija redukcijom OsO_4 .

Sa stepenom oksidacije +6 željezo gradi feratni-jon, FeO_4^{2-} , stabilan isključivo u alkalnoj sredini. Feratni jon se dobija oksidacijom Fe_2O_3 hlorom ili hipohlorit-jonom u jako alkalnom mediju. U kiseljoj sredini spada među najjača oksidaciona sredstva, ali zbog nestabilnosti nema praktičan značaj.

Rutenijum će davati rutenijum(VI)-fluorid direktnom sintezom iz elemenata. Nastalo jedinjenje biće nestabilno, naročito pri zagrijavanju. Osmijum će davati osmijum(VI)-fluorid.

Rutenijum se može naći i u oksidacionom stanju +5 u vidu rutenijum(V)-fluorida, RuF_5 , ali i u oksidacionom stanju +7 u vidu perrutenata. U oksidacionom stanju +8 rutenijum će davati odgovarajući oksid, RuO_4 , koji će biti jednostavno redukovati. Osmijum će davati osmijum(VIII)-oksid, OsO_4 , direktnom oksidacijom osmijuma kisonikom. Oba oksida su dosta isparljiva i jako otrovna.

Kobalt, rodijum i iridijum



1s²
2s² 2p⁶
3s² 3p⁶ 3d⁷
4s²



1s²
2s² 2p⁶
3s² 3p⁶ 3d¹⁰
4s² 4p⁶ 4d⁸
5s¹



1s²
2s² 2p⁶
3s² 3p⁶ 3d¹⁰
4s² 4p⁶ 4d¹⁰ 4f¹⁴
5s² 5p⁶ 5d⁷
6s²

U potreba kobalta, u okviru svojih jedinjenja, poznata je nekoliko hiljada godina iako sam metal kobalt nije korišćen sve do dvadesetog vijeka. Tako je korišćenje u proizvodnji egipatske grnčarije zabilježeno 2600 godina p.n.e. a u proizvodnji iranskog stakla 2200. godine p.n.e. Izvor plave boje je otkriven 1735. godine od strane švedskog hemičara G. Brandta, koji je izolovao kobalt sa jako puno nečistoća. Tokom 1780. godine T. O. Bergman je pokazao da je u pitanju novi element. Ime kobalt dolazi iz njemačkog jezika (njem. *Kobold* – goblin, zli duh). Rudari sjevernoevropskih zemalja su smatrali da je pakost zlih duhova odgovorna za pojavu da neke rude prilikom zagrijavanja, ne samo da ne daju metal, već proizvode i toksične pare (As₄O₆).

Rodijum i iridijum su otkriveni 1803. godine, kao i susjedni metali u periodnom sistemu (rutenijum i osmijum), u crnim ostacima nakon rastvaranja platine u *aqua regia*. Rodijum je otkrio i imenovao V. H. Volaston (W. H. Wollaston). Ime je dobio na osnovu karakteristične ružičaste boje vodenih rastvora njegovih soli (grč. *ródon* – ruža). Iridijum je otkrio S. Tennant (S. Tennant) i imenovao ga je po grčkoj boginji Iris, čiji je znak bila duga, a što je povezano sa raznolikošću boja njegovih jedinjenja.

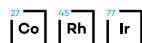
Rodijum i iridijum su jako rijetki elementi i čine 0,0001 odnosno 0,001 ppm Zemljine kore. Kobalt sa 29 ppm tj. 0,0029% predstavlja poslije skandijuma (25 ppm) najmanje zastupljen element prve tranzicione serije a od prelaznih elemenata je trinaesti.

Dosta ruda sadrži kobalt, ali se tek nekoliko izdvaja po svojoj komercijalnoj vrijednosti. Tako su najbitnije smaltit (CoAs₂), kobaltit (CoAsS) te lineit (Co₃S₄). Kobalt se često dobija kao koprodukt pri dobijanju bakra, nikla i olova. Najvažniji svjetski proizvođači kobalta su u Africi i Kanadi.

Kao i drugi platinski metali, tako se i rodijum i iridijum pronalaze skupa sa njima. Po važnosti mogu se spomenuti nikal-bakar-sulfidne rude koje sadrže oko 0,1% Rh. Iridijum se pronalazi uglavnom na Aljasci i u Južnoj Africi.

Proizvodnja kobalta se odvija kao sporedni proces pri proizvodnji bakra ili nikla, a same primjenjene metode se razlikuju u zavisnosti od toga koji metal se primarno eksploatiše. Rude se najčešće podvrgavaju prženju kako bi se uklonili sporedni metali u vidu šljake, čime se dobija mješavina metala i

PROIZVODNJA I UPOTREBA



ATOMSKE I FIZIČKE OSOBINE

oksida. Najvažnija primjena kobalta je u proizvodnji hemikalija za hemijsku i industriju boja. U savremeno doba kobalt ne služi kao izvor plave boje, već se njegova primjena zasniva na balansiranju žute boje koja dolazi od željeznih nečistoća. Plavi pigmenti se ipak koriste u bojama i tintama, a jedinjenja kobalta se koriste za ubrzavanje oksidacije i posljedično sušenje uljanih boja. Kobaltova jedinjenja se takođe koriste kao katalizatori u određenom broju organskih reakcija, od kojih je bitno spomenuti reakcije hidrogenizacije i dehidrogenizacije. Druge primjene uključuju proizvodnju magnetičnih legura (čelik sa dodatkom aluminijuma, nikla i kobalta ima osobine permanentnog magneta sa 25 puta jačom snagom od standardnih čeličnih magneta).

Platinski metali se svi izoluju iz koncentrata u vidu anodnog mulja, a sami iridijum i rodijum se dobijaju specifičnim postupcima nakon uklanjanja rutenijuma i osmijuma. Potrošnja iridijuma i rodijuma se kreće tek u količini od nekoliko desetina tona. Preko 90% rodijuma se upotrebljava u vidu katalizatora, najčešće u kontroli izduvnih gasova iz automobila i u obliku kompleksnih jedinjenja u procesima hidrogenizacije gdje ima veću efikasnost od katalizatora na bazi kobalta. Iridijum se između ostalog koristi kao katalizator kod proizvodnje sirćetne kiseline te kao sastavni dio visoko specijalizovanih tvrdih legura.

Sva tri metala ove grupe su sjajna i srebrne boje koja u slučaju kobalta ima plavkastu primjesu. Sva tri metala su takođe tvrđa od željeza uz pojavu da su rodijum i iridijum tvrđi od kobalta. Kobalt se pored svoje standardne forme (α -oblik) dodatno javlja i u drugoj alotropskoj modifikaciji (β -oblik) iznad 417 °C. Transformacija između ovih alotropa je generalno govoreći spora i β -oblik je često prisutan i na sobnoj temperaturi, a dodatno se stabilizuje uz prisustvo nekoliko procenata željeza. Ovo naravno ima efekte na fizičke osobine kobalta i nedvojbeno je odgovorno za varijacije u njima, čak i u slučaju kada se radi o čistom metalu. Atomske težine kobalta i rodijuma su određene sa velikom preciznošću, usljed pojave da svaki od ovih elemenata posjeduje samo jedan prirodno prisutni izotop. U slučaju kobalta to je ^{59}Co koji se nakon bombardovanja sa neutronima preobražava u radioaktivni ^{60}Co . Ova radioaktivna specija ima poluživot 5271 godinu i raspada se uz emisiju β i γ -zraka do neradioaktivnog stabilnog ^{60}Ni . Koristi se kao izvor γ -zraka u mnogim oblastima nauke, ali i kod zračenja malignih tumora. Iridijum ima dva stalna izotopa ^{191}Ir i ^{193}Ir .

Tačke topljenja i ključanja su niže nego kod prethodnih elemenata u periodnom sistemu, vjerovatno usljed činjenice da su $(n-1)d$ -elektroni više povučeni ka inernim elektronskim ljuskama atoma. Kobalt je, poput njemu u seriji susjednih Fe i Ni, feromagnetičan u obe alotropske modifikacije.

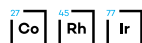
Kobalt je primjetno manje reaktivan nego željezo, a komparativno i manje različit u odnosu na druga dva, teža pripadnika trijade. U atmosferi je stabilan, osim kada se zagrijava, pri čemu se prvo oksiduje do Co_3O_4 , a iznad 900 °C i do CoO . U neorganskim kiselinama se lagano rastvara dajući Co(II) -soli a na povišenim temperaturama reaguje sa halogenim elementima i drugim nemetalima poput: B, C, P, As i S. Sa H_2 i N_2 je nereaktivan.

Rodijum i iridijum će sa kiseonikom i halogenim elementima reagovati na povišenim temperaturama, ali će reakcije biti spore. Ovi metali su poznati po njihovoj ekstremnoj inertnosti prema kiselinama, pa čak i u slučaju *aqua regia*. Rastvaranje metalnog rodijuma se najbolje postiže uz NaHSO_4 , u procesu koji se koristi i u komercijalnom odvajanju. U slučaju iridijuma, rastopljene alkalijske sa oksidirajućim djelovanjem poput: Na_2O_2 ili KOH + KNO_3 daće IrO_2 , koji dalje može biti rastvoren u *aqua regia*.

Za razliku od prethodnih grupa i pojave širokog spektra jedinjenja u različitim oksidacionim stanjima, u ovoj grupi imamo drugačiju situaciju. Ovo je posljedica narastajuće stabilnosti $(n-1)d$ -elektrona, koji su sada jače vezani za atomski nukleus, što je dovoljno da spriječi elemente da postignu najviše oksidaciono stanje (oksidaciono stanje grupe). Tako u slučaju Rh i Ir, nisu nađena oksidaciona stanja iznad +6, odnosno iznad +5 u slučaju kobalta. Primjeri kobalta sa oksidacionim stanjem +4 i +5 kao i rodijuma i iridijuma sa oksidacionim stanjem +5 i +6 su rijetki i vrlo nejasno definisani.

Uobičajena oksidaciona stanja kobalta su +2 i +3. Tako su poznati $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ i $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ uz napomenu da je $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ jako oksidaciono sredstvo i u vodenoj sredini se brzo raspada, uz reakciju sa vodom, i nastanak kiseonika. Posljedično, za razliku od Co^{2+} , manje stabilni Co^{3+} daje tek nekoliko jednostavnih soli koje su dosta nestabilne. Ipak, Co^{3+} je sastavni dio velikog broja koordinacionih kompleksa koje formira. U slučaju Rh i Ir, oksidaciono stanje +3 je najvažnije i $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ je jedini jednostavni akva-jon formiran od strane ovih elemenata. Pored toga, za Rh i Ir je dosta dobro poznato i oksidaciono stanje +1. Važno je ipak spomenuti da je

HEMIJSKA REAKTIVNOST I TRENDOWI



REAKCIJE I JEDINJENJA

sličnost ova dva teža elementa manje izražena nego kod prethodnih grupa istih tranzicionih serija, te je i pored toga što je rodijum sličniji iridijumu više nego kobalt, pisutna značajna razlika. Jedan primjer je postojanje +4 oksidacionog stanja koje se javlja kod Ir, ali ne i kod Rh.

bične soli kobalta najčešće sadrže Co^{2+} -jon, dok kompleksna jedinjenja sadrže gotovo isključivo jon stepena oksidacije +3.

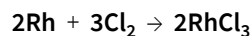
Sa stepenom oksidacije +2, kod kobalta se pronalaze teško rastvorljivi i slabo amfotermni CoO i Co(OH)_2 . Stajanjem na zraku Co(OH)_2 se oksiduje. Djelovanjem jakih koncentrisanih baza ($\text{pH} > 13$) nastaju $[\text{Co(OH)}_3]^-$ i $[\text{Co(OH)}_4]^{2-}$.

Najpoznatije soli kobalta u oksidacionom stanju +2 su $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Co^{2+} soli se koriste kao indikatori prisustva vode. Nastale razlike u boji su posljedica geometrije jedinjenja pa su tako oktaedarski joni ružičasti, a tetraedarski plavi (ima i izuzetaka).

Sa stepenom oksidacije +3 poznate su soli $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ i $\text{CoF}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ koje su dobro rastvorljive u vodi, a rastvaraju se i u prisustvu vlage.

Postojanje Co_2O_3 nije potvrđeno, ali je poznat kompleksni oksid Co_3O_4 . U baznoj sredini i djelovanjem jakih oksidacionih sredstava Co^{2+} jedinjenja se oksiduju do Co(OH)_3 .

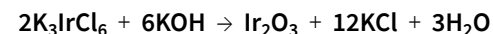
Rodijum gradi sva četiri trihalogenida. Tako rodijum(III)-fluorid i rodijum(III)-hlorid nastaju direktnom sintezom iz elemenata.



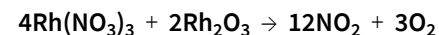
Vodeni rastvor rodijum(III)-hlorida može biti različito obojen, zavisno od toga koji su joni prisutni u vodi, što govori o kompleksnom karakteru prisutnih struktura. Iridijum takođe gradi sva četiri trihalogenida. Treba napomenuti da dobijanje fluorida i hlorida iridijuma oksidacionog stanja +3 ide uz jako puno teškoća.

Hidroksidi su poznati i kod rodijuma i iridijuma, ali se teško mogu dobiti u čistom stanju. To je i razlog da se odgovarajući oksidi dobijaju iz drugih

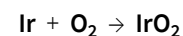
supstanci. Iridijum(III)-oksid je poznat i dobija se topljenjem kalijum-heksahloroiridata(III) uz kalijum-hidroksid na temperaturi oko 600 °C:



Rodijum(III)-oksid se dobija iz rodijum(III)-nitrata:



Sa stepenom oksidacije +4 rodijum gotovo da neće davati jedinjenja, a iridijum će davati dosta jedinjenja i ovo oksidaciono stanje će za iridijum biti najstabilnije poslije +3. Iridijum će od halogenida davati IrF_4 i IrCl_4 , a oksid iridijuma u ovom oksidacionom stanju, IrO_2 , nastaje zagrijavanjem metala u struji kiseonika:



Iridijum(IV)-oksid se može dobiti i drugim putem i to zagrijavanjem iridijum(IV)-hidroksida.

Rodijum i iridijum će sa oksidacionim brojem +6 davati rodijum(VI)-fluorid, RhF_6 , i iridijum(VI)-fluorid, IrF_6 . Posljednji je vrlo lako isparljiv i reaktivan a dobija se direktnom sintezom iz elemenata.

Nikal, paladijum i platina



1s²
2s² 2p⁶
3s² 3p⁶ 3d⁸
4s²

1s²
2s² 2p⁶
3s² 3p⁶ 3d¹⁰
4s² 4p⁶ 4d¹⁰

1s²
2s² 2p⁶
3s² 3p⁶ 3d¹⁰
4s² 4p⁶ 4d¹⁰ 4f¹⁴
5s² 5p⁶ 5d⁹
6s¹

Nikal je u obliku svoje legure bio poznat u Kini još prije 2000 godina. Pored toga, poznato je da su saksonski rudari poznavali crvenkastu rudu (NiAs), koja ih je pomalo podsjećala na Cu₂O. Zbog nemogućnosti da iz ove rude dobiju bakar, rudari su sve pripisali đavolu i rudu nazvali „kupfernickel“. Tokom 1751. A. F. Kronštedt (A. F. Cronstedt) je izolovao nedovoljno čistu metalnu komponentu ranije spomenutog Kupfernickela i dobijeni metal nazvao „nickel“ – nikal. Tokom 1804. godine J. B. Rihter (J. B. Richter) je dobio dosta čistiji metal što je omogućilo određivanje njegovih tačnih fizičkih osobina.

Platina je bila dosta korišćena od strane zanatlija starog Egipta kao zamjena za srebro. Postoje dokazi i o korišćenju od strane Indijanaca Ekvadora, a prije španskih osvajanja. Španski astronom i moreplovac A. de Ulloa (A. de Ulloa) je 1736. godine u zlatnim rudnicima Kolumbije primijetio metal srebrene boje (špa. *platina* – malo srebro). Tokom 1741. godine C. Vud (C. Wood) je donio u Englesku prve uzorke metala koji su dalje ispitani u Engleskoj i Švedskoj. Metal je postao poznat kao „bijelo zlato“ (pojam kojim se danas opisuje legura Au i Pd) i „osmi metal“ (sedam metala: Au, Ag, Hg, Cu, Fe, Sn i Pb su bili poznati od Antike). Rad sa platinom je bio veoma problematičan zbog visoke tačke topljenja i dosta krte prirode. Metalurške tehnike dobijanja su razvijene u Španiji i Engleskoj i čuvane su kao velika tajna. Međutim, sve do momenta dostupnosti peći sa odgovarajućom temperaturom, sama platina nije bila komercijalno dostupna.

Prilikom proučavanja platine, tokom 1803. godine naučnik Volaston je izolovao paladijum u obliku precipitata (NH₄)₂PtCl₆, a nakon rastvaranja u *aqua regia*. Novi element je imenovao po asteroidu Palasu, koji je i sam imenovan po epitetu grčke boginje mudrosti Atine, palladion.

Nikal je po zastupljenosti sedmi od prelaznih metala i dvadeset drugi po zastupljenosti u Zemljinoj kori (99 ppm). Važno je spomenuti da postoje dvije komercijalno značajne rude i to: garnieit (oksidno-silikatna ruda) i sulfidi (pentlandit (Ni, Fe)₉S₈ skupa sa: bakrom, kobaltom i plamenitim metalima). Rude sa arsenom poput nikelina – Kupfernickel (NiAs), smaltita ((Ni, Co, Fe)As₂) te NiAsS više nisu toliko važne. Najbitniji depoziti nikla se nalaze u Kanadi.

PROIZVODNJA I UPOTREBA

Iako se procjene o prisutnim količinama značajno razlikuju, Pd i Pt (oko



0,015 i 0,01 ppm) su mnogo rjeđi od Ni. Oni najčešće dolaze skupa sa drugim platinskim metalima ili kao arsenidi, odnosno sulfidi, u obliku sulfidnih ruda Ni, Cu i Fe. Sve do 1820-ih godina svi platinski metali su dolazili iz Južne Amerike, ali od 1819. godine počinje eksploatacija u Rusiji, čime ta zemlja (posebno Ural) postaje glavni izvor ovih metala.

Metode proizvodnje za sva tri elementa su komplikovane i ovise o tipu polazne rude. U slučaju nikla, oksidne rude u opštem slučaju nisu jednostavne za koncentrisanje normalnim fizičkim postupcima separacije, te je neophodno obrađivati cijelu količinu rude. Sulfidne rude, sa druge strane, mogu biti koncentrisane postupcima flotacije i magnetne separacije, zbog čega one i predstavljaju glavni izvor nikla.

Ukupna količina proizvedenog nikla se kreće oko milion tona, od čega najveći dio dolazi iz: Rusije, Australije i Kanade. Veći dio proizvedene količine se koristi za izradu legura, sa ili bez željeza. Nehrđajući čelici tako sadrže do 8% Ni, a značajna je i primjena u materijalima permanentnih magneta. Legure koje nisu bazirane na željezu, uključuju niklovo sebro (ili njemačko srebro) koje se sastoji od 10–30% Ni, 55–65% Cu uz određenu količinu Zn, ali i „monel“ koji se sastoji od 68% Ni, 32% Cu, te Fe i Mn u tragovima, a koji se koristi u aparatima koji su u dodiru sa visoko korozivnim supstancama poput F_2 . Pored navedenih, bitne su i legure bakra i nikla (do 80% Cu) koje su materijal metalnog novca, te legura nikla i hroma (60% Ni i 40% Cr). Manje količine nikla se koriste kao katalizatori u procesima hidrogenizacije nezasićenih biljnih ulja, te u proizvodnji Ni–Fe i Ni–Cd baterija.

Gotovo pa ukupna količina raspoložive platine dolazi iz: Rusije, Južne Afrike i Kanade. Zbog različitih količina Pt i Pd u rudama, Južna Afrika je glavni izvor Pt, a Rusija Pd. Samo u Južnoj Africi (koja ima veoma bogato nalazište) platina je primarni proizvod. Na drugim lokacijama se zbog manjih koncentracija moraju prerađivati milioni tona rude.

Godišnje se u svijetu proizvede nekoliko stotina tona platinskih metala, od čega oko 200 t Pd i oko 150 t Pt. Oko 40% Pt, a isto toliko i Pd se danas koristi u katalizatorima sa svrhom kontrole izduvnih gasova automobila. Drugih 40% Pt se koristi u proizvodnji nakita, a ostatak uglavnom u industriji nafte. Paladijum se koristi pri izradi elektronskih komponenti, ali i u stomatologiji, te kao katalizator pri hidrogenizaciji i dehidrogenizaciji.

Sva tri metala su sjajna i srebreno bijele boje. Rasprostranjenost prirodno prisutnih izotopa elemenata ove trijade je u početku predstavljala problem u preciznom određivanju njihovih atomskih masa, ali i u određivanju fizičkih veličina. Dosta jednostavno se dobijaju i u sitnijoj granulaciji koja je katalitički veoma aktivna. Tako je recimo, crni prah platine moguće dobiti dodatkom etanola u rastvor $PtCl_2$ u vodenom rastvoru KOH, uz zagrijavanje. Druga osobina platine, koja je omogućila njenu dodatnu primjenu, je koeficijent ekspanzije koji je isti kao i kod određenih vrsta stakla što omogućuje dobro zaptivanje.

U ovom regionu periodnog sistema, gustine i tačke topljenja opadaju sa porastom atomskog broja. Tako su elementi ove grupe, u poređenju sa drugim pipadnicima *d*-bloka, i pored velike gustine i robusnosti, ipak nešto slabiji nego pripadnici prethodne grupe. Paladijum tako ima najmanju gustinu i tačku topljenja od svih platinskih metala. Nikal je feromagnetičan, ali manje upadljivo nego željezo ili kobalt.

Kada se nalaze u većim komadima, niti jedan od ovih elemenata nije naročito reaktivan, a do izražaja dolazi i otpornost prema atmosferskoj koroziji pri normalnim temperaturama. Ipak, nikal tamni prilikom zagrijavanja u zraku i može se spontano zapaliti ukoliko je fino usitnjen (sa usitnjenim Ni katalizatorima se stoga mora pažljivo rukovati). Paladijum će takođe formirati oksidni sloj prilikom zagrijavanja u zraku.

Prilikom zagrijavanja, nikal reaguje sa: B, Si, P, S i halogenim elementima. Treba spomenuti da se reakcija sa F_2 odvija dosta sporije nego kod većine metala. U usijanom stanju se može oksidovati parom. U razblaženim neorganskim kiselinama će se rastvarati uglavnom lagano, uz napomenu da se rastvara dosta brzo u razblaženoj HNO_3 . Koncentrovana HNO_3 sa druge strane pasivizira metal. Nikal je dosta otporan prema djelovanju vodenih rastvora alkalijskih, te stoga nalazi primjenu u aparatima za proizvodnju NaOH.

Platina se pri crvenom usijanju oksiduje u: O_2 , F_2 i Cl_2 , a u kiselinama sa oksidujućim dejstvom se postepeno rastvara. Platina je, generalno govoreći, manje reaktivna od Pd i gotovo ne reaguje sa mineralnim kiselinama izuzev *aqua regia*.

ATOMSKE I FIZIČKE OSOBINE

HEMIJSKA REAKTIVNOST I TRENDOWI

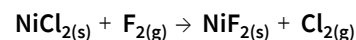
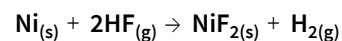


REAKCIJE I JEDINJENJA

Sva tri elementa apsorbuju molekularni vodonik u različitim količinama. Paladijum se ipak izdvaja po količini apsorbovanog vodonika. Smanjenje mogućih oksidacionih stanja je dosta vidljivo i gledajući tipična jedinjenja ovih elemenata. Maksimalno oksidaciono stanje je +6, ali je ono postignuto samo kod platine u PtF_6 , dok nikal i paladijum mogu postići tek oksidaciono stanje +4. Za nikal je oksidaciono stanje +2 najčešće i važno je za vodene rastvore ovog elementa. Za paladijum je situacija slična i +2 je takođe najvažnije oksidaciono stanje. Kod platine, +2 i +4 podjednako su važna oksidaciona stanja.

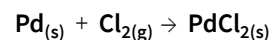
Stepen oksidacije +2 se može smatrati jedinim stabilnim stepenom oksidacije kod nikla. Soli koje sadrže $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ su obično zelene, dok kompleksna jedinjenja mogu biti različito obojena, uz napomenu da dominiraju plave i crvene nijanse. Jedinjenja paladijuma i platine uglavnom pripadaju stepenima oksidacije +2 i +4. Oksidaciono stanje +2 je kod paladijuma najstabilnije, dok je (iako je oksidaciono stanje +2 jako stabilno) kod platine najstabilnije oksidaciono stanje +4.

Nikal(II)-fluorid se dobija na različite načine, reakcijom između fluorovodonika i nikla, ali i zagrijavanjem nikal(II)-hlorida u struji fluora:



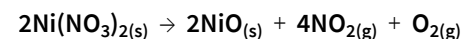
Nikal(II)-hlorid i nikal(II)-bromid se dobijaju direktnom sintezom iz elemenata. Ista je situacija i sa nikal(II)-jodidom.

Kod paladijuma su poznata sva četiri dihalogenida, ali je ipak najvažniji dihlorid. Paladijum(II)-hlorid nastaje direktnom sintezom elemenata uz zagrijavanje:

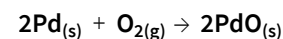


Platina u oksidacionom stanju +2 gradi sve dihalogenide osim difluorida. NiO i $\text{Ni}(\text{OH})_2$ imaju bazne osobine. Nikal(II)-oksid se može dobiti zagrijavanjem nikla u kiseoniku, ali se zbog nestehiometrijskog sastava ovaj metod izbjegava. Čisti nikal(II)-oksid crne boje se može dobiti zagrijavanjem

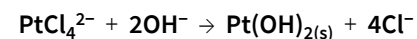
hidroksida, karbonata ili nitrata:



Paladijum i platina, u oksidacionom stanju +2, grade odgovarajuće okside. Tako paladijum(II)-oksid dobijamo zagrijavanjem paladijuma u struji kiseonika:



Paladijum(II)-oksid je crni, slabo rastvorljivi prah, koji je jako oksidaciono sredstvo i lako se redukuje do metala. Platina(II)-oksid se takođe jednostavno redukuje do metala, a nastaje pažljivim zagrijavanjem $\text{Pt}(\text{OH})_2$. Platina(II)-hidroksid inače nastaje dodavanjem OH-jona rastvoru koji sadrži PtCl_4^{2-} -jon:



Navedena reakcija se treba izvoditi u inertnoj atmosferi, jer se $\text{Pt}(\text{OH})_2$ lako redukuje do dioksida.

Najvažnija so nikla u ovom oksidacionom stanju je $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, koji se koristi kao elektrolit pri niklovanju. Kristalizuje iz vodenog rastvora nastalog rastvaranjem nikal(II)-oksida, karbonata ili hidroksida u sumpornoj kiselini.

Sa stepenom oksidacije +3 kod nikla je poznato malo kompleksnih jedinjenja i nijedna jednostavna so. Jedina jedinjenja za koja se može sa sigurnošću reći da pripadaju stepenu oksidacije +3 kod nikla su različito hidratizirani, crni oksidi.

Sa stepenom oksidacije +4 paladijum ne gradi halogenide, ali su poznati hlorokompleksi. Sa druge strane su poznati svi halogenidi platine ovog stepena oksidacije. Kod platine je poznat i platina(IV)-oksid, PtO_2 , crne boje i slabo rastvorljiv.

Od kompleksnih jedinjenja platine, neizostavno se mora spomenuti heksahlor-platinatna(IV)kiselina, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, koja nastaje rastvaranjem platine u *aqua regia*, i predstavlja početni materijal za sintezu najvećeg broja platina(IV)-jedinjenja.

Bakar, srebro i zlato



1s²
2s² 2p⁶
3s² 3p⁶ 3d¹⁰
4s¹

1s²
2s² 2p⁶
3s² 3p⁶ 3d¹⁰
4s² 4p⁶ 4d¹⁰
5s¹

1s²
2s² 2p⁶
3s² 3p⁶ 3d¹⁰
4s² 4p⁶ 4d¹⁰ 4f¹⁴
5s² 5p⁶ 5d¹⁰
6s¹

Metali ove grupe su, gotovo pa sigurno, bili prva tri metala poznata čovjeku. Svi se mogu javiti u elementarnom stanju i vjerovatno su korišćeni kao primitivni novac daleko prije pojave zlatnih novčića u Egiptu oko 3400. godine p.n.e. I danas se ovi metali često imenuju „metalima kovanica“.

Zlato je još od kasnog kamenog doba, kada je korišteno za ukrašavanje, direktno vezano uz pojmove ljepote, bogatstva i moći. Značajne količine zlata su bile akumulirane od strane ljudi staroga svijeta. Danas je najveća količina zlata koncentrisana u Federalnim rezervama SAD i iznosi oko 30 000 tona.

Procjenjuje se da je bakar prvi put upotrebljen 5000 godina p.n.e. Oko 3500. godine p.n.e. bakar je dobijen na Bliskom istoku, redukcijom bakarnih ruda uz pomoć uglja, a oko 3000. godine p.n.e. proizvedena je bronza dodavanjem kalaja. Ovim je počelo bronzano doba, a bakar je nastavio biti jedan od, za ljude, najvažnijih metala.

Upotreba srebra kao novca je najvjerovatnije stara koliko i upotreba zlata, iako je količina samorodnog srebra dosta manja, tako da su veće količine postale dostupne tek razvojem metoda za dobijanje iz ruda. Srebrni novac je naročito bio važan u razvoju mediteranskih civilizacija.

Ime bakar dolazi iz tuskog jezika (tur. *bakir* – bakar), dok sam simbol, Cu, povezujemo sa prvim rimskim rudnikom bakra koji je bio lociran na Kipru (*aes cyprium*). Simboli za srebro i zlato dolaze od latinskog *argentum* i *aurum*, dok sam naziv argentum nije latinskog, već grčkog porijekla (grč. *ἀργυρος* – sjajan).

Zastupljenost ova tri metala u Zemljinoj kori (Cu 68 ppm, Ag 0,08 ppm i Au 0,004 ppm) je slična onima u prethodnoj trijadi (Ni, Pd i Pt). Bakar se pronalazi uglavnom kao sulfid, oksid ili karbonat, a glavne rude su: halkopirit, CuFeS₂, halkozin, Cu₂S, kuprit, Cu₂O i malahit, Cu₂CO₃(OH)₂. Pirit čini 50% depozita bakra. Najveće rezerve se nalaze u različitim dijelovima Sjeverne i Južne Amerike, te Afrike i Rusije. U Srbiji, bakar se eksploatiše u Majdanpeku.

Srebro se nalazi u obliku sulfidnih ruda od kojih je argentit, Ag₂S, najvažnija.

PROIZVODNJA I UPOTREBA



Samorodno srebro se ponekad pronalazi skupa sa ovim rudama, kao rezultat njihove hemijske redukcije, dok se usljed djelovanja slane vode na date rude javlja i AgCl, koji se može pronaći u Čileu. Sve do devetnaestog vijeka većina svjetskog srebra tako je dolazila iz Južne Amerike, naknadno i iz Rusije, a danas se jako puno srebra dobija kao koprodukt prilikom proizvodnje bakra, i glavni proizvođači su: Meksiko, Rusija, Peru, SAD i Australija.

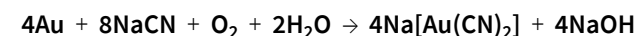
Zlato u prirodi dolazi ili samorodno ili povezano sa kvarcom i piritom, u vidu bogatih rudnih žila ili aluvijalnih depozita nastalih ispiranjem zlatom bogatih stijena. Zlato je takođe prisutno i u morskoj vodi u količini oko $1 \cdot 10^{-3}$ ppm, ali do sada nije pronađena ekonomična metoda njegove eksploatacije. Sve do 1830. godine, većina dostupnog zlata je bila u vidu prethodno, u Južnoj Americi i od strane antičkih civilizacija, dobijenog i obrađenog materijala. Zlato je tako uvijek nanovo topljeno i obrađivano, a količina novootkrivenog metala je bila niska. Ovo se promijenilo sa otkrićem zlata u Sibiru, ali i „zlatnom groznicom“ u SAD, čime se značajno uvećala dostupna količina ovog elementa.

Tek nekoliko oksidnih ruda bakra se može redukovati zagrijavanjem sa ugljem. Većina proizvedenog metala se dobija iz sulfidnih ruda koje sadrže željezo i zahtijevaju komplikovaniji proces. Komparativno gledajući, ove rude su dosta siromašne i često sadrže tek oko 0,5% Cu što poskupljuje njihovom eksploataciju. Da bi eksploatacija bila isplativa, ovakvi kopovi su često giganstskih razmjera što ima značajan uticaj na okolinu. Nakon obrade rude, bakar se izdvaja elektrolizom, pri čemu se kao kopodukti mogu dobiti značajne količine Ag, Au i drugih vrijednih metala. Dvije trećine korišćenog bakra dolaze u vidu iskopanog metala, dok jednu trećinu čini reciklirani materijal. Većina bakra se koristi u vidu električnih provodnika, te za izradu novca i različitih legura.

Srebro se danas uglavnom proizvodi kao koprodukt prilikom proizvodnje bakra, olova i cinka. Kao i u slučaju bakra, većina korišćenog srebra je reciklirani materijal, uz napomenu da se i pored toga svake godine proizvedu desetine tona novog metala. Srebro danas uglavnom dolazi iz: Meksika, Rusije, SAD, Perua i Australije. Većina srebra se koristi kao materijal električnih komponenti, za nakit, ali i kao materijal u baterijama velikog kapaciteta.

Zlato se tradicionalno dobijalo procesom ispiranja pijeska iz rijeka. Izdvajanje se odvijalo zahvaljujući visokoj gustini zlata ($19,3 \text{ gcm}^{-3}$) u odnosu na

pijesak ($\sim 2,5 \text{ gcm}^{-3}$). Danas, ovakav način dobijanja zlata nije industrijski značajan, te se ovaj metal dobija eksploatacijom stijena sa nalazišta koja sadrže od 5 do 10 ppm Au. Date stijene se fino sprashe kako bi se oslobodile granule metala, a daljnji proces se odvija ili cijanidnim postupkom ili građenjem amalgama. Cijanidnim postupkom se prisutno srebro i zlato ispira iz sprasene stijene vodenim rastvorom cijanida:



Zlato se dalje taloži dodavanjem Zn prašine, a eventualnom elektrolizom se dobija metal visoke čistoće (99,99%).

Godišnje se proizvede oko 2300 tona zlata, od čega većina dolazi iz: Južne Afrike, SAD, Austaliije i Rusije. Cijena zlata je veoma visoka i veoma varijabilna, a povezana je više sa spekulativnom trgovinom, nego sa stvarnom tehničkom primjenom ovoga metala. Tako se zlato, pored trijivijalnih primjena, može koristiti i u elektronici (kontakti otporni na koroziju) i svemirskoj tehnologiji.

Zlato se u prirodi javlja u obliku jednog stabilnog izotopa i njegova atomska masa je precizno određena. Bakar i srebro se javljaju u po dva stabilna izotopa. Kod bakra se usljed varijabilne prisutnosti ovih izotopa često javlja nepreciznost prilikom određivanja atomske mase. Zlato je najelektronegativnije od svih metala. Tako je vrijednost koeficijenta elektonegativnosti zlata (2,4) vrlo bliska koeficijentu elektonegativnosti sumpora (2,5).

Elementi ove grupe se mogu dobiti u komadima veoma visoke čistoće, ali će i pored toga fizičke veličine svakog elementa dosta varirati u zavisnosti od prethodne obrade i mehaničke istorije. Ovi elementi su poznati po svojim karakterističnim bojama (Cu je crvenkast, Ag bijelo, a Au žuto) i visokom sjaju. Koloidno zlato se dodatno može (uz dodatak različitih hemikalija) dobiti u različitim bojama, dok se koloidno srebro i bakar mogu dobiti, ali su dosta manje stabilni. Metali ove grupe, a naročito zlato, veoma su mekani i ekstremno kovni i rastegljivi. Jedan gram zlata se tako može razvući na površinu od 1 m^2 . Električna i termalna provodljivost ovih metala je izuzetno visoka, pri čemu se po ovim karakteristikama izdvaja srebro. Sve navedene osobine su direktno povezane sa $d^{10}s^1$ elektronskom konfiguracijom.

ATOMSKE I FIZIČKE OSOBINE



HEMIJSKA REAKTIVNOST I TREND OVI

P osmatrana grupa elemenata se tradicionalno označavala kao IB grupa (na osnovu $d^{10}s^1$ konfiguracije), što ne nailazi na opravdanje u sličnostima elemenata ove grupe sa alkalnim metalima. Date sličnosti su ograničene na stehiometriju jedinjenja oksidacionog stanja +1. Popunjena d -orbitale elemenata ove grupe je daleko manje efikasna od popunjene p -orbitale u zaštiti valentnih s elektrona od privlačenja nukleusa. Kao rezultat, prve energije jonizacije elemenata ove grupe su dosta veće od energija jonizacija alkalnih metala, dok su atomski radijusi komparativno manji. To posljedično vodi i do većih tačaka topljenja, veće tvrdoće i gustine, manje reaktivnosti, ali i povećanog kovalentnog karaktera jedinjenja. U naponskom nizu metala, opet, alkalni metali stoje na vrhu (sa E° između $-3,045$ i $-2,714$ V), a elementi ove grupe na dnu (Cu^+/Cu $+0,521$, Ag^+/Ag $+0,799$, Au^+/Au $+1,691$ V). Sa druge strane, dosta je jednostavnije narušiti stabilnost popunjene d -orbitale nego popunjene p -orbitale. Druga i treća energija jonizacije kod Cu, Ag i Au su tako dosta niže nego kod alkalnih metala, što za posljedicu ima i pojavu oksidacionih stanja većih od +1. Ukratko, razlike su značajne i potiču od suštinske nespojivosti osobina elemenata s i d bloka.

Bakar, srebro i zlato se odlikuju velikom sposobnošću formiranja legura sa mnogim drugim metalima, a navedene legure su igrale značajnu ulogu u razvoju civilizacije.

Reaktivnost ovih elemenata opada u grupi prema dolje, a Au po svojoj inertnosti predstavlja platinski metal. Sva tri metala su stabilna u čistom, suhom zraku na sobnoj temperaturi, dok bakar pri crvenom usijanju formira Cu_2O . Bakar takođe reaguje sa sumporom i halogenim elementima, a osjetljivost srebra prema sumporu i njegovim jedinjenjima je odgovorna za poznato tamnjenje ovog metala (crni AgS). Ovo je bio i razlog za izbjegavanje korištenja srebrenog pribora pri konzumiranju kuhanih jaja. Zlato sa druge strane neće reagovati sa sumporom. Generalno govoreći, gore spomenute reakcije će se ubrzati u prisustvu oksidirajućih supstanci. Tako će u odsustvu vazduha i neoksidirajuće kiseline imati malo efekta. Cu i Ag se rastvaraju u vrućoj koncentrovanoj H_2SO_4 , te u razblaženoj i koncentrovanoj HNO_3 . Au se rastvara u koncentrovanoj HCl samo u slučaju prisustva jako oksidirajuće supstance. Osobinu su primijetili i alhemičari i mješavinu HCl i HNO_3 u omjeru 3:1 imenovali *aqua regia* (carska voda) jer rastvara zlato, cara metala. Bitno je spomenuti da se metali ove grupe rastvaraju i u vodenim rastvorima cijanida u prisustvu vazduha ili još bolje – H_2O_2 .

Najpoznatija oksidaciona stanja elemenata ove grupe, posebno u vodenoj sredini, su +2 za Cu, +1 za Ag i +3 za Au. U svakom slučaju tek nekoliko jedinjenja su potpuno jonskog karaktera. U okviru trijade srebro ima najmanju prvu energiju jonizacije, dok je suma prve i druge najmanja za bakar, a suma prve, druge i treće najmanja za zlato. Ovo je neobičan poredak i ilustruje značajnu osobinu ove trijade da osobine elementa nisu monotonno gradirane ili postavljene na način da postoji jasna razlika između lakšeg, i dva međusobno sličnija, teža elementa. Takođe je lako opaziti da su horizontalne sličnosti ovih elemenata, sa susjednim elementima u periodnom sistemu, mnogo izraženije od vertikalnih sličnosti, u okviru trijade.

Razlozi za ovo faktičko stanje definitivno imaju veze i sa veličinom atoma. Pošto je Cu^{2+} -jon manji od Cu^+ -jona, i ima dvostruko naelektrisanje, on će imati jaču interakciju sa vodom (veća energija hidratacije). Ovakvo jedno stanje će činiti Cu^{2+} -jon više stabilnim u vodenim rastvorima (kao i jonskim kristalima) od Cu^+ -jona, uprkos stabilnoj d^{10} -konfiguraciji potonjeg. U slučaju srebra, jonski radijusi će biti takvi da će razlika u energiji hidratacije istih biti manja, a druga energija jonizacije će biti i veća nego kod bakra, te će posljedično +1-jon, sa d^{10} -konfiguracijom biti stabilniji. Kod zlata se stabilnost +3-jona objašnjava cijelim nizom faktora, uključujući stabilnost $6s$ i nestabilnost $5d$ -orbitale, u poređenju sa srebrom.

Bakar gradi jedinjenja stepena oksidacije +1, +2 i +3. Najvažnija jedinjenja srebra su stepena oksidacije +1, a jedinjenja viših stepena oksidacije +2 i +3 su malobrojna i teško se dobijaju. Zlato se opet javlja u jedinjenjima stepena oksidacije +1 i +3.

Jedinjenja stepena oksidacije +1, koja gradi bakar, su u vodenim rastvorima dosta nestabilna i lako disproporcionišu:



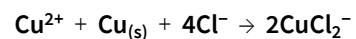
U ovom oksidacionom stanju jedinjenja bakra mogu postojati samo kao čvrste, nerastvorne supstance, a taj zahtjev zadovoljavaju neke teško rastvorljive soli (CuCl , CuI , CuCN) i određeni kompleksi.

Jedinjenja jednovalentnog bakra su obično bezbojna, ali se uz prisustvo Cu^{2+} javljaju kao žuta ili blago zelena.

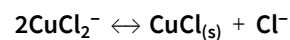
REAKCIJE I JEDINJENJA



Sva tri halogenida jednovalentnog bakra su u čvrstom agregatnom stanju i nerastvorljiva u vodi. Bakar(I)-hlorid, CuCl , se može dobiti kuvanjem rastvora Cu^{2+} -jona u hloridnoj kiselini sa elementarnim bakrom:

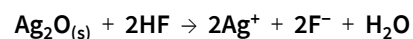


Kuvanje se nastavlja do gubitka zelene boje. Ako se dati rastvor prelije u veću količinu vode, koja sadrži malo natrijum-hidrogensulfita, taloži se bijeli talog bakar(I)-hlorida. Razrjeđenjem s vodom ravnoteža se pomjera na desno:



Bakar(I)-bromid se može dobiti zagrijavanjem bakar(II)-bromida, a bakar(I)-jodid dodavanjem jodidnih jona rastvoru koji sadrži Cu^{2+} -jone.

Halogeniti srebra su najzanimljivija i tehnički najvažnija jedinjenja ovog elementa. Poznata su sva četiri halogenida. Srebro(I)-fluorid, AgF , koji je jedini od halogenida srebra rastvorljiv u vodi, dobija se rastvaranjem srebra(I)-oksida u fluoridnoj kiselini, te naknadnom kristalizacijom:



Ostali halogenidi srebra su nerastvorljivi u vodi i jednostavno se dobijaju djelovanjem odgovarajućeg halogenid-jona na rastvor koji sadrži Ag^{+} -jon.

Od halogenida zlata(I) poznati su: hlorid, bromid i jodid. Hlorid i bromid nastaju zagrijavanjem odgovarajućih zlato(III)-halogenida:



Sva tri halogenida zlata(I) su u čvrstom agregatnom stanju. Osim njih nije poznato niti jedno jednostavno jedinjenje zlata(I).

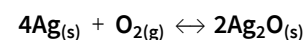
Bakar(I)-oksid, Cu_2O , crvene boje, nastaje žarenjem CuO na 900 do 1000 °C:



Bakar(I)-oksid ima bazne osobine. Od važnijih jedinjenja bakra u ovom

oksidacionom stanju još se trebaju spomenuti i bakar(I)-sulfat, Cu_2SO_4 , te bakar(I)-cijanid, $\text{Cu}(\text{CN})$. Objesoli se u vodenoj sredini lako disproporcionišu.

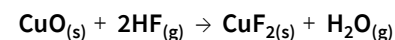
Srebro(I)-oksid, Ag_2O , nastaje zagrijavanjem usitnjenog srebra sa kiseonikom, pod pritiskom od oko 15 bara i na temperaturi od 300 °C:



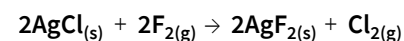
Pri normalnom pritisku na 300 °C srebro(I)-oksid se razlaže na srebro i kiseonik. Srebro(I)-oksid ima bazne osobine, te se kao takav lako rastvara u kiselinama, a vrlo teško u bazama. Od važnijih jedinjenja srebra u ovom oksidacionom stanju još se trebaju spomenuti i srebro(I)-sulfid, Ag_2S i srebro(I)-nitrat, AgNO_3 .

Jedinjenja stepena oksidacije +2 su kod bakra dosta prisutna i važna. U vodenim rastvorima tako egzistira blago plavi heksaaquabakar(II)-jon, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, koji je u vodenim rastvorima hidroliziran.

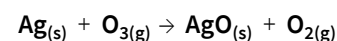
Od halogenida bakra ovog stepena oksidacije poznati su: fluorid, hlorid i bromid. Bakar(II)-hlorid, CuCl_2 , nastaje rastvaranjem bakar(II)-oksida ili karbonata u hlorovodoničnoj kiselini. Bakar(II)-bromid se dobija na sličan način kao i bakar(II)-hlorid. Bakar(II)-fluorid, CuF_2 , nastaje ili direktnom sintezom bakra i fluora ili zagrijavanjem bakar(II)-oksida u struji fluorovodonika:



Srebro u ovom stepenu oksidacije daje srebro(II)-fluorid, AgF_2 , i to zagrijavanjem fino usitnjenog srebra ili srebro(I)-hlorida sa fluorom:

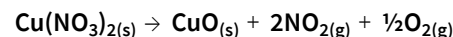


Reakcijom između elementarnog srebra i ozona nastaje srebro(II)-oksid koji se ponaša kao jako oksidaciono sredstvo:

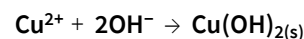




Bakar(II)-oksid, CuO, crne boje, se dobija zagrijavanjem bakra u zraku i zagrijavanjem nitrata ili hidroksida:



Oksid je baznog karaktera i lako se rastvara u kiselinama dajući različite bakar(II)-soli. Dodatkom baze rastvoru koji sadrži Cu²⁺-jon taloži se plavi talog bakar(II)-hidroksida, Cu(OH)₂:

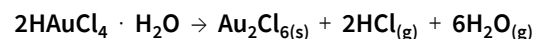


Nastali hidroksid ima bazne osobine, lako se rastvara u kiselinama, a nešto teže u koncentrisanim bazama u suvišku. Tako pri pH > 12 nastaju Cu(OH)₄²⁻ i Cu(OH)₃⁻.

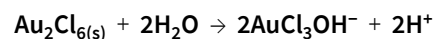
Bakar(II)-hidroksid se lako rastvara u amonijaku, koji je inače osjetljiv reagens za Cu²⁺-jon, pri čemu nastaje tamnoplavi [Cu(NH₃)₄]²⁺.

Od važnijih jedinjenja bakra u ovom oksidacionom stanju, mora se spomenuti bakar(II)-sulfid, CuS, ali i veoma značajan bakar(II)-sulfat pentahidrat, CuSO₄ · 5H₂O. Bakar(II)-sulfat pentahidrat je poznat i kao modra galica i najvažnija je i najbolje poznata so bakra. Zagrijavanjem pentahidrata se dobija bezvodni bijeli sulfat koji dodatkom vode opet postaje plav.

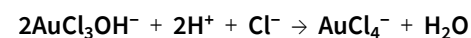
Jedinjenja stepena oksidacije +3 su kod bakra vrlo rijetka i nemaju izraženu primjenu. Slično je i kod srebra. Poznata su samo kompleksna jedinjenja srebra(III). Kod zlata su sa druge strane poznata sva četiri halogenida ovog stepena oksidacije uz napomenu da je hlorid najvažniji. Zlato(III)-hlorid, Au₂Cl₆, nastaje direktnom sintezom elemenata na 200 °C. Alternativno, zlato(III)-hlorid se može dobiti tetrahloroauratne(III)-kiseline iz rastvora zlata u zlatotopci:



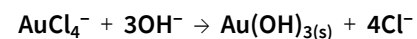
Nastali Au₂Cl₆ se rastvara u vodi, uz hidrolizu:



Dodatkom HCl ovom rastvoru, nastaju AuCl₃-joni:



Dodatkom OH-jona u rastvor nastaje teško rastvorljivi žuti zlato(III)-hidroksid:

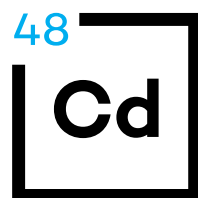


Zlato(III)-hidroksid ima amfoterne osobine uz više izražen kiseli karakter. Sušenjem ovog hidroksida iznad fosfor(V)-oksida nastaje smeđi metahidroksid, AuO(OH), koji produženim zagrijavanjem na 150 °C daje smeđi zlato(III)-oksid, Au₂O₃.

Cink, kadmijum i živa



1s²
2s² 2p⁶
3s² 3p⁶ 3d¹⁰
4s²



1s²
2s² 2p⁶
3s² 3p⁶ 3d¹⁰
4s² 4p⁶ 4d¹⁰
5s²



1s²
2s² 2p⁶
3s² 3p⁶ 3d¹⁰
4s² 4p⁶ 4d¹⁰ 4f¹⁴
5s² 5p⁶ 5d¹⁰
6s²

Redukcija ZnO ugljem, zahtijeva temperature preko 1000 °C. Zbog isparavanja metala na ovim temperaturama i moguće reoksidacije, neophodno je formirati svojevrsni kondenzator bez direktnog kontakta sa zrakom. Odgovarajuća konstrukcija je prvi put upotrebljena u Indiji u trinaestom vijeku. Znanje se nakon nekog vremena proširilo i na Kinu, gdje je u doba dinastije Ming (1368–1644) cink korišten za izradu novčića. Priprema legiranog cinka ne zahtijeva upotrebu i izdvajanje čistog cinka iz njegovih ruda, te je proces dosta jednostavno izvesti. Male količine cinka u uzorcima egipatskog bakra upravo potvrđuju takav pristup. Mesing je tako proizveden 1400. do 1000. godine p.n.e. u Palestini, a Rimljani su ga kasnije pripremali na sličan način. Cink se u srednjovjekovnoj Evropi nije namjerno proizvodio, iako su male količine dobijene slučajnom kondenzacijom prilikom proizvodnje olova ili srebra. U to doba je Kina bila glavni proizvođač ovoga metala. Tek kasnije, u osamnaestom vijeku, u Engleskoj i Belgiji počele ozbiljnija proizvodnja na tlu Evrope. Porijeklo imena je dosta nejasno, ali vrlo vjerovatno dolazi iz njemačkog jezika (njem. *Zinke* – krak ili šiljak) što je povezano sa izgledom metala. Živu je dosta jednostavnije moguće izolovati iz ruda i korišćena je u području Mediterana za izdvajanje metala stvaranjem amalgama još 500. godine p.n.e. Cinabarit, HgS, je pored toga bio dosta korišćen i kao pigment. Jako dugo su alhemičari smatrali da je živa ključ za pretvaranje drugih metala u zlato, te su tako proces stvaranja amalgama koristili kako za pozlaćivanje, ali i za izradu imitacija zlata i srebra. Naziv metala potiče iz turskog jezika (tur. *Civa* – živa), a simbol Hg iz latinskog jezika (lat. *Hydrargyrum* – tečno srebro). Kadmijum se pojavio dosta kasnije. Naučnici F. Štromejer i K. S. L. Herman (F. Stromeyer i K. S. L. Hermann), obojica Nijemci, su u malom vremenskom intervalu 1817. godine izdvojili novi element kao nečistoću u cink-karbonatu, ZnCO₃. Naziv elementa potiče od naziva cinkove rude iz koje je izdvojen, a koja je opet nazvana po mitološkom osnivaču grčkog grada Tebe (grč. Κάδμος – Kadmos).

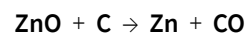
Cinka u Zemljinoj kori ima oko 76 ppm i nešto je više zastupljen od bakra (68 ppm). Kadmijum (0,16 ppm) je opet dva puta više zastupljen od žive (0,08 ppm) koja je opet zastupljenija od srebra (0,08 ppm). Ovi elementi imaju afinitet prema sumporu i njihove najvažnije rude su sulfidi. Najznačajnije rude cinka su ZnS (sfalerit) i ZnCO₃ (smitsonit). Veliki depoziti se nalaze u: Kanadi, SAD i Australiji. Kadmijum se nalazi takođe u obliku kadmijum sulfida, CdS, a komercijalno važnim se smatraju izvori koji imaju 0,2 do 0,4% metala, uglavnom u cinkovim rudama. Cinabarit, HgS, je jedina

PROIZVODNJA I UPOTREBA

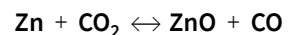


važna ruda i izvor žive, a pronalazi se na mjestima prethodne vulkanske aktivnosti. Najznačajniji depoziti se nalaze u Španiji (sadrže od 6 do 7% žive) i eksploatišu se još od doba Rimskog carstva. Drugi depoziti sadrže uglavnom manje od 1% metala.

Dobijanje cinka (uglavom iz sulfidnih depozita) počinje procesima sedimentacije i flotacije, a praćeno je prženjem rude kako bi se dobio oksid. Dobijeni SO_2 se koristi za dobijanje sumporne kiseline. ZnO se dalje obrađuje elektrolitički ili topljenjem uz ugalj. U prvom slučaju cink se ispira iz ZnO uz pomoć H_2SO_4 . Nastali rastvor ZnSO_4 se tada podvrgava elektrolizi, pri čemu se metalni Zn čistoće 99,95% izdvaja na katodi od aluminijuma. Nekoliko različitih metoda se koristilo/koristi pri dobijanju cinka uz pomoć uglja:



Veliki problem u navedenom procesu predstavlja činjenica da redukcija ZnO uz pomoć uglja nije spontana ispod tačke ključanja cinka (problem koji je nepoznat pri dobijanju Fe, Cu ili Pb), te se pri hlađenju i kondenzaciji gasovite faze, a u prisustvu produkata izgaranja, može desiti reoksidacija metala:



Navedeni problem se može riješiti reakcijom gasovitog cinka sa olovom, čime dolazi do hlađenja i brzog rastvaranja cinka, čime se sprječava reoksidacija. Dobijeni tečni metal se dalje odvaja i dalje rafinira putem destilacije u vakuumu do čistoće od 99,99%. Prisutni kadmijum se može izdvojiti prilikom destilacije. Prednost navedenog postupka se ogleda i u činjenici da je moguće i korišćenje pomiješanih ruda Zn i Pb (ZnS i PbS se često pronalaze zajedno) čime se postiže istovremena proizvodnja oba metala. Proizvodnja cinka se mjeri u milionima tona godišnje dok je proizvodnja kadmijuma daleko manja i iznosi oko 20 000 tona i direktno je vezana za količinu proizvedenog cinka.

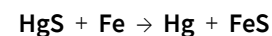
Najvažnija primjena cinka je u vidu antikorozivnih presvlaka i u ovom obliku se koristi oko 40% metala. Osim toga, uz od ranije poznati mesing, koristi se jako puno namjenski pripremljenih legura. Pored navedenog, cink se koristi i u baterijama.

Kadmijum se takođe koristi u baterijama i u ovom obliku se koristi oko 70% metala. Navedena primjena, zbog toksičnosti ovog teškog metala, sa sobom naravno nosi veliki rizik po okolinu i ljudsko zdravlje. Osim toga kadmijum se u obliku CdS može koristiti i kao pigment.

Dobijanje žive je, u poređenju sa prethodna dva metala, dosta jednostavno. Najprimitivnije metode su se zasnivale na zagrijavanju cinabarita u vatri. Pri tome se metalna živa sakupljala u pepelu. Čak i kod savremenih tehnika dobijanja je zadržan ovaj osnovni pristup. Nakon drobljenja i koncentrisanja rude postupkom flotacije, pristupa se zagrijavanju i kondenzaciji nastalih para:



U slučaju izrazito bogate rude primjenjuje se i postupak prženja rude uz otpadno željezo ili kalcijum-oksidi:



Uduvavanjem zraka kroz vrući, tečni metal se oksiduju tragovi metala poput: Fe, Cu i Zn koji formiraju koru koju je jednostavno ukloniti. Daljnje prečišćavanje se vrši putem destilacije pod sniženim pritiskom. Nekoliko hiljada tona žive se proizvede svake godine, od čega polovinu čini novo-proizvedeni metal. Kao i u prošlosti, a tako i danas, Španija drži leadersko mjesto u proizvodnji žive, uz Rusiju, Kinu i Alžir.

Upotreba žive pri ekstrakciji plemenitih metala stvaranjem amalgama ima dugu tradiciju i intenzivno je korišćena još u Španiji u šesnaestom vijeku. Ipak, usljed zabrinutosti oko toksičnih efekata ovog metala, došlo je do smanjenja primjene pa se tako živa danas, na nekim mjestima, koristi samo pri izdvajanju zlata. Druga bitna primjena je pri izradi baterija, ali je iz gore navedenih razloga i ova primjena u opadanju. Primjena žive je u prethodnim decenijama takođe bila zabilježena i kod izrade posebnih vrsta lampi, ali i u termometrima i barometrima.



ATOMSKE I FIZIČKE OSObine

Najinteresantnije osobine ovih metala, a posebno u poređenju sa drugim prelaznim metalima, jesu njihove niske tačke topljenja i ključanja. Živa je tako veoma jedinstvena po osobini da je jedini tečni metal na sobnoj temperaturi. Cink i kadmijum su sa druge strane na sobnoj temperaturi u čvrstom agregatnom stanju i srebrene boje te plavkastog odsjaja. Živa je jedinstvena i po tome što je, uz plemenite gasove, jedini element čije su pare u monoatomnom stanju. Nizak napon pare skupa sa izrazitom toksičnošću, čini ovaj metal izuzetno opasnim i zahtijevnim za rukovanje. Električni otpor žive u tečnom stanju je izrazito visok za jedan metal, što je i iskorišteno za formulisanje električnih standarda. Struktura i organizacija metalne rešetke kod ovih metala su specifične, što se ogleda i u činjenici da ovi metali imaju manje gustine i manju čvrstoću od elemenata prethodne grupe. Ovakvo stanje se hemijski objašnjava opadanjem snage metalne veze, odnosno činjenicom da su d -elektroni vrlo čvrsto vezani uz nukleus što znači da u metalnoj vezi participiraju samo spoljni s -elektroni.

HEMIJSKA REAKTIVNOST I TRENDovi

Cink i kadmijum vrlo brzo tamne u vlažnom zraku i jedine se sa: kiseonikom, sumporom, fosforom i halogenim elementima, prilikom zagrijavanja. Živa takođe reaguje sa ovim elementima, uz izuzetak fosfora. Niti jedan od ova tri metala ne reaguje sa vodonikom, ugljenikom i azotom. Kiseline koje nemaju oksidirajuće dejstvo rastvaraju Zn i Cd, uz izdvajanje vodonika. Sa kiselinama koje imaju oksidirajuće dejstvo, reakcija je nešto komplikovanija. Tako azotna kiselina prilikom reakcije daje različite okside azota, a zavisno od temperature i koncentracije. Živa ne reaguje sa kiselinama bez oksidirajućeg dejstva, ali se rastvara u koncentrovanoj HNO_3 i vrućoj koncentrovanoj H_2SO_4 pri čemu nastaju Hg^{2+} -soli i oksidi azota i sumpora. Razblažena HNO_3 dosta sporo gradi $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Cink je jedini element ove grupe koji se rastvara u vodenim rastvorima alkalija. Sva tri metala formiraju legure sa velikim brojem drugih metala. Cinkove legure uključuju i mesing, koji je od posebne komercijalne važnosti. Legure žive su poznate kao amalgami, a neke, poput amalgama natrijuma ili cinka su poznati reagensi za redukciju. Amalgami, ipak, najlakše nastaju sa teškim metalima, dok su lakši metali prve tranzicione serije (sa izuzetkom mangana i bakra) nerastvorljivi u živi. Iz ovog razloga željezne boce mogu biti korišćene za čuvanje žive.

S obzirom na hemijsko ponašanje, Zn i Cd su dosta slični, u odnosu na živu. Zn i Cd su takođe više elektropozitivni, što je jasno i kada se vide njihovi

koeficijenti elektronegativnosti. Uz izuzetak metalnog radijusa, a uzimajući u obzir različite parametre, može se zaključiti da je uticaj kontrakcije lantanoida u ovoj grupi nestao. Jedinjenja su okarakterisana d^{10} -konfiguracijom metala grupe i gotovo isključivo (uz izuzetak derivata Hg_2^{2+} -jona, formalno Hg^+) sadrže M^{2+} -jone. Lakoća sa kojom ovi metali otpuštaju svoje s^2 -elektrone, u poređenju sa d -elektronima, vidljiva je i po energijama jonizacije. Zbir prve i druge energije jonizacije je kod sva tri elementa manji nego kod prethodno posmatrane grupe elemenata. Treća energija jonizacije je komparativno veća. I pored navedenog, mora se primijetiti da su prve dvije energije jonizacije kod Hg ipak visoke, što se može objasniti slabim zaštitinim efektom nukleusa koji pružaju 4 f -elektroni, te ovo, skupa sa malom energijom hidratacije velikog Hg^{2+} -katjona, objašnjava i pozitivan elektrodni potencijal ovoga elementa.

S obzirom na stabilnost svojih popunjenih d -orbitala, ovi elementi pokazuju tek neke karakteristične osobine prelaznih elemenata. Tako Zn pokazuje sličnosti sa Mg. Treba svakako primijetiti i razliku u pogledu tendencije Zn ka stvaranju kovalentnih veza i formiranju stabilnih kompleksa. Kadmijum je dosta sličan cinku, dok živa komparativno predstavlja metal sa dominantnim karakteristikama prelaznih elemenata. Živa ima izraženu tendenciju ka stvaranju kovalentnih jedinjenja, uz takođe vrlo stabilne komplekse oko centralnog Hg^{2+} -jona. Jedinjenja M^{2+} -jona ove grupe su karakteristično diamagnetična. Jedinjenja Zn^{2+} su bezbojna, dok su Hg^{2+} i u manjoj mjeri Cd^{2+} izraženije obojena, usljed više izraženog transfera naboja od ligan-da ka polarizovanom katjonu. Kovalentni karakter jedinjenja u nizu $\text{Zn}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Hg}^{2+}$ je refleksija prethodno objašnjene elektronske konfiguracije i slabljenja zaštitnog efekta nukleusa, zavisno da li je riječ o popunjenoj p , d ili f -orbitali. Manifestacija navedenih trendova se ogleda i u tendencijama stabilnosti različitih jedinjenja, što na ovom mjestu neće biti posebno razmatrano.

Nikal u svim svojim jedinjenjima ima stepen oksidacije +2, dok kadmijum najveći broj jedinjenja gradi sa stepenom oksidacije +2, ali može graditi i jedinjenja stepena oksidacije +1, ali u vrlo ograničenom broju slučajeva. Tako se kod pisanja jedinjenja cinka i kadmijuma podrazumijeva stepen oksidacije +2, ako nije drugačije navedeno. Živa gradi jedinjenja stepena oksidacije +1 i +2. Sa stepenom oksidacije +1 živa će graditi sva četiri halogenida. Živa(I)-fluorid, Hg_2F_2 , rastvorljiv je u vodi i može se dobiti

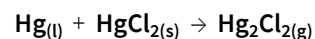
REAKCIJE I JEDINJENJA



reakcijom živa(I)-karbonata i fluorovodonične kiseline:

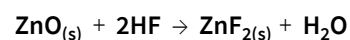


Ostali halogenidi nisu rastvorljivi u vodi, međusobno su dosta slični, a od njih je najvažniji živa(I)-hlorid, Hg_2Cl_2 , poznat pod trivijalnim nazivom kalomel, a koji se može dobiti i zagrijavanjem metalne žive i živa(II)-hlorida:

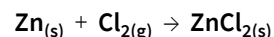


Živa(I)-oksid i živa(I)-sulfid nisu poznati, a od ostalih jedinjenja žive, u ovom oksidacionom stanju važno je spomenuti živa(I)-nitrata, dobro rastvorljiv u vodi, što ga čini izvorom Hg_2^{2+} -jona za daljnje sinteze.

Sa stepenom oksidacije +2 cink će graditi sva četiri halogenida. Cink-fluorid, ZnF_2 , može se dobiti rastvaranjem oksida u fluoridnoj kiselini:

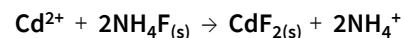


Cink-fluorid je slabo rastvorljiv i iz vodenih rastvora kristalizira kao tetrahidrat, a vodu gubi zagrijavanjem na 100 °C. Cink-hlorid, ZnCl_2 , može se dobiti na nekoliko načina, uključujući i direktnu sintezu iz elemenata:



Cink-hlorid iz vodenih rastvora kristalizira kao dihidrat, a tragove vode je dosta teško potpuno ukloniti. Cink, bromid i cink, jodid su dosta slični cink-hloridu i dobijaju se na isti način.

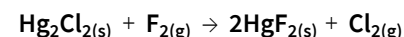
Kadmijum takođe gradi sva četiri halogenida. Tako kadmijum-fluorid, CdF_2 , možemo dobiti dodatkom amonijum-fluorida rastvoru Cd^{2+} -jona:



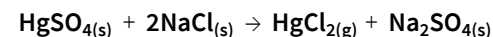
Kadmijum-hlorid, CdCl_2 , kadmijum-bromid, CdBr_2 i kadmijum-jodid, CdI_2 , možemo dobiti direktnom sintezom iz elemenata.

Živa u oksidacionom stanju +2 gradi sva četiri halogenida: fluorid jonskog karaktera i ostala tri halogenida više kovalentne prirode. Živa(II)-fluorid,

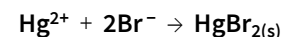
HgF_2 , nastaje djelovanjem fluora na Hg_2Cl_2 :



Živa(II)-hlorid, HgCl_2 , se može dobiti direktnom sintezom iz elemenata, ali i iz smjese živa(II)-sulfata i natrijum-hlorida:



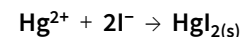
Iz navedene smjese će živa(II)-hlorid sublimirati. Živa(II)-hlorid je dobro rastvorljiv i veoma toksičan. Živa(II)-bromid, HgBr_2 , kao veoma slabo rastvorljivo jedinjenje, može se dobiti dodavanjem bromida rastvoru Hg^{2+} -jona:



Živa(II)-jodid, HgI_2 , pronalazi se u crvenoj i žutoj enantiotropnoj modifikaciji sa temperaturom transformacije od 126 °C:

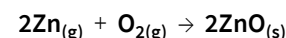


Crveni živa(II)-jodid nastaje iz elemenata taloženjem, prvo u vidu žutog taloga koji vremenom pocrveni:



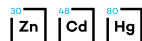
Nastali živa(II)-jodid sa jodidnim jonom u višku lako daje stabilni tetrajodomerkurat(II)-jon, HgI_4^{2-} , iz kojeg se dodatkom baze može dobiti Neslerov reagens, koji se koristi za dokazivanje i određivanje amonijaka.

Cink-oksid, ZnO , se može dobiti zagrijavanjem nitrata, karbonata ili hidroksida, ali i zagrijavanjem cinkovih para u struji vazduha:

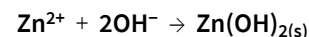


Cink-oksid je bijele boje (koristi se kao boja – „cinkovo bjelilo“), kovalentnog karaktera, amfoteran i nerastvorljiv u vodi. Rastvara se u kiselinama i bazama.

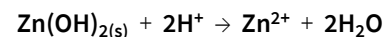
Cink-hidroksid, Zn(OH)_2 , nastaje postepenim dodavanjem baze rastvoru



koji sadrži Zn^{2+} -jone:



Nastali hidroksid je amfoternog karaktera, a vrlo lako se rastvara i u kiselinama i u bazama. Rastvaranjem u kiselinama nastaju odgovarajuće cink soli:

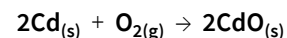


Cink hidroksid sa bazama će dati cinkat-jon:



Od ostalih jedinjenja cinka mogu se spomenuti cink-sulfid, ZnS , koji se nalazi i u prirodi kao mineralsfalerit, te cink-sulfat, ZnSO_4 , koji je važan u proizvodnji bijele uljane boje.

Kadmijum će takođe graditi oksid i to izgaranjem metala na zraku:



Kadmijum-oksidi se naravno može dobiti i zagrijavanjem nitrata ili karbonata. Rastvaranjem oksida u kiselinama nastaju kadmijumove soli, a dodatkom baze rastvoru kadmijumovih soli dobija se bijeli, bazni, kadmijum-hidroksid, Cd(OH)_2 . Od ostalih jedinjenja kadmijuma mogu se spomenuti kadmijum-sulfid, CdS , koji se koristi kao žuta uljana boja, te kadmijum-sulfat, CdSO_4 .

Živa će sa stepenom oksidacije +2 graditi živa(II)-oksidi, HgO , čija boja može biti cvena ili žuta, a zavisi od veličine čestica. Tako će crveni HgO imati veća zrna, a može se dobiti i zagrijavanjem žutog oblika. Od ostalih jedinjenja žive, mogu se spomenuti živa(II)-sulfid, HgS , koji se u prirodi nalazi kao crveni mineral cinabarit. Pored navedene crvene forme, sulfid žive je poznat i u crnoj formi (alotropskoj modifikaciji), koja je metastabilna i lako prelazi u stabilniju, crvenu obliku. Živa, pored navedenih jedinjenja, može graditi i sulfat, te nitrat, a navedena jedinjenja će biti jonskog karaktera.

TRANZICIONE SERIJE F-BLOKA ELEMENATA I TRANSAKTINOIDI

LANTANOIDI

Lantanoidi i aktinoidi pripadaju *f* bloku elemenata i njihove opšte osobine se značajno razlikuju od *d*–bloka elemenata. Ovi elementi su smješteni na posebno mjesto u periodnom sistemu, čime se pokazuje da se periodičnost njihovih elektronskih strutura značajno razlikuje od glavnog dijela prelaznih elemenata. Iako se lantanoidi nazivaju rijetkim zemljama, njihova količina u zemlji uopšte nije zanemarljiva i zahvaljujući svojim osobinama njihova primjena se posljednjih godina intenzivno razvila. Aktinoidi su direktno povezani sa nuklearnom hemijom i nuklearnom energijom. S obzirom da je količina super teških elemenata sintetizovanih u akceleratorima veoma mala, oni nisu značajni sa tačke gledišta primjenjene hemije.

15 elemenata od lantana $4f^0$ do lutenijuma $Lu\ 4f^{14}$ su lantanoidi. Simbol lantana može biti korišćen kao opšti simbol za lantanoeide. Iako se lantanoidi, skupa sa Sc i Y, ponekad zovu rijetke zemlje, oni su dosta česti u Zemljinoj kori. Sa izuzetkom prometijuma koji ne formira stabilne izotope, čak i najmanje prisutni tulijum i lutecijum su česti kao jod. Zbog činjenice da lantanoidi imaju veoma slične osobine i da ih je veoma teško razdvojiti jedne od drugih, oni nisu zahvalni za bazična istraživanja i aplikacije, te su zbog toga bili posmatrani kao rijetki elementi. S obzirom na metode ekstrakcije razvijene 60–ih godina, oni su postali dosta dostupniji i njihova pimjena je postala šira ne samo za hemijska istraživanja, već i kao materijali legura, katalizatora i laserskih sistema.

Zbog činjenice da su vrijednosti prve, druge i treće energije jonizacije kod lantanoida komparativno niske, oni su pozitivni elementi i često se posmatraju kao da su u trovalentnom jonskom stanju. Većina komponenti lantanoida osim Ce^{4+} ($4f^0$), Eu^{2+} ($4f^7$), Yb^{2+} ($4f^{14}$) su uglavnom Ln^{3+} . Ln^{3+} -joni su jake kiseline, a pošto *f*–elektroni nisu valentni oni su pod velikim uticajem liganda. Postoji tendencija smanjenja atomskih i jonskih radijusa sa povećanjem atomskog broja (kontrakcija lantanoida). Ova kontrakcija se dešava usljed malog zaštitnog efekta *4f*–elektrona, što omogućava atomskom nukleusu da privuče elektrone spoljnje ljuske, sve jače sa povećanjem atomskog broja.

Rijetki zemni metali su grupa 17 metalnih elemenata: 15 lantanoida skupa sa Y i Sc. Oni dijele mnoge sličnosti, što je razlog njihove zajedničke pojave u geološkim depozitima. Svih 17 rijetkih zemnih metala se nalazi u svim depozitima i nalazištima ovih elemenata, ali njihova koncentracija i distribucija variraju. Nazivaju se rijetkima, jer ih nije uobičajeno pronaći u komercijalno značajnim količinama. Elementi koji spadaju u ovu grupu se dijele na: lake rijetke zemne metale i teške rijetke zemne metale, sa različitim nivoima upotrebe i potrebe za njima (Tabela 1). Mineralni depoziti rijetkih zemnih metala su najčešće bogati ili lakim ili teškim rijetkim zemnim metalima, ali rijetko sadrže obje grupe. Uopšte govoreći, oni su vitalni za neke od najznačajnijih visokih tehnologija i proizvodnju čiste energije. Teški rijetki zemni metali su manje prisutni i više vrijedni elementi.

U narednih 15 godina se očekuje nestašica rijetkih zemnih metala: neodijuma, europijuma, terbijuma, disprozijuma i itrijuma. La i Ce su činili 66,8% globalne tražnje u 2010. godini. Itrijum je puno lakši od lakih rijetkih zemnih metala, ali se ubraja u teške rijetke zemne metale zbog svojih hemijskih i fizičkih sličnosti sa teškim rijetkim zemnim metalima u prirodnim nalazištima.

Laki rijetki zemni metali	Teški rijetki zemni metali
Lantan (La)	Europijum (Eu)
Cerijum (Ce)	Gadolinijum (Gd)
Prazeodijum (Pr)	Terbijum (Tb)
Neodijum (Nd)	Disprozijum (Dy)
Samarijum (Sm)	Holmijum (Ho)
	Erbijum (Er)
	Tulijum (Tm)
	Iterbijum (Yb)
	Lutecijum (Lu)
	Itrijum (Y)

RIJETKI ZEMNI METALI

Tabela 1
Laki i teški rijetki zemni metali

Tabela 2
Aplikativne osobine rijetkih zemnih elemenata i procentni udio procijenjene globalne proizvodnje u 2015. godini.

Ova lista isključuje elemente: Holmijum, Tulijum, Iterbijum, Lutecijum i Skandijum, jer predstavljaju vrlo mali dio ukupne ponude.

*Izvor: IMCOA: Na osnovu procijenjene isporuke u 2015. god, od oko 225 000 tona.

Rijetki zemni metal	Katalitičke	Magnetne	Električne	Hemijske	Optičke	Ukupni udio (%) *
Lantan (La)	x	x	x	x	x	27%
Cerijum (Ce)	x	x	x	x	x	40%
Prazeodijum (Pr)	x	x	x	x	x	5%
Neodijum (Nd)	x	x	x	x	x	16%
Samarijum (Sm)		x				2%
Europijum (Eu)					x	,4%
Gadolinijum (Gd)		x			x	2%
Terbijum (Tb)		x			x	,2%
Disprozijum (Dy)		x			x	,9%
Erbijum (Er)					x	,4%
Itrijum (Y)					x	5%

Srebrno bijeli ili sive boje ovi metali visokog sjaja brzo tamne u prisustvi zraka. Rijetki zemni metali se pronalaze u svakodnevnim aplikacijama zbog njihovih jedinstvenih hemijskih i fizičkih osobina. Nove aplikacije su konstantno dolazile do izražaja tokom posljednjih 50 godina, uključujući važne inovacije u oblasti zaštite životne sredine, kao što su katalitički konvertori i permanentni magneti, koji su omogućili veću efikasnost, minijaturizaciju, izdržljivost i brzinu u električnim i elektronskim komponentama. Zamjenski materijali postoje, ali rijetko rade toliko efikasno. Aplikativne osobine sva-kog od rijetkih zemnih elemenata skupa sa procentnim udjelom procijenje-ne globalne proizvodnje u 2015. godini su prikazani u tabeli 2.

Elementi koji u periodnom sistemu dolaze nakon aktinijuma i imaju atomske brojeve od 89 do 103, nazivaju se aktinoidi i uz lantanoide predstavljaju f-blok elemenata (Tabela 3). Dominantna osobina ovih elemenata je njihova radioaktivnost, a elementi nakon uranijuma (transuran-ski elementi) se dobijaju vještačkim putem. Uranijum je inače i najvažniji od ovih elemenata.

Radioaktivnost aktinida dolazi usljed nestabilnosti njihovih nukleusa. Navedena nestabilnost se u manjoj ili većoj mjeri javlja već iznad atom-skog broja 83. Svi aktinidi imaju metalnu formu i srebrn ili srebrno bijeli izgled. Svi imaju sposobnost formiranja stabilnih kompleksa sa različitim ligandima.

AKTINOIDI

Tabela 3
Aktinoidi

Redni broj	Naziv elementa	Simbol elementa	Elekt. konfiguracija	Godina otkrića
89	Aktinijum	Ac	[Rn] 6d ¹ 7s ²	1899.
90	Torijum	Th	[Rn] 6d ² 7s ²	1829.
91	Protaktinijum	Pa	[Rn] 5f ² 6d ¹ 7s ²	1913.
92	Uranijum	U	[Rn] 5f ³ 6d ¹ 7s ²	1789.
93	Neptunijum	Np	[Rn] 5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	1940.
94	Plutonijum	Pu	[Rn] 5f ⁶ 7s ²	1940.
95	Americijum	Am	[Rn] 5f ⁷ 7s ²	1944.
96	Kirijum	Cm	[Rn] 5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	1944.
97	Berkelijum	Bk	[Rn] 5f ⁹ 7s ²	1949.
98	Kalifornijum	Cf	[Rn] 5f ¹⁰ 7s ²	1950.
99	Ajnštajnijum	Es	[Rn] 5f ¹¹ 7s ²	1952.
100	Fermijum	Fm	[Rn] 5f ¹² 7s ²	1952.
101	Mendeljevijum	Md	[Rn] 5f ¹³ 7s ²	1955.
102	Nobelijum	No	[Rn] 5f ¹⁴ 7s ²	1957.
103	Lavrencijum	Lr	[Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²	1961.

Elektronske konfiguracije aktinoida se moraju razmatrati uz prihvatanje činjenice da su 6*d*-orbitale energetski niže od 5*f*-orbitala. Energija 5*f*-orbitala rapidno pada sa porastom atomskih brojeva, a prethodno popunjene 6*s* i 6*p* ne pružaju efikasnu zaštitu od jezgra.

Većina aktinoida formira halogenide, od kojih su trihalogenidi najpoznatiji. Aktinoidi formiraju i okside, od kojih najvažniji imaju zajedničku formulu M₂O₃. Plutonijum i uranijum se inače koriste kao nuklearno gorivo i za proizvodnju nuklearnog oružja.

Aktinijum je 1899. godine u rudama urana identifikovao A. Debijern (A. Debiern), i to godinu dana nakon što je bračni par Kiri (Curie) iz iste rude izdvojio polonijum i radijum. Treba spomenuti da je prirodno prisutni izotop ²²⁷Ac radioaktivan, što je veoma otežavalo izučavanje.

Aktinijum se prirodno nalazi u rudama urana, kao proizvod prirodnog raspadanja ²³⁵U. S obzirom na vrijeme poluraspada, jedna tona urana sadrži 0,2 mg aktinijuma. Pored navedenog, mogu se primijeniti i alternativni postupci dobijanja aktinijuma nuklearnim reakcijama.

TRANS-
AKTINOIDI

Transaktinoidima se nazivaju super teški elementi sa atomskim brojevima od 104 do 118 (Tabela 4). Ovi hemijski elementi u periodnom sistemu dolaze nakon aktinoida, čiji niz se završava sa lavrencijumom koji ima redni broj 103. Svi elementi imaju elektrone u 6*d*-elektronskom podnivou. Sa izuzetkom raderfordijuma i dubnijuma, transaktinoidi imaju veoma kratko poluvrijeme raspada i radioaktivni su. Iz navedenog razloga ovi elementi su dobijeni tek u vrlo malim količinama u laboratorijama. Prema IUPAC pravilima, smatra se da jedan element postoji ukoliko je stabilan barem 10⁻¹⁴ sekundi, a za koje vrijeme nukleus može formirati elektronski oblak. Sinteza elemenata 113, 115, 117 i 118 nije zvanično potvrđena od strane IUPAC-a, te oni stoga još uvijek nose privremena imena.

Redni broj	Naziv elementa	Simbol elementa	Elekt. konfiguracija	Godina otkrića
104	Raderfordijum	Rf	[Rn] 5f ¹⁴ 6d ² 7s ²	1969.
105	Dubnijum	Db	[Rn] 5f ¹⁴ 6d ³ 7s ²	1970.
106	Siborgijum	Sg	[Rn] 5f ¹⁴ 6d ⁴ 7s ²	1974.
107	Borijum	Bh	[Rn] 5f ¹⁴ 6d ⁵ 7s ²	1981.
108	Hasijum	Hs	[Rn] 5f ¹⁴ 6d ⁶ 7s ²	1984.
109	Majtnerijum	Mt	[Rn] 5f ¹⁴ 6d ⁷ 7s ²	1982.
110	Darmštatijum	Ds	[Rn] 5f ¹⁴ 6d ⁸ 7s ²	1994.
111	Rendgenijum	Rg	[Rn] 5f ¹⁴ 6d ⁹ 7s ²	1994.
112	Kopernicijum	Cn	[Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ²	1996.
113	Ununtrium	Uut	[Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ¹	–
114	Flerovijum	Fl	[Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ²	1998.
115	Ununpentijum	Uup	[Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ³	–
116	Livermorijum	Lv	[Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ⁴	2000.
117	Ununseptijum	Uus	[Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ⁵	–
118	Ununoctijum	Uuo	[Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ⁶	–

Hemijski elementi su kroz istoriju imenovani prema mitskim likovima, mjestima gdje su otkriveni, ali i prema određenim osobinama, te mineralima u kojima se pojavljuju. Dio elemenata je takođe imenovan i u čast poznatih naučnika. Konačnu odluku o imenovanju hemijskog elementa donosi Međunarodna unija za čistu i primijenjenu hemiju (IUPAC). Od otkrića jednog elementa pa do njegovog imenovanja, uvijek mora proći određeno vrijeme u kojem se eventualno traže dodatne provjere nezavisnih naučnih grupa. Tako i transaktinidi rednog broja 113, 115, 117 i 118, iako postoje tvrdnje o njihovoj sintezi, još uvijek nose privremena imena. IUPAC-ova Komisija za nomenklaturu neorganske hemije je 1978. godine donijela Pravilnik o imenovanju elemenata sa atomskim brojem većim od 100. Dati pravilnik ima namjeru označavanja novootkrivenih ili još neotkrivenih superteških elemenata, a imena se formiraju tako da se:

Tabela 4
Transaktinoidi

Tabela 5
Prefiksi u privremenim imeni-
ma elemenata

Broj	Srpski prefiks	Latinski prefiks
0	nil	nil
1	un	un
2	bi	bi
3	tri	tri
4	kvad	quad
5	pent	pent
6	heks	hex
7	sept	sept
8	okt	oct
9	enn	enn

- Ime izvodi direktno iz atomskog broja elementa koristeći sljedeće prefikse:
- Prefiksi se pišu zajedno, prateći redoslijed cifri u atomskom broju, a ime se završava sa -ijum. Vokal „i“, u prefiksima -bi i -tri, se izostavlja kada su cifre dva ili tri, posljednje u atomskom broju (prije -ijum). Konsonant „n“ u grupi glasova -enn se takođe izostavlja kada se devetka nalazi ispred nule (-nil).
- Simbol elementa se sastoji od početnih slova latinskih numeričkih korijena koji čine ime.
- U imenu elementa svaki prefiks se izgovara odvojeno.

Upotrebom datih pravila, formiraju se imena elemenata kako slijedi u tabeli 6.

Atomski broj	Ime	Simbol
113	Ununtrijum	Uut
115	Ununpentijum	Uup
117	Ununseptijum	Uus
118	Ununoktijum	Uuo
119	Ununennijum	Uue
120	Unbinilijum	Ubn
121	Unbiunijum	Ubu
130	Untrinilijum	Utn

Tabela 6
Primjeri (prema IUPAC
pravilima) formiranih imena
elemenata

Tako se u teoretskim studijama govori o 8s–elementima (redni brojevi 119. i 120), superaktinoidima (redni brojevi od 121. do 155), kao i o 7d– tranzici-
onim metalima (redni brojevi od 156. do 164).

Broj fizički mogućih elemenata je nepoznat.

NUKLEARNA HEMIJA

UVOD

Nuklearna hemija se bavi proučavanjem reakcija koje uključuju promjene atomskog nukleusa. S obzirom na primjenu nuklearne energije (nuklearne elektrane, atomske bombe), cijela ova grana hemije je dobila kontroverzan predznak i primjetno negativan stav javnosti, što je posebno prouzrokovano djelovanjem radijacije na biološke sisteme.

Razvoj nuklearne hemije je počeo još sa Henri Bekerelom (Henry Becquerel) i otkrićem prirodne radioaktivnosti, a nastavio se radom Marije rođ. Sklodovske Kiri (Curie, Maria, rođ. Sklodowska) i njenog supruga Pjera Kiri-ja (Pierre Curie; 1859–1906), čiji veliki doprinos i otkrića u nuklearnoj hemiji se neizostavno moraju spomenuti.

Marija Kiri se prilikom potrage za temom svoje doktorske disertacije zainteresovala za istraživanja tada uglednog fizičara Bekerela, koji je ustanovio da uranijum spontano, sam od sebe, šalje neke zagonetne zrake. Supružnike Kiri su snažno zanimala pitanja: šta je uzrok tih zraka, te odakle potiču te zrake?

Marija Kiri je ustanovila da se na to tajanstveno zračenje ne može uticati niti grijanjem niti svjetlom, pa čak ni nekim drugim vanjskim faktorima. Naučnica je tokom istraživanja ovog fenomena bila uvjerena da je zračenje svojstvo samih atoma.

Novo-otkriveno zračenje nije se javljalo samo kod uranijuma, što je primjetio Bekerel, nego je *madam* Kiri otkrila da je to jedna pojava koja se spontano javlja i kod nekih drugih elemenata, na primjer torijuma, a kasnije će biti pronađena i kod elemenata protaktinijuma i aktinijuma, u manjoj mjeri i samarijuma i rubidijuma. Navedenu pojavu je nazvala radioaktivnost. U svom izvještaju Pariskoj akademiji 12. aprila 1898. godine, Marija Kiri piše: „Dva uranova minerala uranit i halkolit, mnogo su aktivniji od samog urana. Ta činjenica je značajna i navodi na pomisao da ti minerali sadrže neki element koji je mnogo aktivniji od urana“. Hemijskom analizom supružnici Kiri pronalaze dva nova elementa, polonijum i radijum. Polonijum je dobio ime po domovini Marije Kiri, Poljskoj, a radijum je nazvan po tome što intenzivno zrači.

U početku je vladalo mišljenje da su sve zrake radioaktivnih elemenata iste fizičke prirode. Neki naučnici su tvrdili da se radi o elektromagnetnim talasima, dok su drugi zastupali ideju da se radi o brzim korpuskulama.

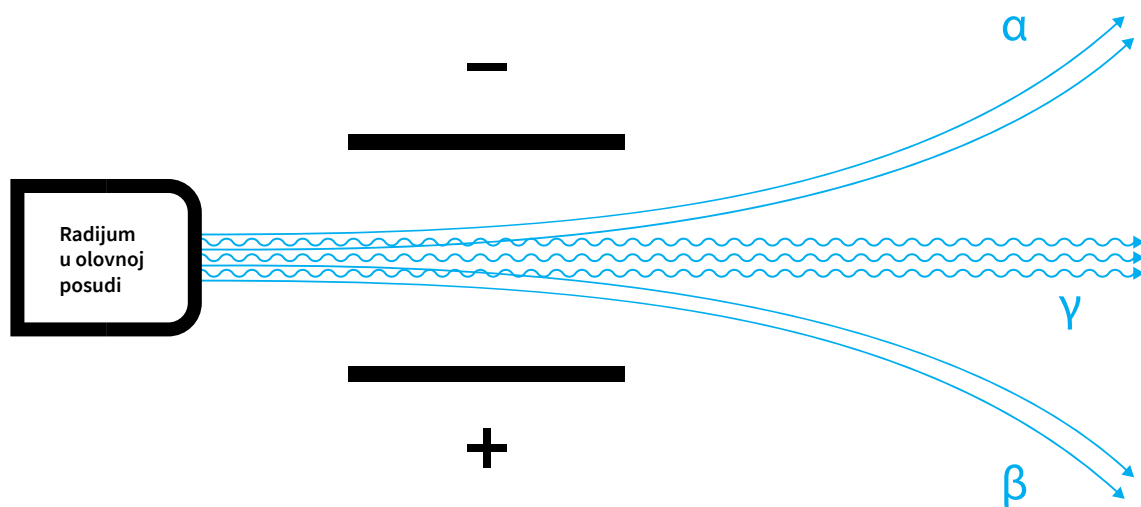
Vremenom je postalo jasno da se radi o tri vrste zraka koje su označene kao alfa, beta i gama zrake.

Potpuniji uvid u otkriveno zračenje dala su kasnija ispitivanja na osnovu ponašanja tih zračenja u magnetnom polju. Djeluje li na različite zrake vrlo jak magnet, opaža se da se te tri komponente zračenja različito ponašaju:

- α – alfa-zrake se savijaju kao pozitivno nabijene kanalne zrake,
- β – beta-zrake se ponašaju kao katodne zrake, a
- γ – gama-zrake prolaze nesmetano u prvobitnom smjeru.

Radioaktivni elementi izbacuju elektrone velikih brzina, a te su brzine znatno veće od brzina koje su se ranije posmatrale u katodnim zrakama i dosežu gotovo brzinu svjetlosti. Po nekim karakteristikama gama-zrake su se ponašale kao rendgenske zrake. Na njih nije uticao magnet, a pri prolasku kroz kristale, davale su iste pojave difrakcije kao i rendgenski zraci, što je dokaz da se radi o elektromagnetnom zračenju, ali izuzetno kratkih talasnih dužina. One leže u intervalu od 0,03 nm do 0,0002 nm. Elektromagnetni talasi ovako kratkih talasnih dužina ranije nisu bili pronađeni.

Slika 11
Ponašanje alfa, beta i gama zraka u magnetnom polju



Teže se ustanovila priroda alfa-zračenja. Iz skretanja u magnetnom polju, dokazano je da se te zrake sastoje od pozitivno nabijenih čestica. Raderford (Rutherford) i Gajger (Geiger) su otkrili da naboj alfa-čestica nosi dva elementarna naboja ($2e$).

Ranijim istraživanjima na osnovu savijanja alfa-zraka u električnom i magnetnom polju, određen je odnos između naboja i mase te čestice (e/m), što je omogućilo da se odredi masa alfa-čestice, koja je bila četiri puta veća od mase vodonikovog atoma. U to vrijeme je već bio poznat element koji ima atomsku masu četiri puta veću od mase vodonikovog atoma (plemeniti gas helijum). Raderford (Rutherford) je ispravno pretpostavio da su alfa-čestice pozitivno nabijena jezgra atoma helijuma, što su nešto ranije na osnovu eksperimenata pretpostavili Remzi (Ramsey) i Sodi (Soddy), koji su ustanovili da se u okolini radioaktivnih supstanci razvija gas helijum.

Sa izuzetkom vodonika (protijum), svi nukleusi se sastoje od dva tipa fundamentalnih čestica – protona i neutrona. Atom, kao cjelinu, čine:

elektroni	$m_{(\text{elektrona})} = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
protoni	$m_{(\text{protona})} = 1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
neutroni	$m_{(\text{neutrona})} = 1,6749 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

Jezgra se označavaju na sljedeći način: A_ZX

gdje su: Z – redni broj = broju protona, A – maseni broj = broju nukleona i N – broj neutrona ($N = A - Z$). Protone i neutrone zovemo zajedničkim imenom nukleoni.

Postoje neka „specijalna“ jezgra:

IZOTOPI su jezgra sa istim brojem protona (Z), a različitim brojem A , tj. N (na primjer, vodonik: ${}^1_1\text{H}$ protijum, ${}^2_1\text{H}$ deuterijum, ${}^3_1\text{H}$ tricijum)

IZOBARI su jezgra sa istim A , a različitim Z i N (na primjer, olovo ${}^{210}_{82}\text{Pb}$ i bizmut ${}^{210}_{83}\text{Bi}$)

IZOTONI su jezgra sa istim N , $N = A - Z$, a različitim A , odnosno Z (na primjer: ugljenik ${}^{13}_6\text{C}$, azot ${}^{14}_7\text{N}$ i kiseonik ${}^{15}_8\text{O}$)

ATOMSKI NUKLEUS

Gustina jezgra je izuzetno velika (na primjer, masa 1 mm³ jezgra na zemlji bi bila teška 100 000 t. Razlog tome je što atomski nukleus zauzima tek mali dio ukupnog volumena atoma, ali sa druge strane sadrži većinu mase atoma. Prvo ćemo uporediti dimenzije i naelektrisanje atoma i atomskog jezgra:

$d_{\text{(atoma)}} = 10^{-10} \text{ m}$ $q_{\text{(atoma)}} = 0$

$d_{\text{(jezgra)}} = 10^{-15} \text{ m}$ $q_{\text{(jezgra)}} = +Ze$

Prilikom proučavanja stabilnosti nukleusa, neophodno je poznavati pojam gustine nukleusa, jer nam upravo taj podatak govori koliko su protoni i neutroni tijesno zbijeni. Ako se kao primjer uzme da neki nukleus ima radijus $r = 5 \cdot 10^{-3} \text{ pm}$ i masu od $m = 1 \cdot 10^{-22} \text{ g}$, onda se volumen može izračunati iz poznatog radijusa po formuli $V = \frac{4}{3}\pi r^3$, a gustina kao količnik mase i volumena:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1 \cdot 10^{-22}}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{1 \cdot 10^{-22}}{\frac{4}{3}\pi (5 \cdot 10^{-13})^3} = 2 \cdot 10^{14} \text{ g/cm}^3$$

Ovo je veoma velika gustina. Radi poređenja treba spomenuti da je element sa najvećom gustinom osmijum – 22,61 g/cm³ (Slika 6). Može se zaključiti da je prosječni nukleus atoma izrazito gušći u poređenju sa najgušćim elementom.

Izrazito visoka gustina i građa nukleusa sa druge strane, nas navode da se zapitamo šta je to što drži nukleus na okupu. Iz Kulonovog zakona znamo da se istovrsna naelektrisanja odbijaju, a različita privlače. Stoga bismo očekivali da se protoni snažno odbijaju, a posebno s obzirom na malu udaljenost među njima u atomskom jezgru. To se zaista i dešava, ali se u obzir mora uzeti i postojanje privlačnih sila kratkog dometa između protona i protona, neutrona i neutrona te protona i neutrona. Stabilnost bilo kojeg nukleusa je tako određena razlikom između Kulonovih odbojnih sila i privlačnih sila kratkog dometa. Ukoliko odbojne sile nadjačaju privlačne, dolazi do dezintegracije nukleusa i emisije čestica i/ili zračenja. Ukoliko privlačne sile nadjačaju – nukleus je stabilan.

Današnja fizika sva međudjelovanja u prirodi svodi na četiri fundamentalne sile i to: gravitacionu, elektromagnetnu, jaku i slabu silu. Ako se jako međudjelovanje uzme kao jedinica, mogu se uporediti jačine fundamentalnih sila kako je prikazano u tabeli.

Sila	Jačina sile
Jaka	1
Elektromagnetna	0,01
Slaba	10 ⁻¹³
Gravitaciona	10 ⁻⁴⁰

Nuklearne sile spadaju u jake interakcije u prirodi. Kratkog su dometa, djeluju samo između prva dva susjeda u jezgru. To su samo privlačne sile, iste su između dva protona ili dva neutrona, kao i između protona i neutrona, pa se može reći da su elektronezavisne. Ta sila je uzrok zašto se protoni i neutroni tako čvrsto drže na okupu u sićušnoj atomskoj jezgri. Ona je najjača od sve četiri fundamentalne sile. Jako međudjelovanje ima izvanredno kratak doseg djelovanja, između dva protona na primjer, na udaljenosti od 10⁻¹⁵ m oko stotinu puta je jača od odbojne električne sile među njima. Za razliku od gravitacionog i elektromagnetnog djelovanja, jako međudjelovanje ima kratak domet i na udaljenosti nukleona većoj od 2 · 10⁻¹⁵ m „jaka sila“ iščezava.

Elektromagnetna sila određuje građu elektronskih omotača u atomima i molekulama. To samo znači da se mnogi hemijski, biološki i mehanički procesi odvijaju zbog uticaja elektromagnetnog međudjelovanja.

„Slabo“ međudjelovanje je još kraćeg dometa od jakog i elektromagnetnog međudjelovanja. Zbog slabog međudjelovanja u procesu beta-raspada u jezgri, proton se pretvara u neutron i obratno.

Gravitaciono međudjelovanje je najslabije, ali jedino ta sila ima osobinu da između dvije čestice ili dva tijela uvijek djeluje privlačno. Zato gravitaciona sila određuje kretanje svemirskih tijela.

ČETIRI FUNDAMENTALNE SILE

Tabela 7
Relativne jačine četiri fundamentalne sile

DEFEKT MASE I ENERGIJA VEZANJA ATOMSKOG NUKLEUSA

Ako se posmatra skup od Z slobodnih protona i N slobodnih neutrona njihova ukupna masa je veća od mase tog istog broja protona i neutrona kada se spoje u atomsko jezgro. Masu skupa slobodnih nukleona prikazaćemo sa $Zm_p + Nm_n$, a masu jezgre nastalu povezivanjem tih nukleona $m(Z, N)$. Razlika u masi Δm je razlika između ukupne mase koju ti protoni i neutroni imaju kada su slobodni i mase jezgra kada su ti nukleoni u njoj vezani.

$$m(Z, N) = Zm_p + Nm_n - \Delta m$$

Veličina Δm ili defekt mase, pokazuje za koliko će se smanjiti ukupna masa protona i neutrona kada su vezani u jezgri, s obzirom na njihovu ukupnu masu dok su bili slobodni. Smanjenje mase, prema Ajnštajnovoj (Einstein) teoriji, pretvara se u energiju, a ta energija, koja se oslobađa ili veže pri spajanju Z protona i N neutrona u atomsko jezgro, se naziva energijom vezanja.

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2$$

NUKLEARNE REAKCIJE

Ustanovljeno je da se radioaktivni element uz emisiju zračenja pretvara u drugi element. Takav proces se naziva radioaktivnom pretvorbom, a element – radioaktivni element. Svi elementi sa atomskim brojem iznad 83 su radioaktivni.

Drugi tip radioaktivnosti nastaje usljed bombardovanja nukleusa neutronima, protonima ili drugim nukleusom. Reakcije radioaktivnog raspada i nuklearne pretvorbe se jednim imenom nazivaju nuklearne reakcije i umnogome se razlikuju od običnih hemijskih reakcija.

Kada govorimo o hemijskim reakcijama, tada se govori o procesima u kojima se atomi molekula koje reaguju, pregrupišu i daju nove molekule novih hemijskih osobina, što je omogućeno raspoređivanjem elektrona u atomu, tako da nastaju stabilnije elektronske konfiguracije svakog od prisutnih atoma. Znači, svaka hemijska reakcija povezana je sa promjenom elektronske konfiguracije atoma, a jezgra atoma ne sudjeluje, tako da ne dolazi do promjene hemijskog elementa.

Nuklearne reakcije se ne mogu objasniti na osnovu promjena elektronske konfiguracije atoma, to su reakcije u kojima mora sudjelovati jezgra atoma,

te se zato i zovu nuklearne reakcije, jer često dolazi do pretvorbe jednog elementa u drugi odnosno do promjene rednog broja elementa.

Nauka koja se bavi istraživanjem nuklearnih reakcija obuhvata nuklearnu fiziku, nuklearnu hemiju i nuklearnu tehnologiju. Posljednjih godina radioaktivnim pretvorbama otkriven je niz novih elemenata. Tokom nuklearnih reakcija oslobađa se nuklearna energija, koja omogućava neslućen razvoj tehnike i to je put kojim je čovjek stupio u novi svijet, u novo doba atomske energije.

Nuklearne reakcije se razlikuju od hemijskih reakcija u slijedećem:

- (a) prilikom radioaktivne pretvorbe nastaje novi element,
- (b) energija koja se oslobađa prilikom radioaktivne pretvorbe jednog mola atoma elementa, oko milion puta je veća od energije oslobođene prilikom hemijske reakcije,
- (c) radioaktivna pretvorba je ireverzibilna,
- (d) brzina radioaktivne pretvorbe, zbog velike količine oslobođene energije neovisna je o vanjskim fizičkim i hemijskim uticajima (temperaturi i pritisku).

S obzirom da prilikom prirodne radioaktivnosti, radioaktivna supstanca emituje helijumova jezgra, jasno je da ona ne mogu poticati iz elektronskog omotača atoma, već da potiču iz atomske jezgre isto kao i beta elektroni. Kako se mogu razlikovati beta elektroni koji nastaju radioaktivnim zračenjem, od elektrona koji izgrađuju elektronski omotač? Elektroni izbačeni na bilo koji način (na primjer, pomoću rendgenskih zraka određene talasne dužine) iz elektronskog omotača atoma, imaju energiju koja je tačno određena energijom čestice ili zračenja koji su izbacili elektron (linijski spektri atoma prema Bohrovom pravilu frekvencije). Međutim, elektroni emitovani kao beta-zrake za vrijeme radioaktivne pretvorbe imaju kontinuirano područje energije, tj. sve vrijednosti energije, odnosno brzine od najmanje do najveće (za taj slučaj pretvorbe). Znači, i elektroni beta-zraka mogu poticati jedino iz jezgre radioaktivnog elementa, što potvrđuje da se radioaktivna pretvorba dešava u jezgri atoma.

Osnovni korak pri proučavanju i razumijevanju nuklearnih reakcija je zapisivanje i izjednačavanje nuklearnih jednačina. Zapisivanje nuklearne reakcije se razlikuje od zapisa hemijske jednačine. Pored pisanja simbola različitih hemijskih elemenata, eksplicitno se moraju navesti i protoni, neutroni i elektroni. U takvoj jednoj jednačini se mora navesti broj protona i neutrona u sve i jednoj speciji. Tako su simboli za elementarne čestice:

proton ${}^1_1\text{p}$ ili ${}^1_1\text{H}$

neutron ${}^1_0\text{n}$

elektron ${}^0_{-1}\text{e}$ ili ${}^0_{-1}\beta$

pozitron ${}^0_{+1}\text{e}$ ili ${}^0_{+1}\beta$

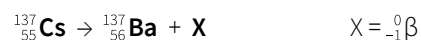
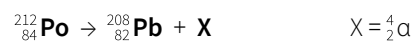
α -čestica ${}^4_2\text{He}$ ili ${}^4_2\alpha$

Kao i do sada, a tako i ovdje, eksponent – superskript predstavlja maseni broj (ukupni broj protona i neutrona), a indeks – subskript je atomski broj (broj protona). Potrebno je još naglasiti da simbol ${}^0_{-1}\text{e}$ predstavlja elektron koji je u ili dolazi iz atomske orbitale, dok ${}^0_{-1}\beta$ predstavlja elektron koji dolazi iz atomskog nukleusa. Ovakva dva elektrona su naravno fizički identična. Pozitron se odlikuje istom masom kao i elektron, ali nosi naboj +1. Spomenuta α čestica ima dva protona i dva neutrona (jezgro helijuma), te je njen atomski broj 2, a maseni broj 4.

Prilikom izjednačavanja nuklearnih reakcija vrijede sljedeća pravila:

- Ukupni broj protona i neutrona u reaktantima i produktima mora biti isti.
- Ukupni broj nuklearnih naboja u reaktantima i produktima mora biti isti.

Ukoliko je nepoznat atomski i maseni broj jednog od učesnika u nuklearnoj reakciji, identifikacija se može obaviti primjenom navedenih pravila.

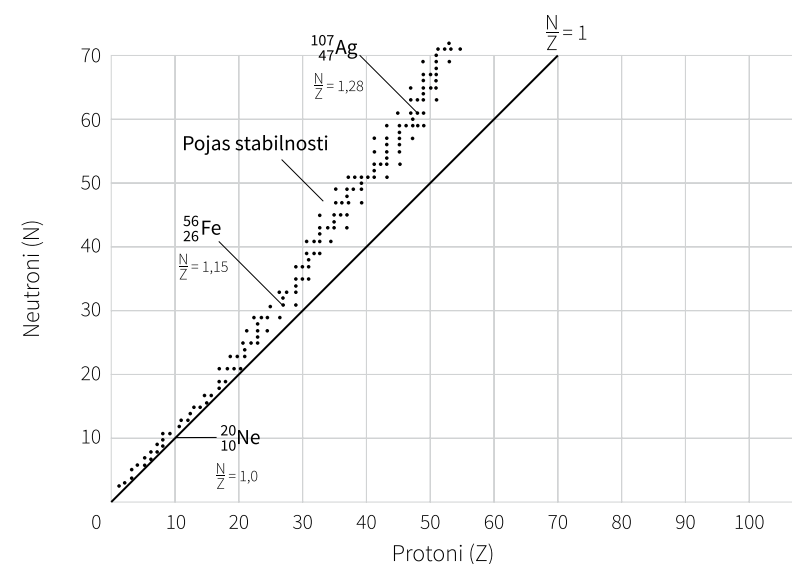


U gore navedenim jednačinama, tako je u oba slučaja identifikovana čestica X.

Glavni faktor koji određuje da li je nukleus stabilan je odnos broja protona i neutrona. Za stabilne atome elemenata koji imaju male atomske brojeve odnos n/p je blizu 1. Kako dolazi do porasta atomskog broja tako i n/p odnos postaje veći od 1. Ova devijacija kod elemenata velikog atomskog broja dolazi usljed pojave da je sve više neutrona neophodno kako bi se balansirale snažne odbojne sile između protona i kako bi se nukleus stabilizovao. U predviđanju nuklearne stabilnosti mogu pomoći sljedeća pravila:

- Nukleusi koji sadrže 2, 8, 20, 50, 82 ili 126 protona ili neutrona su stabilniji od nukleusa koji nemaju navedeni broj čestica. Tako se recimo kod kalaja (Sn) koji ima redni broj 50, nalazi deset stabilnih izotopa, dok antimon (Sb) sa rednim brojem 51 ima samo dva. Brojevi 2, 8, 20, 50, 82 i 126 se nazivaju magični brojevi.
- Nukleusi sa jednakim brojem protona i neutrona su, generalno govoreći, stabilniji od onih koji imaju različit (neparan) broj ovih čestica.
- Svi izotopi elemenata sa rednim brojevima većim od 83 su radioaktivni. Svi izotopi tehnicijuma (Z = 43) i prometijuma (Z = 61) su radioaktivni.

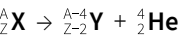
Zavisnost stabilnosti nukleusa od broja protona i neutrona se može prikazati i grafički, a pojas stabilnosti označava nukleuse čija egzistencija će biti osigurana. (Slika 12)



Slika 12
Zavisnost stabilnosti nukleusa od broja protona i neutrona

Alfa radioaktivnost

Neka radioaktivna jezgra emituju dva protona i dva neutrona (u suštini helijumova jezgra). Taj se proces naziva alfa-radioaktivnost ili alfa-raspad, a jezgra koje tome podliježu nazivamo alfa-radioaktivnim.



Beta radioaktivnost

Neka nestabilna jezgra spontano mijenjaju svoju građu, tako što se jedan neutron pretvara u proton, ili jedan proton u neutron. Takav proces se zove beta-raspad, a jezgra se označavaju kao beta-radioaktivna. Razlikuju se dva tipa beta-raspada, beta-minus raspad i beta-plus raspad:

$$\beta \equiv \begin{cases} e^- & \text{kada } n \xrightarrow{e^-} p \\ e^+ & \text{kada } p \xrightarrow{e^+} n \end{cases}$$

Beta-minus raspad predstavlja radioaktivnu pretvorbu jednog neutrona u jezgru koji se pretvara u proton, a iz jezgre izlijeću dvije čestice: elektron i antineutrino. U tom procesu broj protona u jezgru se povećava za jedinicu, a broj neutrona se smanjuje za jedan, tako da se nukleonski broj ne mijenja.

Beta-plus raspad je proces u kome se raspada jedan proton u jezgru i pretvara se u neutron, a pritom izlijeću dvije čestice: antielektron i neutrino. Pri ovom raspadu broj protona u jezgru se smanjuje za jedan, a broj neutrona povećava za jedan, pa se nukleonski broj jezgra ne mijenja.

Gama radioaktivnost

Gama raspad nije samostalan i on uvijek prati alfa i beta raspade. Ako je atomsko jezgro u nekom pobuđenom stanju, ono spontano prelazi u stanje niže energije i pri tome emituje foton elektromagnetnog zračenja. U procesu emisije fotona iz jezgra smanjuje se energija jezgra, ali se njegova građa pri tome ne mijenja. Proces pri kojem atomsko jezgro emituju gama-zračenje naziva se radioaktivnim gama-raspadom.

Čestica neutrino (ν) eksperimentalno je dokazana 1956. godine. Njezino postojanje teoretski je predvidio Pauli (W. Pauli) 1931. godine, a zatim 1935.

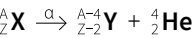
godine i Jukava (H. Yukawa) u svojoj teoriji strukture atomskog jezgra. To je čestica bez naboja i mase. Ne djeluje na supstancu kroz koju prolazi, pa praktično nema nikakvo djelovanje.

Antineutrino ($\bar{\nu}$), koji nastaje kod beta-minus raspada, takođe je vrlo neobična čestica. Antineutrino nema naboj, a masa mu je praktično jednaka nuli. On ne djeluje na supstancu kroz koju prolazi. Zato se kod beta-minus radioaktivnosti često podrazumjeva da samo elektron izlijeće iz atomskog jezgra.

Antielektron je čestica koja ima istu masu kao elektron, ali mu je električni naboj suprotan, to jest jednak naboju protona. Za antielektron se koristi naziv pozitron.

Radioaktivna jezgra spontano emituju α -čestice, to znači dva protona i dva neutrona, što znači da se pri alfa-raspadu početno jezgro sa Z protona i N neutrona pretvara u drugo jezgro sa dva protona i dva neutrona manje. Kod beta-raspada, kada se izbacuje elektron, broj protona u jezgru se povećava za jedan, a broj neutrona se smanjuje za jedan, tako da se maseni broj ne mijenja.

Tu pravilnost i zakonitost pomaka elemenata unutar periodnog sistema zbog radioaktivne pretvorbe, 1913. godine su pronašli Sodi (Soddy), Fajans i Rasel (Russell) i ova zakonitost se označava kao Sodi-Fajansov zakon radioaktivnog pomaka.

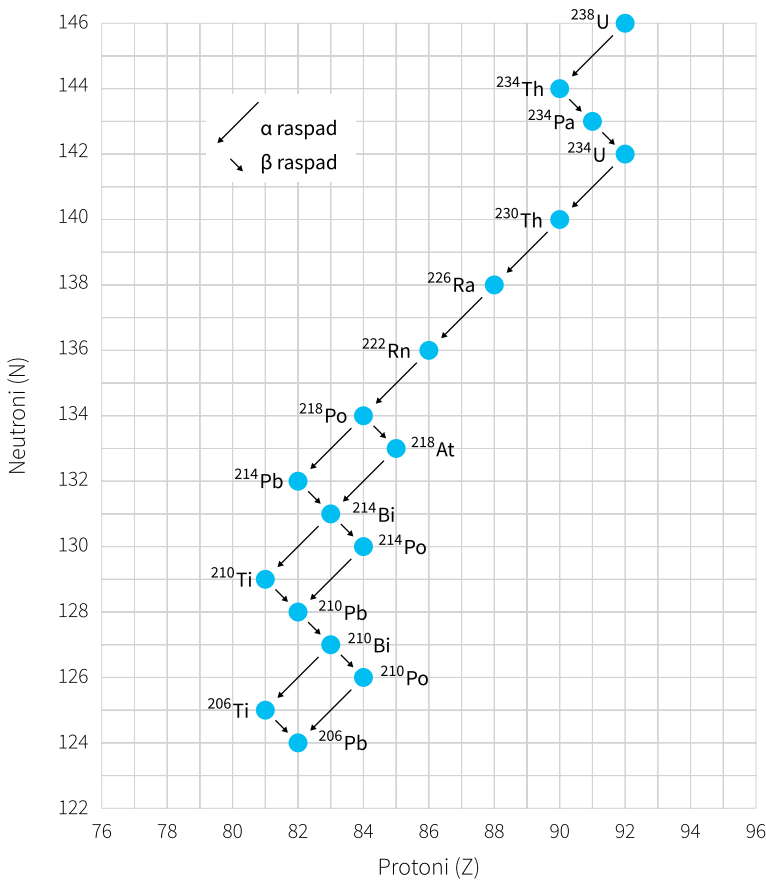


Nukleusi koji se nalaze van pojasa stabilnosti, kao i nukleusi koji imaju više od 83 protona, imaju tendenciju da budu nestabilni. Spontana emisija čestica ili elektromagnetnog zračenja od strane nestabilnih nukleusa se naziva radioaktivnost. Dezintegracija radioaktivnog nukleusa predstavlja početak radioaktivnog raspada koji se može predstaviti serijom radioaktivnih reakcija, koje konačno dovode do formiranja stabilnog izotopa.

ZAKON
RADIOAKTIV-
NOG POMAKA

PRIRODNA
RADIOAKTIV-
NOST

Slika 13
Proces raspada U-238



Tako raspad uranijuma-238 uključuje 14 koraka. (Slika 13)

Prvi korak u seriji radioaktivnih reakcija je raspad U-238 do Th-234. Sve ko-
rake odnosno jednačine je neophodno izjednačiti:



Vrijeme poluraspada radioaktivnih izotopa veoma varira. Tako je za gore
spomenutu reakciju $t_{1/2} = 4,51 \cdot 10^9$ godina. U nekim drugim slučajevima vri-
jeme poluraspada se mjeri u milisekundama. Brzina radioaktivnog raspada

određenog nuklida karakteriše se (kao i svaka brzina reakcije) konstantom
brzine. Kod nuklearnih reakcija, konstanta brzine reakcije naziva se kon-
stantom raspada (simbol λ). Za radioaktivne raspade vrijede kinetički za-
koni za reakcije prvog reda. Što je veća brzina raspada, jače je emitovano
zračenje i veći je broj emitovanih čestica u jedinici vremena. Uobičajeno je
brzinu radioaktivnog raspada izražavati vremenom poluraspada $t_{1/2}$, a to je
vrijeme potrebno da se radioaktivni nuklid raspadne na polovinu prvobit-
nog broja atoma.

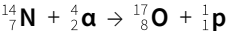
Brzina radioaktivnog raspada predstavlja broj raspada u jedinici vremena,
zavisi od vrste jezgara i količine jezgara koja se raspadaju i definiše se ma-
tematičkim izrazom:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda \cdot N \quad N = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

N je broj još neraspadnutih jezgara, N_0 početni broj jezgara, a λ konstanta
raspada. Vrijeme poluraspada se definiše analogno kinetičkom zakonu za
brzinu reakcija prvog reda:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{\lambda}$$

Nuklearna hemija se bavi proučavanjem ne samo prirodno radioak-
tivnih elemenata već i širim pojmom nuklearnih transmutacija. Ra-
derford je još 1919. godine pokazao da se radioaktivnost može proizvesti
i vještačkim putem. Prilikom bombardovanja atoma azota sa α česticama,
desila se sljedeća reakcija:

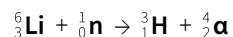


Izotop kiseonika-17 je proizveden uz emisiju protona. Izvedena reakcija je
pokazala po prvi put mogućnost pretvaranja jednog elemenata u drugi po-
stupkom nuklearne transmutacije. Gore napisana reakcija se može i skra-
ćeno prikazati kao $^{14}_7\text{N}(\alpha, \text{p})^{17}_8\text{O}$. U zagradi je prvo napisana čestica kojom se
vrši bombardovanje, a na drugom mjestu se navodi izbačena čestica). Iako
laki elementi generalno govoreći nisu radioaktivni, oni to mogu postati pu-
tem bombardovanja njihovih nukleusa sa odgovarajućim česticama. Tako
se radioaktivni ugljenik-14 može pripremiti bombardovanjem azota-14

NUKLEARNE TRANSMUTA- CIJE

NUKLEARNA FISIJA I ATOMSKA BOMBA

neutronima. Tricijum, ${}^3_1\text{H}$, se priprema na sljedeći način:



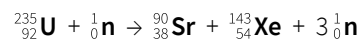
Tricijum se raspada uz emisiju β zračenja:



Mnogi sintetički izotopi su pripremljeni korišćenjem neutrona kao projektila. Ovaj pristup je zgodan jer neutron ne posjeduje naelektrisanje, pa prema tome nema elektrostatičkih odbojnih sila od strane nukleusa. Ukoliko se za bombardovanje nukleusa koriste pozitivno naelektrisane čestice, poput protona ili α -zraka, isti moraju posjedovati značajnu količinu kinetičke energije kako bi savladali elektrostatičko odbijanje.

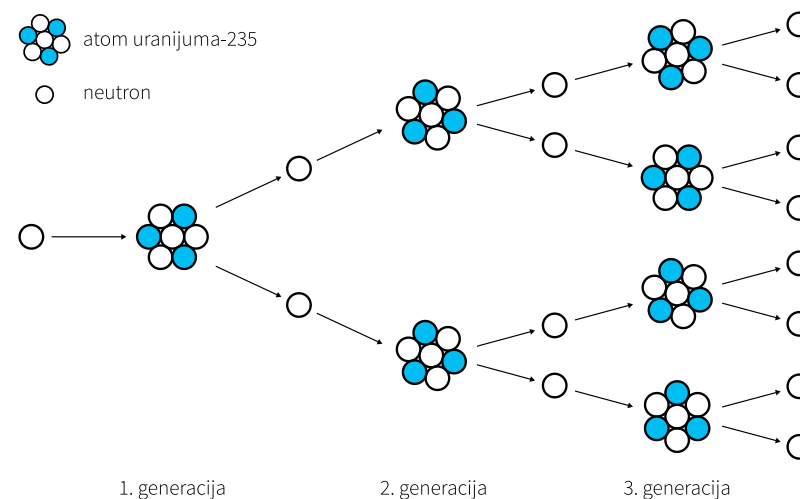
Nuklearna fisija je proces u kojem se teži nukleus (maseni broj > 200) dijeli na manje nukleuse i jednu ili više manjih čestica. Zbog činjenice da je teži nukleus manje stabilan od fisionih produkata, u ovom procesu se oslobađaju velike količine energije.

Prva nuklearna fisija je izvedena bombardovanjem uranijuma-235 sporim neutronima, čija brzina je približna onoj molekula vazduha na sobnoj temperaturi. Iako je sama reakcija dosta kompleksna ona se reprezentativno može prikazati sljedećom jednačinom:



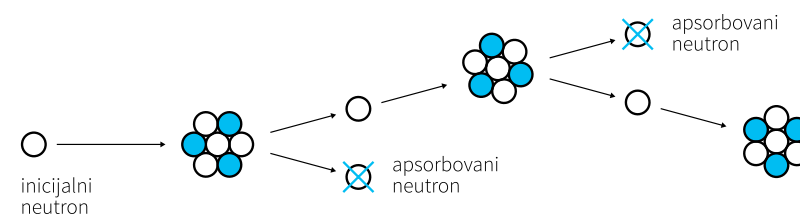
Iako se mnogi teški nukleusi mogu podvrgnuti procesu fisije važno je spomenuti da praktičan značaj imaju samo fisija prirodnog uranijuma-235 i vještački proizvedenog plutonijuma-239. Važna osobina reakcije fisije uranijuma-235 nije samo ogromna količina oslobođene energije, već i pojava da se oslobodi veća količina neutrona u poređenju sa brojem neutrona na početku reakcije. Ova osobina čini mogućim lančane nuklearne reakcije, odnosno samoodržive sekvence nuklearnih fisionih reakcija. U vremenskom intervalu manjem od jedne sekunde, reakcija može poprimiti nekontrolisani karakter, što je praćeno oslobađanjem ogromne količine energije, odnosno toplote u okolinu. Tako je prva primjena nuklearne fisije bila u razvoju atomske bombe. Ključni korak u razvoju atomske bombe bilo je

određivanje kritične mase. Iz očiglednog razloga, atomska bomba nije nikad sklopljena, a da je odmah korištena kritična masa fisionog materijala. Umjesto toga, pristupilo se formiranju kritične mase uz pomoć TNT eksploziva, kako bi se fisioni materijal doveo u kontakt, odnosno kako bi se formirala kompaktna kritična masa. U bombi koja je bačena na Hirošimu, je kao fisioni materijal korišten uranijum-235, dok je kod bombe bačene na Nagasaki korišten plutonijum-239. Stepenn destrukcije je bio nezamisliv.



Slika 14
Lančana nuklearna reakcija

Miroljubiva i izrazito kontroverzna primjena nuklearne fisije je u nuklearnim reaktorima, u kojima se proizvodi električna energija, a na račun kontrolisanih lančanih reakcija. Dizajn nuklearnih reaktora može biti različit i tokom vremena je usavršavan, ali su nesreće koje su se dešavale redovno ostavljale strašne posljedice.

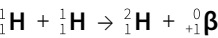
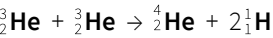
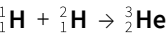


Slika 15
Kontrolisana nuklearna reakcija

NUKLEARNA
FUZIJA I
HIDROGENSKA
BOMBA

Za razliku od nuklearne fisije, u procesu nuklearne fuzije se vrši spajanje manjih nukleusa, kako bi se formirali veći. Ukoliko se dva manja nukleusa kombinuju odnosno spoje u veći, stabilniji nukleus, dolazi do oslobađanja značajne količine energije. Ovo je osnova nastojanja da se proces nuklearne fuzije iskoristi za komercijalnu proizvodnju energije.

Proces nuklearne fuzije se konstantno odvija na Suncu. Sunce je izgrađeno uglavnom od vodonika i helijuma, a u njegovoj unutrašnjosti, gdje temperature dosežu 15 miliona stepeni Celzijusa, dolazi do sljedećih reakcija:



Zbog osobine da se reakcije fuzije odvijaju isključivo na jako visokim temperaturama, one se nazivaju termonuklearne reakcije. Eventualna izgradnja fuzionog reaktora je problematična upravo iz tog razloga. Temperatura u reaktoru bi bila tog reda veličine, da je niti jedan materijal ne bi mogao izdržati, a da ostane u čvrstom agregatnom stanju. Trenutna nastojanja da se izgradi fuzioni reaktor uključuju upotrebu snažnih magnetnih polja, koja bi fuzioni materijal u vidu plazme držali bez kontakta sa čvrstim dijelovima reaktora. Istraživanja su u toku.

Tehnički problemi vezani za izgradnju fuzionog reaktora nisu ni na koji način uticali na izradu vodonične (hidrogenske) nuklearne bombe. Razlika je bitna, a tiče se činjenice da kod bombe kontrola procesa nije bitna. Tako se detonacija vodonične bombe odvija u dva koraka. Prvo fisijom reakcijom (atomska bomba), kako bi se postigla neophodna temperatura za drugi korak, odnosno fuzionu reakciju. Prilikom eksplozije ove bombe oslobađa se energija nekoliko redova veličine veća od fisione bombe bačene na Hirošimu.

DJELOVANJE
JONIZUJUĆEG
ZRAČENJA NA
ČOVJEKA

Posljedica jonizujućeg djelovanja radioaktivnog zračenja na supstance je povećanje energije atoma i molekula u toj supstanci. Definiše se kao specifična jonizacija. Specifična jonizacija predstavlja broj jona nastalih po jedinici dužine puta kojim su prošle čestice radioaktivnog zračenja. Specifična jonizacija zavisi od vrste zračenja. Alfa-zračenje ima veliku specifičnu jonizaciju, a gama-zračenje najsporije gubi energiju pri prolasku kroz neku sredinu.

Djelovanje jonizujućeg zračenja na neku supstancu kroz koju prolazi, iskazuje se kao apsorbovana doza i ekvivalentna doza. Apsorbovana doza (D) jonizujućeg zračenja je energija koju ozračena supstanca upija po jednom kilogramu mase. Jedinica apsorbovane doze je J/kg odnosno Gy (grej).

Štetan uticaj jonizujućeg zračenja na tkivo izloženo zračenju, izražava se kao ekvivalentna doza. Ekvivalentna doza označava se sa H, i predstavlja proizvod apsorbovane doze D i faktora djelovanja ili faktora kvaliteta Q koji zavisi od vrste jonizujućeg zračenja:

$H = D \cdot Q$

Jedinica za ekvivalentnu dozu je Sv (sivert).

Vrsta zračenja	Faktor djelovanja
Rendgensko zračenje	1
Gama- zračenje	1
Beta-zračenje	1
Neutronske zračenje	10
Alfa-zračenje	20

Talela 8
Faktor djelovanja različitih vrsta zračenja

NEKOLIKO PITANJA O OPASNOSTI OD JONIZUJUĆEG ZRAČENJA

1 Kojim je prirodnim izvorima jonizujućeg zračenja izložen čovjek?

Čovjek je neprestano izložen radioaktivnom zračenju prirodnih radioaktivnih supstanci koje se nalaze u tlu, vazduhu, hrani, vodi i u samom tijelu, te kosmičkom zračenju koje Zemlju neprestano zapljuskuje iz svemira. U svakoj sekundi čovjeka pogodi približno petnaest hiljada čestica iz prirodnih radioaktivnih izvora sa Zemlje i zračenja iz svemira. Ekvivalentna doza koju čovjek tokom jedne godine primi zbog prirodne radioaktivnosti iznosi oko 1 mSv.

2 Razlikuje li se prirodna radioaktivnost od mjesta do mjesta?

Od mjesta do mjesta na Zemlji, prirodna radioaktivnost može se veoma razlikovati. Na površini okeana, prirodna ekvivalentna doza koju čovjek primi tokom godine približno je 0,5 mSv, u Londonu iznosi 0,8 mSv, u Koloradu 2,5 mSv, a u granitnim brdima Francuske 3 mSv. Prirodna radioaktivnost je izrazito povećana u Kerali (Indija), pa ekvivalentna doza u jednoj godini na nekim mjestima iznosi 80 mSv, a u Minas Žeraisu (Minas Gerais – Brazil) čak 120 mSv.

3 Kolike su ekvivalentne doze primljene pri medicinskim dijagnostičkim pretragama?

Pri rendgenskom snimanju pluća, čovjek primi ekvivalentnu dozu od približno 0,5 mSv, pri snimanju udova 1 mSv, bubrega 2 mSv, a pri snimanju mozga 9 mSv. Prilikom pregleda štitne žlijezde pomoću radioaktivnog joda-131, doza koju primi štitna žlijezda iznosi otprilike 750 mSv. Prilikom pregleda jetre, pomoću radioaktivnog zlata-198, doza za jetru iznosi otprilike 50 mSv.

4 Koliku je ekvivalentnu dozu primio stanovnik BiH zbog katastrofe nuklearne elektrane Černobilj 1986. godine?

Približno 0,5 mSv.

5 Kako jonizujuće zračenje djeluje na živi organizam?

Jonizujuće zračenje izaziva jonizaciju i povećava energiju molekula u tkivu. Zbog toga se naknadno događaju fizičke i hemijske reakcije. One izazivaju biološko djelovanje zračenja, i to uglavnom direktnim oštećenjem bioloških molekula ili djelovanjem hemijskih produkata nastalih ozračivanjem bioloških molekula.

6 Koje su kratkoročne posljedice radioaktivnog zračenja?

Kratkoročni uticaj velikih ekvivalentnih doza zračenja, većih od 1000 mSv, dobro je poznat. Ekvivalentna doza od otprilike 10 000 mSv primljena po cijelom tijelu je smrtonosna. Doza od 4000 mSv smrtonosna je za 50% ozračenih. Ako primi ekvivalentnu dozu od 1000 mSv, čovjek se obično oporavi za nekoliko sedmica. Najmanja ekvivalentna doza koja može izazvati vidljive neposredne posljedice iznosi približno 500 mSv, pri čemu se privremeno promijeni krvna slika, a može se pojaviti i mučnina.

7 Šta su dugoročne posljedice velikih doza zračenja?

Velike doze, oko hiljadu ili više milisiverta, mogu naknadno, tokom sljedećih decenija, izazvati smrtonosne bolesti. To je utvrđeno na žrtvama nuklearnog bombardovanja u Hirošimi i Nagasakiju, zatim na ljudima koji su zbog medicinske terapije primili velike doze zračenja, na radnicima koji su stradali u nesrećama sa radioaktivnim materijalom i na rudarima koji su prije 1940. godine radili bez zaštitinih mjera u rudnicima uranijuma u Čehoslovačkoj, Švedskoj i SAD. Takođe je dokazano da velike doze zračenja mogu izazvati genetske poremećaje koji su vidljivi na budućim naraštajima. Na osnovu takvih istraživanja je utvrđeno sljedeće približno pravilo: Ako 1000 ljudi primi ekvivalentnu dozu po cijelom tijelu od 1000 mSv, zbog toga će tokom nekoliko sljedećih decenija umrijeti otprilike deset ozračenih. Ako 1000 ljudi primi ekvivalentnu dozu od 2000 mSv, to će dugoročno izazvati smrt dvadeset ozračenih, dakle dvostruko više. U prvom primjeru je ukupna doza 106 mSv (1000 ljudi $\times$ 1000 mSv), a u drugom $2 \cdot 106$ mSv

(1000 ljudi $\times$ 2000 mSv). U prvom primjeru je deset smrtnih slučajeva zbog ukupno primljene ekvivalentne doze od 106 mSv. Statistički gledano, ukupna doza od 105 mSv izaziva jedan smrtni slučaj. Takav zaključak slijedi i iz drugog primjera, pa se smrtnost zbog izlaganja velikog broja ljudi nekoj ukupnoj ekvivalentnoj dozi zračenja može izraziti matematički:

$$N_s = 10^{-5} \times \text{ukupna primljena doza}$$

Ukupna primljena doza označava ekvivalentnu dozu u milisivertima koju primi veća grupa ljudi, a N_s je broj umrlih koji se statistički očekuje kao posljedica. Taj izraz je potvrđen istraživanjima na eksperimentalnim životinjama koje su bile izložene većim dozama zračenja i na žrtvama nuklearnog bombardovanja u Hirošimi i Nagasakiju.

8 Kolika je dugoročna opasnost od vrlo malih doza zračenja?

U svijetu su sprovedena brojna i opsežna istraživanja da se utvrdi kakvo je djelovanje vrlo malih doza zračenja. To su doze koje čovjek primi, prirodnim zračenjem (otprilike 1 mSv godišnje), zbog testiranja nuklearnog oružja, pri medicinskim primjenama zračenja itd. Provedena su mnoga istraživanja ozračivanjem velikog broja eksperimentalnih životinja malim dozama zračenja. Još nije dokazan njihov štetan uticaj niti štetnost po zdravlje uslijed malih doza zračenja od prirodne radioaktivnosti okoline. Ako vrlo male doze zračenja imaju štetan uticaj, onda je on tako malen da se ne može otkriti zbog drugih, jače izraženih faktora koji mnogo više utiču na zdravlje, na primjer, zbog individualnih razlika u prirođenoj otpornosti organizma i zbog hemijski opasnih supstanci u ljudskoj okolini.

9 Kakva je teorijska procjena mogućih opasnosti od vrlo malih doza zračenja?

Iako nije otkriven štetni uticaj malih doza zračenja, zbog opreza je prihvaćena pretpostavka da svako zračenje može biti opasno, čak i najmanje doze. Ali je očekivana opasnost manja što je manja doza. Zato je uvedena sljedeća hipoteza: pretpostavljeno je da je linearna veza između doze zračenja i izazvane smrtnosti, potvrđena za velike ekvivalentne doze

$$N_s = 10^{-5} \times \text{ukupna primljena doza}$$

vrijedi i za vrlo male doze. To pravilo se zove linearna hipoteza.

Iz linearne hipoteze slijedi, na primjer, sljedeće: kada bi sto hiljada ljudi primilo dozu zračenja od po 1 mSv (tolika je prosječna prirodna doza zračenja u jednoj godini) zbog toga bi u sljedećih 30 godina umro jedan čovjek. To je tako mali uticaj da ga u medicinskoj praksi nije moguće dokazati.

10 Djeluju li neke hemijske supstance na čovjeka slično kao jonizujuće zračenje?

Otkriveno je da neke hemijske supstance izazivaju slične dugoročne posljedice na zdravlje kao zračenje. Takve supstance nalaze se, na primjer, u duvanskom dimu, u dimu pri izgaranju ugljena, u izduvnim gasovima automobilskih motora i u raznim hemijskim sredstvima. Za neke od tih supstanci utvrđena je količina koja ima sličan efekat kao ekvivalentna doza zračenja od 1 mSv. Na primjer, dugoročna opasnost od doze zračenja 1 mSv slična je kao opasnost kojoj je čovjek izložen ako jednokratno popuši nekoliko cigareta.

KRATKE BIOGRAFIJE NAUČNIKA
KOJI SE SPOMINJU U NEORGANSKOJ HEMIJI

Aheson, Edvard Gudrih
(Acheson, Edward Goodrich; 1856–1931)

Američki hemičar i industrijalac. Razvio je električnu peć i u njoj dobijao vještački grafit („Ahesonov grafit“, 1893). Od njega dolazi i elektrotermalna metoda dobijanja silicijum-karbida (1891). Ukupno je imao 70 patenata. Godine 1908. dobio je Rumfordovu, a 1910. Perkinovu medalju.

Ajnštajn, Albert
(Einstein, Albert; 1879–1955)

Bio je prvo zaposlen kod savezne kancelarije za patente u Bernu, odakle je kao profesor fizike došao na univerzitet u Cirihiu (Zürich), potom u Prag, te na Visoku tehničku školu u Cirihiu. Godine 1914. postao je direktor KW-Instituta u Berlinu. Bio je član Pruske akademije nauka i „Fizičko-tehničkog saveznog zavoda“. Godine 1921. dobio je Nobelovu nagradu za fiziku, 1933. emigrirao je u Princeton (Princeton), SAD. Njegova najveća dostignuća su teorija Braunovog (Brown) molekularnog kretanja, teorija specifične toplote čvrstih tijela, zakon o fotoelektričnom efektu, jednačina za odnos mase i energije („Einsteinova jednačina“) i nadasve opšta i specijalna teorija relativiteta.

Amper, Andre Mari
(Ampère, André Marie; 1775–1836)

Profesor fizike i matematike u Burgu (Bourg) i Parizu. Odredio je smjer elektromagnetnog polja („Amperovo pravilo plivača“) i pronašao astatički par igala. Od njega potiče i teorija o molekularnom strujanju u magnetima. Poznat je kao osnivač elektrodinamike, zbog čega jedinica za jačinu struje nosi njegovo ime.

Anderson, Karl David
(Anderson, Carl David; 1905–1991)

Profesor fizike u kalifornijskom institutu za tehnologiju (California Institute of Technology). Istraživao je kosmičko ultrazračenje, 1932. otkrio je pozitron, za čije je otkriće dobio 1936. Nobelovu nagradu za hemiju. Prvi je 1937. dokazao mezon, koji je 1935. teoretski predskazao Jukava (Yukawa).

Angstrom, Anders Jonas
(Ångström, Anders Jonas; 1814–1874)

Švedski astronom i fizičar. Radio je u opservatoriji u Štokholmu (Stockholm) i Upsali (Uppsala). Bio je profesor fizike na univerzitetu u Upsali. Prvi je dao tačne podatke o talasnim dužinama Fraunhoferovih linija u sunčevom spektru. Ima velike zasluge za istraživanje spektra. Prvi je spektralnu analizu primijenio pri istraživanju zvijezda. Zbog toga je jedinica mjere za talasnu dužinu nazvana njegovim imenom. Ubraja se u glavne osnivače astrofizike.

Arenius, Svante
(Arrhenius, Svante; 1859–1927)

Švedski fizičar i hemičar, docent i profesor u Štokholmu (Stockholm), 1909. direktor Nobelovog instituta (Štokholm). Godine 1903. dobio je Nobelovu nagradu. Njegova najveća zasluga je razvoj teorije elektrolitičke disocijacije (1887). Osim toga bavio se problematikom astrofizike i istraživanjima toksina i antitoksina, pri čemu je sarađivao s Paulom Erlihom (Paul Erlich). Njegovu teoriju disocijacije takođe je zastupao i V. Ostwald (W. Ostwald).

van Arkel, Anton Eduard
(van Arkel, Anton Eduard; 1893–1976)

Direktor instituta za neorgansku hemiju Rijks – univerziteta u Lajdenu (Leiden). Arkel i Jan Hendrik de Boer (1899–1971), profesor na Staatsmijnen u Limburgu (Holandija), razvili su 1924. postupak za čišćenje metala pomoću termalnog raspada isparljivih jodida. Napisao je djela „Hemijska veza kao elektrostatička pojava“ (1930), „Čisti metali“ (1939) i „Molekule i kristali“ (1940).

Aston, Fransis Vilijam
(Aston, Francis William; 1877–1945)

Engleski fizičar. Od 1919. radi u Cavendish laboratoriji u Kembriđu (Cambridge). Analizom kanalnih zraka u spektrografu masa, otkrio je (1919) izotopiju kod neradioaktivnih elemenata. Za ovaj izvanredno značajan rad dobio je 1922. Nobelovu nagradu za hemiju. Svoje radove štampao je u knjizi pod naslovom „Izotopi“.

Auer fon Velsbah, Karl
(Auer von Welsbach, Carl; 1858–1929)

Austrijski hemičar, učenik Liebena i Bunsena. Godine 1885. otkrio je neodijum i prazeodijum. Auerova čarapica, (torijumoksid i ceroksid) učinila je od slabijeg svjetla gasnog plamena izuzetno jako svjetlo. Pronašao je osmijumovu lampu i kremen za paljenje (legura cera i željeza). Godine 1907. otkrio je kasiopedijum (lutecijum). Budući da je bio nagluv, često se povlačio u svoj dvorac Velsbah (Welsbach). Dobio je mnogobrojna priznanja, među ostalim i 5 medalja. Car Franc Jozef dodijelio mu je plemstvo 1901.

Avogadro, Amedeo
(Avogadro, Amedeo; 1776–1856)

Profesor matematičke fizike na liceju u Vercelli, od 1820. profesor na univerzitetu u Torinu. Spoznao je zavisnost između specifične težine gasova i njihove molekulske težine (1811). Osnovno mu je djelo „Pokušaj da se iz odnosa u kojem se supstance spajaju odredi relativna masa elementarnih čestica“.

Balard, Antoan Žerom
(Balard, Antoine Jérôme; 1802–1876)

Apotekar, potom hemičar. Bio je profesor u Monpeljeu (Montpellier), kasnije nasljednik Tenarda (Thenard) na Sorboni. Značajno mu je djelo otkriće broma u vodi Sredozemnog mora (1826). Od njegovih učenika treba spomenuti Berteloa (Berthelot).

Balmer, Johan Jakob
(Balmer, Johann Jakob; 1825–1898)

Studirao je matematiku u Karlsrueu (Karlsruhe) i Berlinu te postigao doktorat filozofije u Bazelu (Basel) 1849. Potom je bio učitelj u djevojačkoj školi u Bazelu, a pored toga od 1850. docent na tamošnjem univerzitetu. Habilitirao je 1858. Njegovo je besmrtno djelo izvod jednostavne jednačine za linijski spektar vodonika (Balmerova serija), koju je pronašao mukotrpnim matematičkim eksperimentima (1884/85). Ovo fundamentalno otkriće bila je polazna tačka za mnogobrojne spektroskopske radove. Teoretsko opravdanje Balmerova jednačina je dobila tek Borovim (Bohr) modelom atoma (1913).

Bekerel, Henri
(Becquerel, Henri; 1852–1908)

Profesor fizike u Parizu. U uranijumovim solima otkrio je 1896. pojavu radioaktivnosti. Na osnovu tog otkrića mogli su supružnici Kiri (Curie) izolovati uranijum. Zajedno s njima dobio je Nobelovu nagradu za fiziku 1903. Godine 1900. uspio je dokazati skretanje β-zraka u električnom polju.

Bekman, Ernst
(Beckmann, Ernst; 1853–1923)

Učenik Kolbea, profesor u Gisenu (Gissen), Erlangenu (Erlangen) i Lajpcigu (Leipzig). Godine 1912. imenovan je za direktora Kaiser–Wilchelm – Instituta za hemiju u Berlin–Dahlemu. Godine 1886. otkrio je Bekmanovo premještanje, 1888. objavio je značajan rad o krio-skopskom i ebulioskopskom određivanju molekulskih težina uz pomoć Bekmanovog termometra.

Ber, August
(Beer, August; 1825–1863)

Profesor fizike u Bonu (Bonn). Radio je na području optike, fotometrije, elektrostatičke i elasticiteta. Godine 1852. dao je Lambertovom zakonu (iz 1760) opšti oblik uzevši pri tome u obzir i koncentraciju apsorbensa (Lamber-Berov zakon).

Berzelius, Jens Jakob
(Berzelius, Jöns Jakob; 1779–1848)

Švedski hemičar. Rano je izgubio roditelje, pa se morao teško probijati kroz život. Studirao je medicinu, te postao vojni ljekar. Istovremeno se posvetio studiju hemije. Godine 1803. otkrio je cerijum. Njegov rad

u nekoj fabrici sirćetne kiseline bio je za njega veliki gubitak. Godine 1807. dobio je profesuru hemije i farmacije u Štokholmu. Njegov ponovni nesretni rad u nekoj fabrici sumporne kiseline donio je otkriće selena u talogu olovnih komora (1817). Hemija mu duuguje prva tačna određivanja atomskih težina i prvu opširnu tabelu atomskih težina. Od njega dolaze danas upotrebljavani simboli elemenata. Prvi je načinio mnoge laboratorijske pribore. Među njegove poznate učenike se ubrajaju Veler (Wöhler), Mosander (Mosander), Rose (Rose), Mičerlih (Mitscherlich) i Gmelin (Gmelin). Svojim djelom „Udžbenik hemije“ (1808–1818) u 3 toma, kao i izdanjem „Izveštaja o napretku u fizici i hemiji“ (od godine 1821. u 27 dijelova), odlučno je uticao na razvoj sveukupne hemije svoga vremena. Na svojim mnogobrojnim putovanjima sreo je i Getea (Goethe). Godine 1818 dobio je plemstvo.

Bergius, Fridrih
(Bergius, Friedrich; 1884–1949)

Hemičar. U svom privatnom laboratoriju pronašao je po njemu nazvan postupak (postupak po Bergiusu) za dobijanje tečnih karbonhidrida iz ugljena. Sve svoje patente i iskustva, kao i nekoliko saradnika, ustupio je kompaniji „I. G. Farben“, koja je taj njegov pronalazak industrijski iskoristila (leuna-benzin). Godine 1931. dobio je zajedno sa Karlom Bošom (Carl Bosch) Nobelovu nagradu za hemiju. Kasniji radovi Bergiusa posvećeni su dobijanju šećera iz drveta. Godine 1947. radio je kao industrijski savjetnik u Argentini, odakle se više nije vratio.

Bertelo, Marselin Pjer Eugen
(Berthelot, Marcelin Pierre Eugene; 1827–1907)

Poznati francuski hemičar. Od 1859. bio je profesor hemije na *Ecole superieure de Pharmacie*, a od 1864. u *College de France* u Parizu; bio je i ministar nastave. Od njega potiče oko 1800 publikacija i 20 knjiga o termohemiji, dobijanju šalitre, eksplozivima,

organskim sintezama, hemiji biljaka, vrenju, asimilaciji, istoriji alhemije i dr. Prvi je dobio benzen iz acetilena zagrijavanjem. Godine 1881. konstruisao je mnogo upotrebljavanu kalorimetrijsku bombu. Bertelotov princip (1869) po kojem bi toplotni efekat bio mjerilo za hemijski afinitet opovrgao je 1904. van't Hoff.

Bertole, Klod Luj
(Berthollet, Claude Louis; 1748–1822)

Studirao je najprije medicinu, a zatim hemiju. Godine 1794. postao je profesor hemije u Parizu. Prvo flogistoničar, priklonio se kasnije učenju Lavoazjea (Lavoisier). Detaljno je istraživao NH₃, HCN, H₂S, KClO₃, AgONC i dr. Spoznao je praktičnu primjenu hlora i pridonio nauci saznanjima o hemijskom afinitetu. Bio je naučni pratilac Napoleona na putu u Italiju i Egipat.

Besemer, Ser Henri
(Bessemer, Sir Henry; 1813–1898)

F. R. S. (Fellow of the Royal Society), engleski inženjer, mnogostrani pronalazač – ima 120 patenata. Pronašao je poboljšanja za željeznicu, u brodogradnji, u artiljeriji, industriji čelika i u slikarstvu. Godine 1856. konstruisao je Besmerovu krušku (konvertor) za brzi postupak dobijanja čelika iz lijevanog željeza, pa je na toj osnovi sagradio prvu fabriku u Šefildu (Sheffield). Godine 1879. dobio je plemstvo, a 1888. čast počasnog građanina Londona. „Iron and Steel Institute“ osnovao je još za njegova života zlatnu Besmerovu medalju.

Betendorf, Anton Jozef Hubert
(Bettendorf, Anton Joseph Hubert; 1839–1902)

Dr. phil., asistent kod H. Landolta u Bonu (Bonn), kasnije privatni učenjak u Bonu. U svoje vrijeme slovio je kao istaknuti poznavalac hemije rijetkih zemalja. U toku svojih istraživanja alotropije arsena i sinteze sone

kiseline bez arsena otkrio je 1869. Bettendorfov test za arsen.

Birkeland, Kristijan Olaf Bernhard
(Birkeland, Kristian Olaf Bernhard; 1867–1917)

Profesor fizike na univerzitetu u Kristiani (Norveška). Najviše je radio na problemima magnetizma i kosmičke fizike. Godine 1903. razvio je s inž. Samuelom Eydeom, kasnijim generalnim direktorom kompanije Norsk-Hjrdro-Elektrisk, električno dobijanje azot-oksida. Velikoindustrijska primjena Haber-Bošovog postupka u vezi sa spaljivanjem amonijaka po Ostwaldu (1913) potisnula je Birkeland-Eydeov postupak kao neekonomičan. Godine 1904. uspjela je Birkelandu imitacija sjeverne svjetlosti.

Bojl, Robert
(Boyle, Robert; 1627–1691)

Bio je sedmo od četrnaestero djece grofa od Korka (Cork). Poslije koledža u Itonu (Eton) studirao je hemiju i fiziku u Oksfordu (Oxford). Živio je kao privatnik na svojim imanjima ili u Londonu. Pridonio je boljem poznavanju vazduha. a 1660. otkrio je zakon p.v. = konst. Mariot (Mariotte) je taj zakon našao tek 16 godina kasnije (Bojl-Mariotov zakon). Od Bojla potiče i riječ „analiza“. Bio je i predsjednik „Royal Society“.

Boleman, Ludvig
(Boltzmann, Ludwig; 1844–1906)

Profesor fizike u Gracu (Graz), Minhenu (München), Lajpcigu (Leipzig) i Beču. Primijenio je zakone statistike na ponašanje molekula. Među ostalim, postavio je osnovnu formulu za tumačenje entropije kao vjerovatnosti stanja. Utvrdio je zakon zračenja koji je otkrio

Stefan i dao prvu potvrdu Maksvelove (Maxwell) elektromagnetne teorije svjetlosti odredivši eksperimentalno dielektrične konstante nekih gasova.

Bor, Nils (Bohr, Niels; 1885–1962)

Danski fizičar, učenik Raderforda (Rutherford), direktor instituta za teoretsku fiziku na univerzitetu u Kopenhagenu. Spajanjem Plankove (Planck) i Ajnštajnovе (Einstein) hipoteze o opštem kvantu djelovanja sa Raderfordovim modelom atoma, stvorio je 1913. osnovne teorije atoma (Borov model atoma). Time je mogao kao prvi izračunati spektralne serije vodonika. Otkrio je Borov princip korespondencije i pridonio razvoju kvantne mehanike. Njegova istraživanja na području fizike jezgra postavila su temelje za dobijanje energije atomskog jezgra. Od 1943. do 1945. sudjelovao je na eksperimentima iskorištavanja energije jezgra u Los Alamosu (SAD). Godine 1922. dobio je Nobelovu nagradu za fiziku.

Boš, Karl Aleksander (Bosch, Carl Alexander; 1874–1940)

Studirao je najprije mašinstvo, a zatim hemiju. Njegova najveća zasluga je vrlo teška industrijsko-tehnička implementacija (1908–1913) sinteze amonijaka po F. Haberu (Haber-Bošov postupak). Za ovo, kao i za razvoj drugih hemijskih postupaka pod visokim pritiscima, dobio je sa F. Bergiusom 1931. Nobelovu nagradu za hemiju. Godine 1937. bio je predsjednik udruženja Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft.

Bote, Valter (Bothe, Walther; 1891–1957)

Učenik M. Plancka, profesor fizike u Gisenu (Giessen) i u Max-Planck-Institutu u Hajdelbergu (Heidelberg). Sa Beherom (H. Becher) primijetio je 1930. prvi put zračenje velike prodornosti dobijeno bombardovanjem berilijuma α-česticama. Ovo je zračenje Čedvik (Chadwick) identifikovao 1932. kao zračenje neutrona. S mnogo uspjeha istraživao je kosmičko visinsko zračenje, spektroskopiju jezgra, transformacije jezgra i fiziku neutrona. Godine 1952. dobio je orden *Pour le merite*, 1953. Max-Planckovu medalju, a 1954. zajedno s Maxom Bornom Nobelovu nagradu za fiziku.

Brag, Vilijem Lorens (Bragg, William Lawrence; 1890–1971)

Profesor fizike u Mančesteru (Manchester), a od 1938. nasljednik Raderforda (Rutherford) u Kembridžu (Cambridge). Zajedno sa svojim ocem Ser Vilijamom Henrijem (Sir William Henry; 1862–1942; profesor fizike u Londonu) spoznao je da se interferencije rendgenskih zraka koje je otkrio v. Laue mogu shvatiti kao skretanje rendgenskih zraka na ravnima kristalne rešetke. Za tu pojavu postavili su jednostavnu formulu (Bragov zakon), čime je bilo omogućeno određivanje konstanti kristalne rešetke i strukture legura. Godine 1915. primili su Nobelovu nagradu za fiziku.

Braun, Robert (Brown, Robert; 1773–1858)

Engleski botaničar. Godine 1827. otkrio je pod mikroskopom molekularno kretanje malih čestica u kapljici vode; ove čestice nazvao je „elementarnim životnim molekulama“. Tek je Visner (Wiesner) 1863. shvatio i rastumačio pravu prirodu te pojave. Matematički formulisanu teoriju Braunovog molekularnog kretanja postavili su A. Ajnštajn (A. Einstein; 1905) i Smoluhovski

(Smoluchowski). Ona omogućava određivanje Lošmidtovog (Johann Josef Loschmidt) broja.

Brensted, Johanes Nikolaus (Brönsted, Johannes Nikolaus; 1879–1947)

Profesor fizičke hemije u Kopenhagenu. Radio je na području reaktivne kinetike, katalize i indikatora. Poznat je po Brenstedovoj teoriji baza i kiselina.

Budoar, Oktav Leopold (Boudouard, Octave Leopold; 1872–1923)

Preparator za mineralnu hemiju u *College de France* u Parizu, 1914. profesor na *Conserv. nat. des Arts et Mćtiers* u Parizu. Godine 1905. našao je po njemu nazvanu ravnotežu (Budoarova ravnoteža), koja ima veliko značenje svuda gdje izgara koks u nedostatku vazduha.

Bunsen, Robert Vilhelm (Bunsen, Robert Wilhelm; 1811–1899)

Kao nasljednik Velera (Wöhler) bio je profesor hemije na politehničkoj školi u Kaselu (Kassel), potom na univerzitetu u Marburgu (Marburg), Vroclavu (Wroclaw) i Hajdelbergu (Heidelberg). Na radovima s kakodilom zadobio je teška trovanja. Bunsenovo djelovanje bilo je izvanredno plodonosno. Dao je vrlo vrijedne napomene za procese u visokoj peći i pronašao električni članak ugljenik-cink, kojim je izolovao magnezijum, kalcijum, litijum, aluminijum i dr. Do izvanrednog savršenstva razvio je analizu gasova. O njegovom praktičnom i pronalazačkom duhu svjedoče vodena pumpa, kalorimetar sa ledom, fotometar na mrlju, jodometrija, Bunsenov ventil i posebno Bunsenov plamenik. Njegova je najveća zasluga u razvoju spektralne analize, na čemu je radio u saradnji s Kirhofom (Kirchhoff). Njegov je prilog prvenstveno praktične prirode. Spektralnom

analizom ova su dva istraživača otkrila rubidijum i cezium. Bunsenu kao velikom istraživaču odana je trajna počast osnivanjem društva „Deutsche Bunsen-Gesellschaft fiir angewandte physikalische Chemie“.

Celzijus, Anders (Celsius, Anders; 1701–1744)

Profesor astronomije i direktor opservatorije u Upsali (Uppsala). Konstruisao je po njemu prozvani Celzijusov termometar (1742). Za razliku od današnjih obilježavanja, Celzijus je obilježio ledište vode sa 100°, a vrelište s 0°. Ovu skalu prvi je preokrenuo botaničar Line (C. v. Linne). Celzius je uzeo učešća u mjerenju Zemlje u Laplandu (Lappland) i Peru (1736/37). Pri tome je našao da je stepen širine veći u polarnom krugu (111,7 km) nego na ekvatoru (110,6 km), po čemu se moglo zaključiti da je Zemlja spljoštena.

Čedvik, Ser Džejms (Chadwick, Sir James; 1891–1974)

Profesor fizike na univerzitetu u Liverpulu (Liverpool). Radio je pretežno na polju fizike nukleusa. Bombardovanjem berilijuma α-česticama dokazao je postojanje neutrona (1932). Za taj uspjeh dobio je 1935. Nobelovu nagradu za fiziku.

Dalton, Džon (Dalton, John; 1766–1844)

Već kao dijete zanimao se za prirodne nauke. Sa 15 godina radio je kao učitelj u manastirskoj školi. Godine 1793. došao je u Mančester (Manchester). Koeficijent širenja gasova odredio je istovremeno sa Gej-Lisakom (Gay-Lussac) 1802 godine. Sljedeće godine otkrio je zakon umnoženih masenih odnosa, a 1807. zakon o

parcijalnom pritisku gasova. Njegova hipoteza o atomima (1808) bila je toliko genijalna da je u svim svojim konsekvencama mogla biti potvrđena tek dobrih 100 godina kasnije.

Danijel, Džon Frederik (Daniell, John Frederic; 1790–1845)

Meteorolog, fizičar, hemičar i industrijalac. Bio je profesor hemije na *Kings College* u Londonu (1831). On je pronalazač Danijelovog članka (1835), kondenzacionog higrometra (1820) i barometra sa vodom (1830).

Debaj, Peter Jozef Vilhelm (Debye, Peter Joseph Wilhelm; 1884–1966)

Holandski hemičar i fizičar, profesor u Cirihu (Zürich), Utrehtu (Utrecht), Gotingenu (Göttingen) i Lajpcigu (Leipzig), te direktor Kaiser-Wilhelm-Instituta za fizičku hemiju u Berlin-Dahlemu; od 1939. bio je na Kornel (Cornel) univerzitetu u Itaki (SAD). Zajedno sa Šererom (Scherrer) razvio je 1916. Debaj-Šererov postupak (metoda s prahom) za određivanje kristalne rešetke. Za teoriju dipola i unapređenje znanja o strukturi molekula dobio je 1936. Nobelovu nagradu za hemiju.

Deberajner, Johan Wolfgang (Döbereiner, Johann Wolfgang; 1780–1849)

Nezaposlen kao apotekar, postao je 1810. profesor hemije, farmacije i tehnologije u Jeni. Godine 1822. sintetisao je mravlju kiselinu, 1823. pronašao upaljač (Deberajnerov upaljač), 1826. napisao je „Osnove hemije i stehiometrije“, 1829. svratio je pažnju na trijade Ca-Sr-Ba i Cl-Br-J (Deberajnerovo pravilo trijada). Bio je savjetnik Getea (Goethe) u hemijskim pitanjima.

Dejvi, Ser Hampfri (Davy, Sir Humphry; 1778–1829)

Bio je sin siromašnog drvorezbara. Svojim je radom uspio da postane najpoznatiji hemičar Evrope svoga vremena. Izučavao je medicinu, farmaciju, hemiju, fiziku, filozofiju i jezike. 23-godišnjem Dejviju dao je Rumford posao u „Royal Institution“, gdje je ubrzo potom imenovan za profesora. Godine 1812. dobio je plemstvo, a 1820. postao je predsjednik *Royal Society*. Otkrio je omamljujuću osobinu „rajskog gasa“. Prvi je dobio natrijum i kalijum (1807), te kalcijum, stroncijum i barijum (1808). Dokazao je da je „oksidovana sona kiselina“ element hlor (1810). Otkrio je ClO₂, potom PCl₃, PCl₅ i H₃PO₃. Njegov naročito vrijedan pronalazak je rudarska lampa (1815). Na taj pronalazak nije uzeo patent. Njegovog učenika Faradeja (Faraday) često snazivaju najvećim Dejvijevim otkrićem.

Demarse, Oženi (Demarçay, Eugene; 1852–1903)

Hemičar na *Ecole Polytechnique* u Parizu, kasnije privatni učenjak. Radeći na azotu i sumporu prilikom neke eksplozije izgubio je oko. S uspjehom je istraživao stanja materije pri najvišim i najnižim temperaturama. Bio je majstor tehnike vakuuma. Poznao je dobijanje rijetkih zemalja izvanredne čistoće. Pri tome 1901. uspio u izolaciji novog elementa, kojem je dao ime „europijum“. Bio je član Francuske akademije.

Devar, Džejms (Dewar, James; 1842–1923)

Profesor hemije u Kembridžu (Cambridge) i u *Royal Institute* u Londonu. Njegovi mnogobrojni radovi su iz područja organske hemije, hemije eksploziva i niskih temperatura. Za čuvanje tečnog vazduha pronašao je Devarovu posudu.

Dikon, Henry (Deacon, Henry; 1822–1876)

Bio je hemičar u Londonu i Mančesteru (Manchester) sve dok nije podigao veliku fabriku alkalija u Vidnesu (Widnes). Pronašao je postupak za katalitičko dobijanje (1872, Dikonov postupak).

Drumond, Tomas (Drummond, Thomas; 1797–1840)

Engleski inženjer. Godine 1826. bio je artiljerijski oficir u Irskoj. Da bi mogao među udaljenim vojnim objektima uspostaviti signalnu službu, težio je da proizvede jako svjetlo. U tu svrhu uperio je mlaz duvaljke sa vodonikom i kiseonikom na kuglu od kreča, koja je pri tom isijavala sjajno bijelo svjetlo (Drumondovo svjetlo).

Dulon, Pjer, Luj (Dulong, Pierre Louis; 1785–1838)

Prvo ljekar, zatim profesor hemije i fizike na politehničkoj školi u Parizu. Prilikom otkrića azot-hlorida izgubio je 1811. oko i više prstiju. Ime mu se za sva vremena očuvalo u Dulong-Petitovom zakonu. Prvi je kiseline shvatao kao jedinjenja vodonika.

Džul, Džejms Preskot (Joule, James Prescott; 1818–1889)

Bio je vlasnik pivare i privatni naučenjak u Salfordu (Engleska). Istraživao je pojavu razvijanja toplote električnom strujom i 1841. postavio Džulov zakon, a 1843. izrazio princip održanja energije. Veoma tačno je odredio mehanički ekvivalent toplote. Pri eksperimentima o unutrašnjoj energiji gasova našao je sa Tomsonom (W. Thomson) tzv. Džul-Tomsonov efekat (1852).

Eotvoš, Roland (Eötvös, Roland; 1848–1919)

Profesor fizike u Budimpešti. Visoko osjetljivim vagama vlastite konstrukcije dokazao je istovrsnost „trome“ i „teške“ mase. Istraživao je u području kritičnih vrijednosti gasova i energije površine. Otuda dolazi i Eotvošovo pravilo.

Erlenmajer, Emil (Erlenmeyer, Emil; 1825–1909)

Profesor hemije u Hajdelbergu (Heidelberg), zatim u Minhenu (München). Razjasnio je strukturu naftalina, azo-, hidrazo- i azoksi-jedinjenja. Povremeno je bio izdavač časopisa „Liebigs Annalen“. Od njega dolazi tzv. Erlenmejerova tikvica.

Fajans, Kazimir (Fajans, Kasimir; 1887–1975)

Godine 1925. bio je profesor fizičke hemije na univerzitetu u Minhenu (München). Godine 1936. odlazi u Ann Arbor (SAD). Pronašao je titraciju pomoću adsorptivnih indikatora (1923), radio je na polju izotopije, fotohemije, atomske fizike i radioaktiviteta. Ime mu je poznato po Sody-Fajansovom zakonu pomaka (1913).

Faradej, Majkl (Faraday, Michael; 1791–1867)

Bio je sin londonskog kovača. Kao šegrt u knjigoveznici čitao je marljivo knjige koje je morao uvezivati. Putem konkursa je dobio mjesto asistenta kod Dejvija (Davy) u *Royal Institution* (1813). Ovdje je kasnije dobio profesuru hemije, a 1824. postao je član *Royal Society*. U početku je radio na području halogen-karbon-hidrida,

naftalin-sulfonske kiseline, te je 1824. otkrio benzen. Njegova epohalna elektrohemijska istraživanja dovela su ga 1831. do otkrića elektromagnetne indukcije, a 1834. do zakona o „elektro-hemijskim ekvivalentima“ (Faradejev zakon). Godine 1845. otkrio je kretanje optičke ravni polarizacije. Nazivi kao npr. elektroliza, anoda, katoda, anjon, katjon itd. dolaze od njega. Otkrio je Faradej-Tindalov efekat (1857).

Farenhajt, Gabriel Danijel (Fahrenheit, Gabriel Daniel; 1686–1736)

Bio je duvač stakla u Dancigu (Danzig). Kasnije je u Amsterdamu izrađivao izvanredne barometre, areometre i piknometre. Konstruisao je novi hipsometar za mjerenje visine na termometrijskoj osnovi.

Feling, Herman fon (Fehling, Hermann von; 1811–1885)

Profesor hemije u Štutgartu (Stuttgart). Dao je vrijedne radove o višebaznim karbonskim kiselinama. Istraživao je cianfenol i otkrio sukcinimid. Njegovo je ime povezano s probom na šećer, koju je otkrio 1850 (Felingov rastvor).

Fišer, Franc (Fischer, Franz; 1877–1948)

Profesor hemije na Visokoj tehničkoj školi u Berlinu, potom načelnik KW-Instituta za istraživanje ugljena u Milhajmu (Mülheim), Ruhr. Bio je rukovodilac pri razvoju Fišer-Tropšovog postupka (1925) i pri sintezi parafina.

Formi, Enriko (Formi, Enrico; 1901–1955)

Profesor teoretske fizike u Firenci, Rimu, Njujorku (New York) i od 1946. u Čikagu (Chicago). Radio je na području kvantne teorije i kvantne mehanike. Otkrio je transformaciju jezgra bombardovanjem neutronima, te je tako od 1934. dobijao nove radioaktivne supstance, koje je smatrao za transuranijume. Godine 1935. postavio je Fermijevu statistiku. Nobelovu nagradu za fiziku dobio je 1938. U II svjetskom ratu učestvovao je kao mjerodavni ekspert pri istraživanjima energije atomskog jezgra.

Fraš, Herman (Frasch, Herman; 1851–1914)

Radio je najprije u trgovini knjiga, a zatim se sa 17 godina iselio iz Virtemberga (Württemberg) u SAD. Prirodne nauke studirao je u *College of Pharmacy* u Filadelfiji. Prilikom petrohemijskih eksperimenata uspjelo mu je da kanadski rafinirani petroleum oslobodi mirisa. Standard Oil Co. preuzela je taj patent i postavila Fraša za direktora. Najznačajniji mu je pronalazak Frašov postupak (1890) za iskorištavanje podzemnih nalazišta sumpora bez rudarskog kopanja. Dizajniranje tog postupka koštalo ga je deset godina truda i mnogih razočarenja. Godine 1912. dobio je zlatnu Perkinovu medalju društva *Society of Chemical Industrie*.

Fraunhofer, Jozef (Fraunhofer, Joseph; 1787–1826)

Bio je deseto dijete siromašnog staklara u Štraubingu (Straubing). Najprije je radio kao tokar, potom kao šegrt u brusioni stakla u Minhenu (München). Kasnije je postao šef neke kompanije za optički pribor i zatim profesor. Od velikog značaja su njegova otkrića postupka s mrljom, novih vrsta stakla i prije svega tzv. Fraunhoferovih linija. Izgradio je odličan refraktor. Na grobu mu piše: „Approximavit sidera“.

Fridel, Čarls (Friedel, Charles; 1832–1899)

Kao učenik i nasljednik Vurca (C. A. Wurtza, 1817–1884), bio je profesor hemije na Sorboni. Uspjelo mu je da objasni strukturu pinakona i mliječne kiseline. Pronašao je jednu od sinteza glicerina (1873) i odredio molekulske težine hlorida Al, Fe i Ga, pri čemu je pronašao da njihove formule treba pisati kao Al₂Cl₆, Fe₂Cl₆ i Ga₂Cl₆. Njegovo je ime poznato hemičarima po Fridel-Kraftsovoj sintezi (1877). Godine 1880. dobio je Dejvijevu medalju.

Frike, Robert (Fricke, Robert; 1895–1950)

Učenik Šenka (R. Schencka), profesor hemije u Minsteru (Münster), Grajfsvaldu (Greifswald) i Štutgartu (Stuttgart). Od njega dolaze značajni radovi o koloidima, o „Liesegangovim prstenovima“ i naročito radovi o hemiji površine. Otkrio je nove kristalizirane hidrokside.

Gadolin, Johan (Gadolin, Johan; 1760–1852)

Finski hemičar, profesor na univerzitetu u gradu Abo. Postao je poznat otkrivanjem itrijumove zemlje (1794) u nekom mineralu, koji je kasnije Ekeberg nazvao „gadolinit“. Time je započelo istraživanje srodnih rijetkih zemalja. Do otkrivanja transuranijuma postojao je samo jedan element koji je nosio ime istraživača; to je bio kasnije po Gadolinu nazvani „gadolinijum“ (Marignac, 1880). Gadolin se bavio hemijskim odnosima, galvanizmom, agrikulturnom hemijom i dr. S njim je naučna hemija u Finskoj postigla stepen hemije drugih evropskih instituta. Za svoj rad je dobio mnoga priznanja.

Gajger, Hans (Geiger, Hans, 1882–1945)

Učenik Raderforda (Rutherford), profesor fizike u Kilu (Kiel), Tibingenu (Tübingen) i Berlinu. Kod Raderforda u Mančesteru (Manchester) otkrio je 1906–1912. Gajger-Nutalov odnos između energije i poluvremena α-zračenja radioaktivnih supstanci. Dokazao je da je atomski broj elementa jednak broju naboja jezgra (1913). Konstruisao je Gajgerov brojač (1913), a sa svojim učenikom V.Milerom (W. Müller) Gajger-Milerovu cijev (Zahlrohr).

Gajsler, Hajnrih (Geissler, Heinrich; 1815–1879)

Stakloduvač i mehaničar. Poslije školovanja radio je na više univerziteta i bio je osam godina u Holandiji. Godine 1854. vratio se u Bon (Bonn) i otvorio radionicu za hemijske i fizičke aparate, specijaliteti su mu bili termometri, barometri, areometri i drugi mjerni instrumenti. Konstruisao je živinu vazdušnu pumpu (1858), te pronašao vaporimetar (1866) i po njemu prozvanu Gajslerovu cijev (oko 1860) sa elektrodama koje su po prvi put bile ugrađene u vakuumu. Godine 1868. mu je univerzitet u Bonu dodijelio čast doktora filozofije *honoris causa*.

Gej-Lisak, Žozef Luj (Gay-Lussac, Joseph Louis, 1778–1850)

Studirao je prirodne nauke u Parizu, pri čemu ga je odlučno podupirao Bertole (Berthollet). Godine 1808. postao je profesor hemije i fizike na Sorboni. Radi fizičkih mjerenja digao se balonom 1804. s Biotom, a kasnije i sam na visinu od 500 m. Hemija mu zahvaljuje izvanredna otkrića: 1802. pronašao je gasne zakone (Gay-Lussacov zakon), 1808. zakon o volumenima

(hemijski zakon o volumenima). Proizveo je tečni vodonik-cijanid i odredio njegov sastav (1815). Isto tako je značajna njegova teorija radikala i po njemu izraženi pojam izomerije. Proces olovnih komora poboljšan je Gej-Lisakovim tornjem (1827). Iz piljevine i kaustične sode dobio je oksalnu kiselinu. Kao pronalazač volumetrije uveo je 1824. hlorometriju, 1828. alkalimetriju i 1832. argentometriju. Najpoznatiji prijatelji su mu bili Thenard i A. v. Humboldt.

Gibs, Džosaja Vilard (Gibbs, Josiah Willard, 1839–1903)

Američki matematičar i fizikohemičar. Studirao je u Parizu, Berlinu i Hajdelbergu (Heidelberg). Bio je profesor na Jejl (Yale) univerzitetu u Nju Hejvenu (New Haven), SAD. Jedan je od osnivača nauke o hemijskoj ravnoteži i statističke mehanike. Godine 1878. postavio je pojam faze i po njemu poznati Gibsov zakon faza. Jedinica za mjerenje hemijskog potencijala nosi njegovo ime.

Giorso, Albert (Ghiorso, Albert; 1915–1910)

Postigao je 1937. stepen „bachelor of science“ na univerzitetu u Kaliforniji. Od 1942. do 1946. bio je naučni saradnik u *Metal Laboratory Chicago*, a od 1946. voditelj grupe u *Lawrens Radiation Laboratory* u Berkliju (Berkeley). Područje njegovog istraživanja su bile reakcije jezgra uz bombardovanje teškim jonima, osobine jezgara teških elemenata, brojanje neutrona, elektronika aparature za brojanje i sistematika radio-aktivnog raspada. On je supronalazač americijuma (1944), kirijuma (1944), berkelijuma (1949), kalifornijuma (1950), mendelevijuma (1955) i lorencijuma (1961).

Glauber, Johan Rudolf (Glauber, Johann Rudolf; 1604–1668)

Bio je apotekar, hemičar i tehnolog. Usavršio je dobijanje raznih mineralnih kiselina i soli. Glauberovu so primjenjivao je kao lijek.

Glover, Džon (Glover, John; 1817–1902)

Bio je sin radnika u Njukastlu (Newcastle). Kako nije imao redovno školovanje morao je mnogo sam učiti. Poslije pohađanja škole za gradnju mašina radio je u hemijskoj fabrici pod rukovodstvom Patisona (H. L. Pattison), gdje je stekao dobro znanje hemije. Godine 1856. gradio je poznati Gloverov toranj, u kojem je postupak u olovnim komorama dobio svoj konačni oblik, a Engleska je time godišnje uštedjela oko 300 000 funti za šalitru. Godine 1861. osnovao je postrojenje Karvil (Carville) u Valsendu (Wallsend), koje je imalo velike uspjehe. Glover je suosnivač „Society of Chemical Industry“, koje mu je 1896. dodijelilo svoju prvu zlatnu medalju.

Goldšmidt, Hans (Goldschmidt, Hans; 1861–1923)

Profesor, suvlasnik *Chemische Fabrik Th. Goldschmidt* u Esenu (Essen). Pronašao je po njemu nazvani Goldšmidtov postupak) (1897) i postupak za elektrolitičko odstranjivanje kalaja.

Goldšmidt, Viktor Moric (Goldschmidt, Victor Moritz, 1888–1947)

Sin hemičara profesora Hajnriha Jakoba Goldšmidta (Heinrich Jacob Goldschmidt, 1857–1937), studirao je mineralogiju i geologiju u Oslu, Beču i Minhenu (München). Već sa 18 godina predložio je 1906. Norveškoj

akademiji nauka rad o piro-luminiscenciji kvarca. Sa 26 godina postao je vanredni profesor u Oslu (1914), 1929. je profesor u Gotingenu (Göttingen), a 1935. opet u Oslu. Sa 23 godine objavio je svoje prvo obimno djelo o geološkoj kontaktnoj metamorfozi. Zatim slijede značajni radovi o geološkoj ravnoteži u silikatnim sistemima, o petrografiji, mijeni supstance u zemaljskoj kori, o elementima u tragovima, te vezi između rasprostranjenosti elemenata i gradi njihove rešetke. Njegovi jonski radijusi su još i danas u upotrebi. Otkrio je da se joni u kristalima mogu međusobno zamjenjivati i utvrdio pojmove „zastiranje“ („kamufliiranje“) i „hvatanje“. Bio je vanjski član Royal Society.

Graham, Tomas (Graham, Thomas; 1805–1869)

1830. profesor hemije u Glazgovu (Glasgow), od 1837. u Londonu. Suosnivač je koloidne hemije (1861). Istraživao je apsorpciju gasova u tečnostima, rastvorljivost soli, alkoholate, fosfate, arsenate, toplotne učinke reakcije, dijalizu i osmozu. Radeći na difuziji gasova našao je Grahamov zakon. Prilikom topljenja fosfata 1834. otkrio je Grahamovu so. Bio je prvi predsjednik Chemical Society of London (1841), po čijem uzoru je na inicijativu Hofmana (A. W. von Hofmann) osnovao društvo „Deutsche Chemische Gesellschaft“ u Berlinu (1867). Graham-hljeb dobio je naziv po američkom vegetarijancu Sylvestru Grahamu (1794–1851).

Grim, Hans (Grimm, Hans, 1887–1958)

Studirao je u Lajpcigu (Leipzig), Minhenu (München) i Jeni. Bio je docent u Minhenu i profesor u Vircburgu (Würzburg). Radio je na strukturi rešetaka, a 1925. ustanovio je Grimovo pravilo pomaka hidrida.

Guldberg, Kato (Guldberg, Cato, 1836–1902)

Norveški hemičar i matematičar, profesor u Kristianiji. Guldberg i Vage (Waage Peter; 1883–1900), profesor hemije u Kristijaniji, su zajedno 1867. izveli zakon o dejstvu masa.

Haber, Fric (Haber, Fritz; 1868–1934)

Profesor hemije u Karlsrueu (Karlsruhe). Godine 1911. postao je direktor KWI za fizičku hemiju u Berlin-Dahlemu. Dvadesetih godina osnovao je s dr Otom Šmidtom (Otto Schmidt) udruženje „Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft“ (Udruženje za pomoć njemačkoj nauci). Njegovi su učenici Frojndlih (H. Freundlich) i Rosinjol (R. Le Rossignol). Godine 1933. emigrirao je u Kembridž (Cambridge). Poslije radova na području elektrohemije, termodinamike gasnih reakcija i čvrstih elektrolita glavno područje rada su mu bile reakcije azota. Za razvoj sinteze amonijaka (Haber-Bošov postupak) dobio je 1918. Nobelovu nagradu za hemiju.

Han, Oto (Hahn, Otto; 1879–1968)

Studirao je hemiju u Marburgu i Minhenu (München). Godine 1905. bio je asistent kod Ramsava (Sir W. Ramsav), gdje je otkrio radio-torijum. Radio-aktinijum našao je 1906, kada je bio kod Raderforda (E. Rutherford) u Montrealu (Kanada), a kao docent u Berlinu 1907. našao je mezotorijum. Godine 1912. postao je profesor u KWI za hemiju u Berlin-Dahlemu, a 1928. direktor istog instituta. Odlično poznavanje istraživačkih metoda radioaktivnih procesa dovelo ga je do otkrića metode emanacije i pravila taloženja. Sa Majtnerom (L. Meitner) našao je 1917. protaktinijum. Otkriće o cijepanju uranijumovog jezgra bombardovanjem

sporim neutronima, koje je izveo zajedno sa Štrasmanom (Strassmann), 1938 godine, donijelo mu je 1944. Nobelovu nagradu za hemiju. Od 1948. do 1960. bio je predsjednik Max-Planck-Gesellschaft. Od 1955. „Gesellschaft Deutscher Chemiker“ i „Verband Deutscher Physikalischer Gesellschaften“ dodijeljuju zajedno Hanovu nagradu („Otto-Hahn-Preis“).

Hargrivs, Džejms

(Hargreaves, James; 1834–1915)

Njegov pronalazak ponovnog dobijanja sumpora iz ostataka od proizvodnje sode, te pronalasci rafinacije čelika i termomotora, nisu bili od tehničkog značaja. Naprotiv, poznat je postao njegov postupak (Hargrivsov postupak) kojim se pri dobijanju HCl iz NaCl zamjenjuje H₂SO₄ gasovima od prženja, vazduhom i vodenom parom (1873). Isto je tako bila značajna i Hargrivs-Birdova čelija za elektrolizu alkalija (1893).

Harkins, Vilijam Drejper

(Harkins, William Draper; 1873–1951)

Profesor neorganske hemije u Vašingtonu (Washington) i Čikagu (Chicago). Radio je na području atomske fizike, naročito na području izotopa i spektra. Godine 1928. formulisao je Harkinsovo pravilo.

Helmholc, Herman fon

(Helmholtz, Hermann von; 1821–1894)

Vojni ljekar u Postdamu, kasnije profesor za anatomiju i fiziologiju u Berlinu, Kenigsbergu (Königsberg), Bonu (Bonn) i Hajdelbergu (Heidelberg); kao profesor fizike zamijenio je Magnusa u Berlinu; 1882. dobio je plemstvo. Među njegovim radovima ističu se zakon o održanju sile, pronalazak ogledala za pretragu očiju

(1850) i telestereoskop. Godine 1873. odredio je sa Abeom (Abbee) granice (teoretski) rezolucije pri radu mikroskopom. Godine 1881. postavio je atomsku teoriju elektriciteta. Njegov istaknuti učenik bio je Herc (H. Hertz).

Henri, Vilijam

(Henry, William; 1774–1836)

Studirao je u Edinburgu, te je postao doktor medicine; kasnije je vlasnik hemijskih fabrika u Masnčesteru (Manchester). Istraživao je sastav NH₃, HCl i produkata destilacije drveta. Sa svojim prijateljem Daltonom (J. Dalton) otkrio je 1803. Henri-Daltonov zakon apsorpcije gasova. Izdao je knjigu „Život Daltona“ („Life of Dalton“). Počinio je samoubistvo 1836. godine.

Hes, Herman Hajnrih

(Hess, Hermann Heinrich; 1802–1850)

Profesor hemije na univerzitetu u Petrogradu. Izveo je velik broj elementarnih analiza neorganskih i organskih supstanci, naročito spaljivanje u struji kiseonika. Djelom „Recherches thermochimiques“ (1840) postao je osnivač termohemije (Hesov zakon), no to mu je priznato tek kada ga je Ostvald (W. Ostwald) izvukao iz zaborava. Hes je sa druge strane sačuvao od zaborava Rihtera (J. B. Richter), osnivača stehiometrije.

Hevesi, Georg

(Hevesy, Georg; 1885–1966)

Studirao je hemiju u Budimpešti, Berlinu i Frajburgu (Freiburg). Bio je asistent kod Habera u Karlsrueu (Karlsruhe) i kod Raderforda (Rutherford) u Mančesteru (Manchester). Godine 1918. je profesor u Budimpešti, 1920. u Kopenhagenu, 1926. u Frajburgu. Neko vrijeme je na Cornell-univerzitetu (SAD), 1934. opet u Kopenhagenu, a od 1943. u Štokholmu. Zajedno sa Kosterom

(D. Coster) otkrio je 1923. hafnijum. Sa Panetom (F. Paneth) uveo je indikatorsku metodu za određivanje radioaktivnih elemenata. Odlikovan je Nobelovom nagradom 1943.

Hiber, Valter Oto

(Hieber, Walter Otto; 1895–1976)

Studirao je u Tibingenu (Tübingen), bio je docent u Vurcburgu (Wurzburg), profesor u Jeni, Hajdelbergu (Heidelberg), Štutgartu (Stuttgart), a od 1935. na Visokoj tehničkoj školi u Minhenu (München). Istraživao je karbonil i vodonik-karbonilna jedinjenja. Uspješno je radio na području kompleksne hemije, metal-azot-oksidnih i metal-izonitrilnih kompleksa, prusiata i metalo-organskih jedinjenja.

Hikel, Erih

(Hückel, Erich; 1896–1980)

Bio je brat organskog hemičara Valtera Hikela (Walther Huckel; 1895–1973), profesor u Tibingenu (Tübingen). E. Hikel bio je docent na ETH u Cirihi (Zürich) i TH u Štutgartu (Stuttgart). Od 1937. je profesor teoretske fizike u Marburgu. Sa Debajom (P. Debye) dao je 1923. teoriju jakih elektrolita (Debaj-Hikelova teorija). Istraživao je na području radikala i kvantne teorije nezasićenih jedinjenja. Od njega dolaze teorije o membranskim ravnotežama, binarnim rastvorima i specijalnim linearnim molekulskim lancima.

Hitorf, Johan Vilhelm

(Hittorf, Johann Wilhelm; 1824–1914)

Studirao je u Bonu (Bonn) i Berlinu, bio je profesor fizičke hemije u Minsteru (Münster). Publikovao je od 1852. do 1890. značajne radove o fosforu (Hitorfov fosfor), o električnoj provodljivosti gasova (Hitorfov tamni prostor) i o elektrolitima. Odredio je prenosni

broj i brzinu putovanja jona (1853).

Hjum-Roteri, Vilijam

(Hume-Rothery, William; 1899–1968)

Profesor metalurgije u Oksfordu (Oxford). Godine 1926. našao je Hjum-Roterijevo pravilo o vezama intermetalnih faza. Ovo su pravilo gotovo istovremeno izrekli Vestgren (A. Westgren) i Pragmen (G. Phragmen).

van Hof, Jakobus Henrikus

(van't Hoff, Jacobus Henricus; 1852–1911)

Profesor fizičke hemije u Amsterdamu (1878) i Berlinu (1896). Osnivač je stereohemije (1877), čije su epohalno značenje spoznali tek 10 godina kasnije Le Bel i Vislicenus (Wislicenus) (teorija tetraedarske strukture atoma karbona, 1884). Radio je na području kinetike (van Hofova jednačina), 1833. uveo je pojam maksimalne radnje kao mjeru za afinitet reakcionih komponenti, razvio je nove metode za određivanje molekulskih težina i opsežno istraživao elektrolitičku disocijaciju. Godine 1885. otkrio je zakone osmotskog pritiska. Godine 1901. dobio je prvu Nobelovu nagradu za hemiju.

Hofman, August Vilhelm

(Hofmann, August Wilhelm; 1818–1892)

Studirao je pravo, a potom hemiju u Gisenu (Giessen) kod Libiga (Liebig). Bio je profesor u Bonu (Bonn), 1864. godine, i nasljednik Mičerliha (Mitscherlich) u Berlinu (1865). Godine 1888. dobio je plemstvo. Njegova istraživanja anilina dovela su ga do prvih sinteza anilinskih boja, čime je započela epoha hemije katranskih boja. Godine 1867. osnovao je „Deutsche Chemische Gesellschaft“, udruženje koje od 1946. nosi



naziv „Gesellschaft deutscher Chemiker“. Od 1902. ovo udruženje dodjeljuje „Hofmanove medalje“ za izuzetne uspjehe na području eksperimentalne hemije.

Holemun, Arnold Frederik (Hollemun, Arnold Frederik, 1859–1953)

Holandski hemičar, učenik Frahimonta (Franchimont) i Bajera (Bayer). Studirao je u Lajdenu (Leiden), Hajdelbergu (Heidelberg) i Minhenu (München). Bio je asistent kod van Hofa (van’t Hoff) u Amsterdamu, kasnije je direktor poljoprivrednog eksperimentnog zaveda u Groningenu i profesor hemije na univerzitetu u Groningenu, a od 1905. na univerzitetu u Amsterdamu. Istraživao je vještačka đubriva, strukturu HCNO i supstuciju benzena. Godine 1896. prvi put je izdao poznati udžbenik organske hemije, koji je bio preveden na osam jezika. Isto tako je raširen i njegov udžbenik neorganske hemije, koji izlazi od 1899, a od 1942. ga je uređivao Viberg (E. Wiberg).

Honigšmid, Oto (Honigschmid, Otto; 1878–1945)

Studirao je u Pragu. Putovanja su ga dovela do Moe-sona (Moissan) u Pariz, Ričardsa (Richards) u Boston i na Radium-institut u Beču. Godine 1911. je profesor na Visokoj tehničkoj školi u Pragu. Od 1918. je šef „Atomskog laboratorija“ na univerzitetu u Minhenu (München) pod rukovodstvom Vilstatera (Willstatter) i Vilanda (Wieland). Kao majstor u određivanju atomskih težina odredio je atomske težine skoro polovine svih elemenata, i to većini s tačnošću treće decimale. Kao dugogodišnji član i neko vrijeme predsjednik „Internacionalne komisije za atomske težine“ bio je H. najviši „sudija“ u pitanjima atomskih težina.



Hund, Fridrih (Hund, Friedrich; 1896–1997)

Profesor teoretske fizike u Lajpcigu (Leipzig) (1929), Jeni (1946), Frankfurtu (1951) i Gottingenu (od 1956). Na komplikovane atomske spektre primijenio je kvan-tnu teoriju atoma, pridonio je tumačenju molekulskih spektara i hemijske veze. Teoretski je istraživao elek-tronska stanja u kristalnim rešetkama.

Kamerling–One, Hajke (Kamerlingh-Onnes, Heike; 1853–1926)

Holandski fizičar, profesor na univerzitetu u Lajdenu (Leiden). Tu je 1894. osnovao poznatu laboratoriju za niske temperature. Istražujući stanje materije pri najnižim temperaturama, došao je do izuzetno važnih saznanja. Godine 1906. uspjelo mu je da kondenzuje vodonik, a 1908. helijum. Tokom 1911. godine otkrio je superprovodljivost a 1913. je odlikovan Nobelovom nagradom za fiziku.

Karo, Hajnrih (Caro, Heinrich; 1834–1910)

Hemičar u BASF (Badische Anilin- und Soda-fabrik), kasnije direktor. Hemija mu duguje prvo tehničko dobijanje indiga, sintezu eozina, metilnog plavog i dr. Poznat je i po Karoovoj (Caro) kiselini, koju je detaljno istražio.

Kavendiš, Henri (Cavendish, Henry; 1731–1810)

Potiče iz visokog engleskog plemstva. Poslije studiranja u Kembridžu (Cambridge) živio je u Londonu ili na svom imanju u Klaphamu (Clapham). Kao veliki majstor eksperimentalnog istraživanja odredio je konstantu gravitacije i sastav vazduha, u kojemu je našao



20,84 vol. % kiseonika (današnja vrijednosti 20,95 vol. %). Djelovanjem električne iskre na vazduh dobio je 1785. inertni ostatak (120. dio vazduha), koji je oko 150 godina kasnije Remzi (Ramsay) prepoznao kao argon. Godine 1766. otkrio je vodonik. Postao je član *Royal Society* već sa 30 godina.

Kip, Petrus Jakobus (Kipp, Petrus Jacobus; 1808–1864)

Apotekar u Delftu (Holandija). Godine 1860. pronašao je po njemu prozvani aparat za razvijanje gasova, koji je u trgovinu uveo 1862. Prvobitni Kipov aparat sastojao se od tri izbrušena, međusobno povezana dijela. Srednji i donji dio tek su se kasnije počeli izrađivati od jednog komada, koji je u sredini sužen. U Delftu postoji još i danas Kipova apoteka i trgovina hemikalijama.

Kiping, Frederik Štanlejr (Kipping, Frederic Stanlejr; 1863–1949)

Studirao je u Minhenu (München), bio je profesor hemije u Notingemu (Nottingham, Engleska). Od 1904. sintetizirao je različite silikone po Grinjarovom postupku i istraživao ih je vrlo opsežno, a da pri tom nije saznao i njihovu praktičnu primjenu.

Kirhof, Gustav Robert (Kirchhoff, Gustav Robert; 1824–1887)

Studirao je matematiku i fiziku u Kenigsbergu (Königsberg). Kao student riješio je neke zadatke (1847) koji su mu kasnije poslužili i u izradi doktorske disertacije i obezbijedili mu članstvo udruženja Physikalische Gesellschaft u Berlinu. Godine 1848. je docent u Berlinu, 1856. profesor eksperimentalne fizike u Breslau, gdje je sklopio doživotno prijateljstvo s Bunsenom. Bunsen ga je 1854. doveo u Hajdelberg (Heidelberg). Ovdje su zajedno 1859. razvili spektralnu analizu, koju



je Kirhof potom primijenio i na sunčevo svjetlo. Otkrio je zakone emisije i apsorpcije, kao i zakone razdvajanja električne struje provodnicima. Godine 1858. našao je Kirhofov jednačinu. Bio je vitez reda „Pour le mérite“.

Kiri, Marija rođ. Sklodovska (Curie, Marie, rođ. Sklodowska; 1867–1934)

Bila je Poljakinja. Budući da je bila siromašna, a veoma vrijedna, dobila je stipendiju kojom je mogla u Parizu studirati fiziku i hemiju. Godine 1895. udala se za Pjera Kirija (Pierre Curie; 1859–1906). U svojoj disertaciji obrađivala je radioaktivnost, pri čemu je našla rude koje su imale veću emisiju od onog pripisanog sadržaju uranijuma i torijuma. Poslije 4 godine mukotrnog rada pod teškim okolnostima mogla je u Parizu izolovati 0,1 g radijuma. Za njegovu atomsku težinu našla je vrijednost 225. Doktorirala je 1903. i iste godine zajedno s Bekerelom (Becquerel) dobila Nobelovu nagradu za fiziku. Godine 1906. stradao je Pjer Kiri u saobraćajnoj nesreći. Godine 1911. dobila je ponovno sama Nobelovu nagradu, ovoga puta za hemiju. Umrla je 1934. sa 66 godina od oštećenja dobijenih zračenjem i tako postala žrtva vlastitog životnog djela.

Klaprot, Martrin Hajnrih (Klaproth, Martin Heinrich; 1743–1817)

Apotekarski šegrt i pomoćnik u Kvedlinburgu (Quedlinburg), Hanoveru (Hannover), Dancigu (Danzig) i Berlinu. Tu mu je Valentin Rose st., predao 1771. svoju apoteku. Prilikom otvorenja univerziteta u Berlinu 1810. postao je redovni profesor hemije. Smatra se pioninom analitičke hemije. Njegova respektabilna i egzaktna metoda rada dovela ga je 1789. do otkrića uranijuma i cirkonijumove zemlje (cirkonijum-oksida), 1793. do otkrića stroncijumove zemlje, a 1795. do tita-nijumove zemlje. Godine 1797. otkrio je hrom, a 1798.

telur. Njegovo djelo (5 dijelova) o hemijskom poznavanju minerala bilo je decenijama osnova za egzaktne analize minerala.

Klem, Vilhelm

(Klemm, Wilhelm; 1896–1985)

Studirao je u Breslau, promovisan 1923. kod Blica (H. Biltz), te bio profesor neorganske hemije u Hanoveru (Hannover), Dancigu (Danzig) i Kilu (Kiel). Dao je bitne priloge opštoj nauci o srodnostima, radio je na elektrolitima, načinio aluminijum-sulhalogenide i komplekse fluora. Specijalista je za magneto-hemijsku problematiku.

Kluzijus, Klaus

(Clusius, Klaus; 1903–1963)

Profesor fizičke hemije u Minhenu (München), od 1946. u Cirihiu (Zürich). God 1937. konstruisao je po njemu nazvanu cijev za odvajanje izotopa (Kluzijusova cijev za odvajanje).

Kop, Herman

(Kopp, Hermann; 1817–1892)

Učenik Gmelina i Liebiga, profesor hemije u Gisenu (Giessen) i Hajdelbergu (Heidelberg). Istraživao je veze između fizičkih osobina i hemijske konstitucije. Napravio je diferencijalni barometar (1842), određivao je vrelišta, širenje i specifične toplote mnogih tečnosti, te mijenjanje volumena kod isparavanja. Verifikovao je (1864) zakon Nojmana (F. Neumann; 1798–1845) o aditivnosti atomskih toplota (Nojman-Kopovo pravilo). Rezultate opsežnih istraživanja o istoriji hemije sažeo je u djelu „Geschichte der Chemie“ (1843–1847).

Kosel, Valter

(Kossel, Walter; 1888–1956)

Sin nosioca Nobelove nagrade za medicinu 1910, bio je i sam profesor fizike u Kilu (Kiel) i Dancigu (Danzig), a od 1947. na univerzitetu u Tbingenu (Tübingen). Znatno je unapredio shvatanje periodnog sistema (1916) i značenje heteropolarne veze. Utemeljio je teoriju rasta kristala (1928), a 1934. otkrio Koselov efekat, prema kome nastupaju interferencije rendgenskih zraka kad se izvor zračenja nalazi u samom kristalu.

Krafts, Džejms Mejson

(Crafts, James Mason; 1839–1917)

Studirao je na univerzitetu u Harvardu; Godine 1892. bio je profesor organske hemije u *Massachusetts Institute of Tehnology*, a 1897. predsjednik tog instituta. Najviše je istraživao organska jedinjenja silicijuma; supronalazač je poznate Fridel-Krajts-sinteze (1877). Godine 1911. dobio je medalju Rumforda Američke akademije nauka i umjetnosti.

Kruks, Ser Vilijam

(Crookes, Sir William; 1832–1919)

Učenik Hofmana (A. W. v. Hofmann) na *Royal College of Chemistry*, 1855. učitelj hemije u Česteru (Chester). Kasnije je radio kao privatni učenjak s vlastitim laboratorijem u Londonu. Njegovi mnogostrani interesi dovodili su ga do lijepih uspjeha na različitim područjima. U talogu olovnih komora otkrio je spektralnom analizom talijum (1861). Iz radova na zračenju rezultirao je Kruksov mlin na svjetlo. Na osnovu svojih radova na materijalnim zrakama nastalim izbijanjem izrazio je pretpostavku da se katodne zrake koje je zapazio Plicker (J. Plücker) 1859. sastoje od nabijenih elementarnih čestica. Pri istraživanju rijetkih zemalja našao je spektralne linije jednog još nepoznatog elementa (1886), koji je Demarsav izolovao i kome je

1901. dao ime „europijum“. U uranijumskom raspadnom nizu našao je Kruks uranijum X. Za ispitivanje α-emitera konstruisao je spintariskop (1903). Mineral krukezit (crookesit) nosi po njemu ime. Osnovao je časopis „Chemical News“ (1859). Godine 1897. dobio je plemstvo. Od 1913. do 1915. bio je predsjednik *Royal Society*.

Kulon, Šarl Ogisten

(Coulomb, Charles Augustin; 1736–1806)

Oficir inženjerije i fizičar. Istraživanjem torzionog elasticiteta napravio je „Kavendišovu torzionu vagu“ za kvantitativna mjerenja. Tom je vagon 1785. pronašao osnovni zakon elektro-magnetizma (Kulonov zakon). Jedinica za mjerenje količine elektriciteta dobila je po njemu svoje ime.

Kurmingem, Buris Bel

(Curmingham, Burris Bell; 1912–1971)

Za vrijeme rata bio je načelnik jedne grupe istraživača na Manhattan-projektu u SAD. Od 1946. je profesor na univerzitetu u Berkliju (Berkeley). Razvio je mikrometode za izolovanje transuranijumskih elemenata i po prvi put dobio elemente Pn, Am, Bk i Cf u količinama koje se mogu vagati.

Kurtua, Bernar

(Courtois, Bernard; 1777–1838)

Bio je sin trgovca vinom i šalitrom. Učio je u nekoj apoteci. Istovremeno sa Serturnerom uspjela mu je 1804. izolacija morfina. Nakon povratka u očevu iskuvavaonicu šalitre otkrio je 1811. jod u pepelu morske trave. Prirodna nalazišta u Čileu oduzela su mu ubrzo zaradu. Kako nije umio da iz svog pronalaska joda izvuče neku korist, umro je u najvećem siromaštvu.

Kus, Ernest

(Kuss, Ernest; 1888–1956)

Honorarni profesor na Visokoj tehničkoj školi u Aachenu (1955). Bio je učenik Štoka (A. Stock) u Breslau, potom je radio u KWI za hemiju u Berlin-Dahlemu. Od 1932. nalazi se u topionici bakra u Duisburgu, gdje je kasnije postao i direktor. Industriju je zadužio za postupke na području proizvodnje bakra, ekstrakcije zlata i prije svega metalurgije amalgama.

Lajdenfrost, Johan Gotlib

(Leidenfrost, Johann Gottlieb; 1715–1794)

Najvažniji naučnik i profesor medicine posljednjeg perioda univerziteta u Duisburgu (1655–1818) na kojem je sa velikim uspjehom djelovao 51 godinu. Imao je nadprosječno znanje prirodnih nauka. Kao ljekar bio je neumoran, a zbog svog velikog stručnog znanja na daleko poznat. Kao učitelj bio je omiljen i cijenjen. 1756. opisao je ponašanje kapljice vode na užarenoj ploči („Leajdenfrostov fenomen“). Objavio je velik broj značajnih radova.

Lajman, Teodor

(Lyman, Theodore; 1874–1954)

Studirao je na Harvardu, bio profesor matematike i filozofije, te direktor *Jefferson Physical Laboratory*; neko vrijeme bio je predsjednik *American Physical Society*. Vakuum-spektrografom vlastite konstrukcije istraživao je spektre u dalekom UV-području. Pri tome je 1926. našao Lajmanovu seriju vodonikovog spektra, čime je Borov model atoma (1913) dobio sjajnu potvrdu. Bio je nagrađen medaljom Rumforda i Kresona (Elliot Cresson).

Landolt, Hans
(Landolt, Hans; 1831–1910)

Profesor fizičke hemije u Bonu (Bonn), Ahenu (Achen) i od 1874. u Berlinu. Istraživao je optičku aktivnost i ispitao zakon o održanju mase. Poznat je kao suizdavač Landolt-Bornštajnovih tablica (1883) i pronalazač Landoltove reakcije.

Laue, Maks f.
(Laue, Max v.; 1879-1960)

Profesor fizike u Cirihi (Zürich), Minhenu (München), Frankfurtu, Gottingenu i Berlinu. U Berlinu je bio direktor Fritz-Haber-Instituta (Max-Planck-Gesellschaft). U zajednici s Knipingom (Knipping) i Fridrihom (Friedrich) pokazao je pojave interferencije rendgenskih zraka (Laueov dijagram). To je potvrdilo talasnu prirodu svjetla, a istovremeno i rešetkastu strukturu kristala, što je dalo podstreka za radove Braga (Bragg), Debaja (Debye), Kosela (Kossel) i dr. Značajno je njegovo sudjelovanje u daljem razvoju teorije relativnosti. Dao je fenomenološku teoriju superprovodljivosti. Godine 1914. dobio je Nobelovu nagradu za fiziku.

Lavoazje, Antoan Loren
(Lavoisier, Antoine Laurent; 1743–1794)

Prvobitno pravnik, potom fizičar i hemičar. Istraživao je pojave vrenja, destilacije i sagorijevanja, pri čemu se razvio u tadašnjeg prvog hemičara za kvantitativnu analizu. Velike zasluge stekao je primjenom analitičke vage u hemijskim eksperimentima, obaranjem flogistonske teorije pravilnim tumačenjem procesa oksidacije (1777), postavljanjem zakona o održanju mase (1785) i naporima da unificira hemijsku nomenklaturu. U toku francuske revolucije našao je smrt pod giljotinom (1794).

Le Šatelje, Henri
(Le Chatelier, Henry; 1850–1936)

Profesor hemije u Parizu. Istraživao je specifične toplote gasova, radio je na području silikatne hemije, konstruisao je pirometar. Godine 1888. formulisao Le Šateljeov princip.

Leblan, Nikola
(Leblanc, Nicolas; 1742–1806)

Lični ljekar vojvode od Orleansa. Mnogo se bavio hemijom; pronašao je postupak za dobijanje sode (Leblanov postupak, 1794) i s uspjehom je istraživao istovremenu kristalizaciju više soli iz istog rastvora. Krajem života je potpuno osiromašio i izvršio samoubistvo.

Lenard, Filip
(Lenard, Philipp; 1862–1947)

Učenik Herca (H. Hertz), profesor fizike u Breslau, Ahenu (Aachen), Kilu (Kiel) i Hajdelbergu (Heidelberg). Pomoću „cijevi sa prozorom“ mogao je prvi istraživati slobodne katodne zrake. Vodio je u objašnjavanju prirode ovih zraka. 1905. dobio je Nobelovu nagradu za fiziku. Dokazao je da brzina elektrona koji su pobuđeni bez djelovanja elektriciteta ne zavise od intenziteta već od frekvencije svijetla koje ih pobuđuje. To je saznanje poslužilo Ajnštajnu (Einstein) pri formulaciji njegovog fotoelektričnog zakona.

Lenc, Hajnrih Fridrih Emil
(Lenz, Heinrich Friedrich Emil; 1804–1868)

Profesor fizike u Petrogradu. proveo je mnogobrojna istraživanja na polju elektromagnetizma o Peltierovom efektu, o električnoj provodljivosti na različitim temperaturama i dr. 1834. izrazio je „Lencovo pravilo“ o smjeru indukovane struje.

Lengmjur, Irving
(Langmuir, Irving; 1881–1957)

Američki fizikohemičar, učenik Nernsta. Od 1909. bio je zaposlen kod General Elektric u Schenectadyju (SAD), kasnije je bio profesor u Hobokenu (N. York). Godine 1913. proizveo je sijalicu punjenu gasom. Kasnije je postavio teoriju naboja. Poslije 1919. učestvovao je na razvoju Luisove (Lewis) teorije valencije. Za radove na adsorpciji i apsorpciji na graničnim površinama dobio je 1932. Nobelovu nagradu za hemiju.

Libig, Justus fon
(Liebig, Justus von; 1803–1873)

Apotekarski šegrt, zatim student hemije u Bonu (Bonn), Erlangenu, Minhenu (München) i Parizu. Sa 21 godinom života profesor u Gisenu (Giessen), od 1852. u Minhenu. 1845. je dobio plemićku titulu. Od njega dolaze značajni radovi o praskavom srebru, teoriji radikala, volumetriji, tehničkoj hemiji i ishrani biljaka, dobijanju cijanida, o hloroformu i o srebrnim ogledalima. „Libigov mesni ekstrakt“ takođe je njegovo otkriće. Od 1832. izdavao je časopis „Annalen der Pharmazie“; danas taj časopis izlazi pod imenom „Liebig's Annalen“. Broj njegovih učenika iz svih tada razvijenih zemalja bio je jako velik. Njemačko hemijsko društvo (GDCh) daje od 1903 nagradu „Libigovu kolajnu“.

Linde, Karl fon
(Linde, Carl von; 1842–1934)

Profesor mašinstva na Tehničkoj visokoj školi u Minhenu (München). Njegovi izvanredni radovi na području teorije toplote doveli su ga 1876. do ostvarenja prve uspješne mašine za stvaranje niske temperature pomoću amonijaka. 1895. pronašao je postupak za kondenzaciju gasova na principu protustrujanja („Lindeov postupak“). 1897. je dobio plemićku titulu.

Lorens, Ernest Orlando
(Lawrence, Ernest Orlando; 1901–1959)

Od 1930. profesor fizike na univerzitetu u Berkliju (Berkeley), od 1936. do 1958. direktor *Radiation Laboratory* na univerzitetu u Kaliforniji. Konstruisao je prvi ciklotron (1930), pomoću kojeg je dobijao vještačke radioaktivne elemente. Godine 1939. dobio je Nobelovu nagradu za fiziku. Element 103 nazvan je njemu u čast lorencijum (lawrencium).

Lošmidt, Jozef
(Loschmidt, Joseph; 1821–1895)

Profesor fizike u Beču. Dao je doprinos kinetičkoj teoriji gasova i obrađivao je fizičko-hemijsku problematiku. 1865. je prvi sa uspjehom izračunao „Lošmidtov broj“. Ovaj broj je Lošmidt računao za 1 mL, dok se on danas odnosi na 1 mol gasa i time dobija opštije značenje („Avogadrov broj“).

Luis, Gilbert Njutn
(Lewis, Gilbert Newton; 1875–1946)

Američki fizikohemičar, profesor u Berkliju (Berkeley). Njegovi radovi o valenciji i elektronskoj ljuski atoma postali su osnova teorije hemijske veze (od 1916). Istraživao je elektrolizu koncentrisanih rastvora, razvio je novi pojam o kiselinama i bazama („Luisove kiseline“, „Luisove baze“) i otkrio elektrolitičko dobijanje teške vode (1933).

Majer, Lotar
(Meyer, Lothar; 1830–1895)

U Virzburgu (Würzburg) je postigao doktorat medicine, a 1858. u Breslau doktorat filozofije. Godine 1866.

postao je profesor hemije i fizike na Šumarskoj akademiji u Ebersvaldu (Eberswald), Godine 1868. otišao je u Karlsrue (Karlsruhe), a 1876. kao nasljednik Fitiga (Fittig) u Tbingenu (Tübingen). Radio je na osnovama termohemije i razjašnjavanju strukture benzena (1865). Svoj periodni sistem razvio je 1868, ali ga je publikovao tek 1870, nakon što je već Mendjeljejev objelodanio svoj sistem. Kasnije ima zasluga za novo izračunavanje atomskih težina.

Majer, Viktor
(Meyer, Victor; 1848–1897)

Učenik Bunsena i Bajera (Bayer), profesor hemije u Štutgartu (Stuttgart) 1871, Cirihi (Zürich) 1872, Gottingenu (Göttingen) 1835. godine i nasljednik Bunsena u Heidelbergu (1889). Publikovao je važne radove o nitro-jedinjenjima masnih kiselina, o karakteru primarnih, sekundarnih i tercijarnih nitro-jedinjenja, o valenciji ugljenika i dr. Usavršio je metode za određivanje gustine pare (1878). Otkrio je tiofen, aldoksime i ketoksime.

Majtner, Liza
(Meitner, Lise; 1878–1968)

Došla je iz Beča kao saradnica Hanu (O. Hahn) 1912. u KWI za hemiju u Berlinu. Od 1922. držala je predavanja na univerzitetu u Berlinu, a 1920. postala je profesor. Neposredno pred II svjetski rat otišla je u Štokholm. Prva je spoznala značenje α -, β - i γ -spektara za tumačenje energetskih nivoa u jezgru, učestvovala je na otkriću radioaktivnog udara i vrlo tačno odredila apsorpciju γ -zraka. Sa Hanom je 1917. otkrila protaktinijum. Dobila je mnoga priznanja.

Maksvel, Džejms
(Maxwell, James; 1831–1879)

Profesor fizike u Aberdeenu, Londonu i Kembridžu (Cambridge). Radovi na kinetičkoj teoriji gasova doveli su ga do Maksvelovih funkcija raspodjele. Najznačajnije mu je djelo tzv. „elektromagnetna teorija svjetla“ (1865)

de Marinjak, Žan Šarl Galisar
(de Marignac, Jean Charles Galisard; 1817–1894)

Profesor hemije na akademiji (od 1873. na univerzitetu) u Đenovi (Genova). Životno djelo su mu određivanja atomskih težina, što je precizno odredio za blizu 30 elemenata. Otkrio je elemente iterbijum (1878) i gadolinijum (1880). Dao je vrijedne priloge proučavanju ozona i sumporne kiseline i dr. Dobio je Dejvijevu (Davy) medalju.

Marš, Džejms
(Marsh, James; 1790–1846)

Bio je asistent kod Faradeja (Faraday) na vojnoj akademiji, potom hemičar u arsenalu u Vulviču (Woolwich). Postao je poznat po svojoj metodi za određivanje arsena (Maršova proba) (1836), koju je kasnije dalje usavršio Liebig.

Matauh, Jozef
(Mattauch, Josef; 1895–1976)

Bio je profesor fizike u Beču i u KAVI u Berlin-Dahlemu te direktor MPI za hemiju u Mainzu. Učinio je značajna istraživanja na području spektrografije masa i konstruisao dvostruko fokusirani maseni spektrograf. Godine 1934. postavio je Matauhovo pravilo izobara. Izdao je djelo „Kernphysikalische Tabellen“.

Mekmilan, Edvin Matison
(McMillan, Edvin Mattison; 1907–1991)

Profesor fizike u Berkliju (Berkeley); po smrti Lorence (E. O. Lawrence) njegov zamjenik kao direktor Radiation Laboratory na univerzitetu u Kaliforniji. S Abelsonom je neutronskim bombardovanjem uranijuma-238 proizveo 1940. transuranijumski element neptunijum (at. broj 93). Potom je i dalje značajno sarađivao na istraživanju transuranijuma i njihovih izotopa. Godine 1946. sagradio je sinhrotron. Nobelovu nagradu za hemiju dobio je zajedno sa Seaborgom 1951.

Mendeljejev, Dimitri Ivanovič
(Дмитрий Ива́нович Менделѐев; 1834–1907)

Bio je četrnaesto dijete školskog direktora u Tobolsku. Kao stipendista studirao je prirodne nauke u Petrogradu. Najprije je bio nadučitelj u Simferopolju i u Odesi, potom docent za hemiju u Petrogradu. Za vrijeme svoga studijskog boravka kod Bunsena i Kirhofa (Kirchhoff) u Hajdelbergu (Heidelberg) učestvovao je i na kongresu hemičara u Karlsrueu (Karlsruhe) 1860. godine, gdje je dobio mnogo podsticaja za svoj rad. Godine 1864. postao je profesor u Petrogradu. Njegovo neumrlo djelo je periodni sistem (1869), pomoću kojeg je mogao predskazati i osobine galijuma, germanijuma i skandijuma, čija su predskazanja bila kasnije sjajno potvrđena. Osim toga imao je uspjeha kao tehnolog, socijalni političar i nacionalni ekonomista.

Mičerlih, Eilhard
(Mitscherlich, Eilhard; 1794–1863)

Studirao je filozofiju i medicinu, a na nagovor Štromejera (Stromeyera), 1817. godine, hemiju u Gotingenu (Göttingen), Berlinu i kod Berzeliusa u Štokholmu (Stockholm). Godine 1822. je profesor hemije u Berlinu kao nasljednik Klaprota (Klaproth). Pojavu izomerije otkrio je već 1818. (Mičerlihovo pravilo). Istraživao je

selenatnu kiselinu, jedinjenja mangana i derivate benzena. Primijetio je termalnu dilataciju kristala. Pravio je vještačke minerale. Rastumačio je pojavu inverzije šećera i konstruisao aparat za mjerenje polarizacije. Njegova metoda za dokazivanje fosfora (Mičerlihova proba) još je i danas u upotrebi.

Mitaš, Alvin
(Mittasch, Alwin; 1869–1953)

Sin je seoskog učitelja sa mnogo djece. Za vrijeme svoga učiteljovanja usput je studirao hemiju u Lajpcigu (Leipzig). Godine 1904. počeo je raditi za BASF, gdje ga je Boš (C. Bosch) upozorio na djelovanje katalizatora. Od jako velikog broja katalitičkih problema koje je s uspjehom riješio ističu se sinteza NH_3 , sagorijevanje NH_3 i sistem CO-H_2 . Imao je 80 vlastitih patenata u SAD. S pravom nosi ime „majstor katalize“.

Moisan, Henri
(Moissan, Henri; 1852–1907)

Apotekar, od 1882. profesor hemije u Parizu. Najveći uspjesi njegovog rada su dobijanje fluora (1886) i pronalazak električne peći (1892), koja je postala neophodna pri dobijanju metal-karbida, -nitrida, -borida i dr. Dobitnik je Nobelove nagrade za hemiju (1806).

Mond, Ludvig
(Mond, Ludwig; 1839–1909)

Studirao je hemiju kod Kolbea u Marburgu i kod Bunsena u Hajdelbergu (Heidelberg). Poslije rada u različitim hemijskim fabrikama otišao je 1862. u Englesku. Tamo je usavršio svoj postupak za dobijanje sumpora iz otpadaka po Leblanovom (Leblanc) postupku. Nakon što je 1872. upoznao Solveja (Solvay), osnovao je

1873. fabriku sode „Brunner, Mond and Co“ u Viningtonu (Winnington), koja je dobila veliko značenje. Otkrio je nikal-karbonil (1890), što ga je dovelo do Mondovog postupka i dobijanja drugih karbonila. Njegov sin Moric (Sir Moritz Mond; 1868–1930), osnovao je spajanjem četiri velike kompanije 1926. koncern „Imperial Chemical Industries“ (ICI) kao protutežu koncernu „I. G. Farben“, koji je 1925. u Njemačkoj osnovao C. Duisberg.

Mor, Karl Fridrih (Mohr, Carl Friedrich; 1806–1879)

Apotekar u Koblencu (Koblenz), od 1866. profesor hemije i farmacije u Bonu (Bonn). Razvio je volumetriju (1855) u posebnu granu analitičke hemije i time stekao trajnu slavu. Od njega dolaze Morova vaga, Morova so i bušač čepova (1837). Izdao je prvi udžbenik volumetrije u dva toma (1855–1859).

Mosander, Karl Gustav (Mosander, Carl Gustav; 1787–1858)

Apotekar, potom profesor hirurgije na Karolinškom institutu u Štokholmu (Stockholm). Berzelius (Berzelius) ga je toliko inspirisao za hemiju da je postao ne samo najistaknutiji učenik Berceliusa nego je 1836. kao nasljednik Berceliusa postao i redovni profesor hemije. U njegove najljepše uspjehe ide otkriće lantana (1839), erbijuma, terbijuma i itrijuma (1843).

Mozli, Henri (Moseley, Henry; 1887–1915)

Engleski fizičar. Godine 1913. potvrdio je eksperimentalno van den Broekovu hipotezu da je broj naboja jezgra identičan s rednim brojem elementa. Pri tom je

otkrio Mozlijev zakon. Sa 28 godina života poginuo je u I svjetskom ratu kod Galipolija (Dardanele).

Nerst, Valter (Nernst. Walther; 1864–1941)

Ostvaldov (Ostwald) učenik; bio je profesor fizičke hemije u Gotingenu (Gottingen), a od 1905. u Berlinu. Bio je neko vrijeme predsjednik ustanove „Physikalisch-technische Reichsanstalt“. Godine 1889. razvio je Nerstovu jednačinu, a kasnije metodu za određivanje dielektrične konstante slabo provodljivih tečnosti. Godine 1893. izašla je njegova knjiga, koja je dugi niz godina vrijedila kao standardno djelo fizičke hemije. Godine 1906. formulisao je Nerstovu teoremu toplote i razvio metodu za određivanje specifične toplote kod ekstremno visokih i niskih temperatura. Pronašao je Nerstovu lampu, mikro-torzionu vagu i elektro-akustički klavir (Nerstov klavir). Nerst je laureat Nobelove nagrade za hemiju 1920.

Nesler, Julius (Nessler, Julius; 1827–1905)

Hemičar. Godine 1859. osposobio je eksperimentnu stanicu za agrikulturno-hemijska istraživanja (kasnije državni zavod) u Karlsrueu (Karlsruhe), koju je vodio do 1901. Pisao je knjige o postupanju sa duvanom, pripremanju vina i suzbijanju filoksere (uš na lišću vinove loze). Postao je poznat pronalaskom reagensa na amonijak (Neslerov reagens).

Njulends, Džon (Newlands, John; 1838–1898)

Hemičar-tehnolog u Londonu. Godine 1864. upozorio je na činjenicu da se kod elemenata poredanih po sve većoj atomskoj težini poslije svakog sedmog elementa ponavljaju osobine u nešto izmijenjenom obliku. U

analogiji s muzičkom tonskom skalom takve grupe su nazvane Njulendsove oktave.

Nobel, Alfred Bernard (Nobel, Alfred Bernhard; 1833–1896)

Švedski inženjer. S uspjehom je radio na području tehnike eksploziva i petrohemije. Pronašao je inicijalno paljenje s praskavom živom. Usavršio je destilaciju petroleja. Postao je veoma bogat uglavnom pronalaskom dinamita. U svojoj oporuci odredio je 1895. da se kamatama od njegove imovine, u visini oko 50 miliona zlatnih franaka, svake godine nagrade posebne zasluge na polju fizike, hemije, medicine, literature i borbe za mir. Laureata za fiziku i hemiju određuje Kraljevska akademija nauka u Štokholmu (1815), za medicinu Karolinški mediko-hirurški institut u Štokholmu (1815), za literaturu Švedska akademija u Štokholmu (1786), a za mir Norveški Storthing u Oslu. Nagrada (Nobelova nagrada) sastoji se od povelje, medalje i čeka na novčani iznos. Nobelovu nagradu predaje svake godine na godišnjicu Nobelove smrti (10. decembra) laureatima lično švedski kralj.

Nodak, Ida, rođ. Tačke (Noddack, Ida; 1896–1978).

Poslije promovisanja na čast dr inž. bila je zaposlena kod AEG, kasnije je saradnica svog supruga (1926) Nodak Valtera (Noddack Walter; 1893–1960). Bila je učenica Nernsta, vladin savjetnik u PTR, profesorica u Frajburgu (Freiburg). Supružnici Nodak istaknuli su se otkrićem renijuma (1925), a kasnije svojim radom „Opšta prisutnost elemenata“.

Oerštedt, Hans Kristijan (Oerstedt, Hans Christian; 1777–1851)

Sin apotekara. Studirao je farmaciju i prirodne nauke. Promovisan je 1799; teza mu je bila o filozofiji Kanta. Godine 1806. je profesor fizike u Kopenhagenu. Godine 1820. otkrio je pojavu skretanja magnetne igle na provodniku kroz koji teče struja, a time i vezu između elektriciteta i magnetizma. Jedinica za magnetnu jačinu polja H nosi njegovo ime (prije zvana „gaus“).

Om, Georg Simon (Ohm, Georg Simon; 1787–1854)

Učitelj matematike i fizike u Bambergu, Kelnu (Köln), u vojnoj školi u Berlinu i u Nirnbergu (Nürnberg), od 1849. profesor u Minhenu (München). Otkrio je (1826) osnovni zakon strujnih provodnika (Omov zakon), a s uspjehom je radio i na polju akustike i optike. Jedinica za električni otpor nosi njegovo ime.

Ostvald, Vilhelm (Ostwald, Wilhelm; 1853–1932)

Profesor fizike u Dortpatu i Rigi, te 1887. za fizičku hemiju u Lajpcigu (Leipzig). U istoj godini osnovao je sa van Hofom časopis „Zeitschrift für Physikalische Chemie“. U toku svojih elektrohemijskih radova otkrio je 1889. Ostvaldov zakon razblaženja. Od njega dolaze i tehnički važni radovi o mehanizmu katalize (sagorijevanje amonijaka po Ostvaldovom postupku) itd. Godine 1909. dobio je Nobelovu nagradu za hemiju. Za istoriju nauke ima zasluge izdavanjem djela „Klassiker der Natururwissenschaften“.

Panet, Fridrih Adolf

(Paneth, Friedrich Adolf; 1887–1958)

Profesor hemije u Kenigsbergu (Königsberg), Londonu i Maincu (Mainz). Zajedno sa Hevesijem (Hevesy) osnivač je radioaktivne analize u tragovima (tracer analysis). Poznat je postao naročito zbog određivanja geološke starosti radioaktivnim metodama, istraživanja slobodnih radikala, otkrića bizmut- i plumbum-hidrida, te određivanja helijuma u stratosferi i u meteoritima.

Pauli, Wolfgang

(Pauli, Wolfgang; 1900–1958)

Rođen je u Austriji. Od 1927. bio je profesor fizike na ETH u Cirihi (Zürich). Radio je na kvantnoj teoriji. Godine 1925. našao je Paulijev princip (Paulijeva zabrana) i iz kontinuirane brzine β-zraka jezgra zaključio postojanje neutrina. Godine 1945. dobio je Nobelovu nagradu za fiziku.

Pauling, Linus

(Pauling, Linus; 1901–1984)

Američki hemičar, profesor u Pasadeni. Istaknuo se kvantno-mehaničkim radovima na području hemijske veze. Za radove na strukturi lančanih proteina dobio je 1954. Nobelovu nagradu za hemiju.

Perin, Žan

(Perrin, Jean; 1870–1942)

Profesor fizičke hemije u Parizu. Dokazao je negativni naboj katodnih zraka (1859). Godine 1090. odredio je „Lošmidtov broj“ primjenom barometrijske formule za visinu na suspenziju kuglica od mastiksa. Godine 1926. dobio je Nobelovu nagradu za fiziku.

Plank, Maks

(Planck, Max; 1858–1947)

Profesor fizike, od 1889. u Berlinu predsjednik Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft. Započeo je radovima na drugom zakonu termodinamike. Matematička obrada toplotnog zračenja crnih tijela dovela ga je do ideje kvanta (1900), čime je postao osnivač kvantne teorije. Bio je mjerodavan pri radu i na izgradnji teorije relativiteta. Godine 1918. dobio je Nobelovu nagradu za fiziku. Društvo „Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft“ ponovno je osnovano u Getingenu (Göttingen) 1948. pod imenom „Max-Planck-Gesellschaft“.

Plicker, Julius

(Plücker, Julius; 1801–1868)

Profesor matematike i fizike u Bonu (Bonn). Sa svojim učenicom Hitorfom (J. W. Hittorf; 1824–1914) istraživao je spektre razrijeđenih gasova (Plickerova cijev). Otkrio je razliku između linijskih i trakastih spektara (1868), zapazio zelenu fluorescenciju nasuprot katode i skretanje katodnih zraka u magnetnom polju.

Praut, Vilijam

(Prout, William; 1786–1850)

Ljekar opšte prakse u Londonu. Prvi je uzeo atomsku težinu vodonika kao jedinicu i utvrdio da su atomske težine svih drugih elemenata umnošci atomske težine vodonika. Godine 1815. postavio je Prautovu hipotezu da je: „vodonik primarna ili pramaterija, iz koje različitom kondenzacijom nastaju ostali elementi“. Moderna fizika jezgra mogla je ovu hipotezu potvrditi, naročito nakon što je bio razjašnjen pojam izotopije.

Pristli, Džozef

(Priestley, Joseph; 1733–1804)

Bio je propovjednik, učitelj devet jezika i povremeno hemičar. Godine 1774. posrećilo mu se da otkrije kiseonik, kasnije još i sonu kiselinu, amonijak, silicijum-fluorid, sumpornu kiselinu i ugljen-monoksid. Kao pristalica francuske revolucije morao je 1794. iseliti u Ameriku.

Prust, Žozef Luj

(Proust, Joseph Louis; 1754–1826)

Apotekar u Parizu, potom profesor hemije u artiljerskoj školi u Segoviji, a od 1791. u Madridu. Ima velike zasluge za otkrivanje zakona hemijske srodnosti i stehiometrije. Godine 1810. postavio je zakon stalnih odnosa masa. Unaprijedio je metode kvantitativne analize, otkrio hidrate, a 1799. i glukozu (groždani šećer).

Pti, Aleksis Terez

(Petit, Alexis Thérèse; 1791–1820)

Profesor na politehničkoj školi u Parizu. Sa P. C. Dulongom (1785–1838) odredio je termalno širenje žive, stakla i drugih supstance, te mnoge specifične toplote. Godine 1818. zajedno s Dulongom pronašao je zakon o stalnosti atomskih toplota (Dulong-Petitovo pravilo).

Raderford, Ser Ernest

(Rutherford, Sir Ernest; 1891–1937)

Studirao je u Kembridžu (Cambridge), bio je profesor u Montrealu (Kanada), 1907. u Mančesteru (Manchester), a od 1919. u Kembridžu. Otkrio je transformaciju emanacije u helijum i dao da to potvrde Remzi (Ramsay) i Sodi (Soddy). Godine 1911. publikovao je svoj model atoma, koji je dalje izgradio njegov učenik Bor (N. Bohr), 1913. godine. Godine 1919. uspjelo mu je

razbijanje azotovog jezgra. Bio je neprikosnoveni majstor atomske fizike. Godine 1908. dobio je Nobelovu nagradu za hemiju, a 1925. postao je predsjednik *Royal Society*. Sahranjen je u Vestminsterskoj (Westminster) opatiji s najvećim počastima.

Raman, Ser Čandrasekara

Venkata

(Raman, Sir Chandrasekhara Venkata; 1888–1958)

Indijski fizičar, profesor u Kalkuti i Bangaloreu. Istraživao je difrakciju svjetla i rendgenskih zraka, pri čemu je 1928. otkrio efekt koji je predskazao Smekal (Smekal-Ramanov efekt). Za to otkriće dobio je Nobelovu nagradu za fiziku 1930.

Rasel, Aleksander Smit

(Russel, Alexander Smith; 1888–1972)

U Glazgovu (Glasgow) je studirao kod Sodija (F. Soddy), u Berlinu kod Nernsta (W. Nernst), a u Mančesteru (Manchester) kod Raderforda (E. Rutherford). Profesor neorganske hemije u Oksfordu (Oxford). U saradnji s Fajansom (K. Fajans) i Sodijem našao je 1913. zakon radioaktivnog pomaka. Istraživao je na polju analitičke hemije, elektrohemije i radiohemije.

Rašig, Fric

(Raschig, Fritz; 1863–1928)

Od 1887. hemičar u BASF. Godine 1890. osnovao je firmu „Dr. F. Raschig G. m. H.“ u Ludvigshafenu (Ludwigshafen). Zaslužan je na području destilacije katrana, te prerade i oplemenjivanja produkata destilacije. Pronašao je Rašigove prstenove, dobijanje hidroksilamina iz nitrata i vodonik-sulfida, te hidrazina iz amonijaka i hipohlorita. Prvi je proizveo hlorazid.

Raul, Fransoa Mari

(Raoult, Francois Marie; 1830–1901)

Učitelj fizike u Remsu (Reims), kasnije profesor hemije u Grenoblu. Dokazao je 1894. odnose između molekulske težine supstance i ledišta rastvora tih supstance (Raulov zakon).

Rejli, Džon Vilijam

(Rayleigh, lord John William; 1842–1919).

Do smrti svoga oca zvao se Strat (Strutt). Studirao je matematiku, fiziku i hemiju u Kembridžu (Cambridge). Tu je od 1879. kao nasljednik Maksvela (Maxwell) bio profesor fizike. Godine 1894. otkrio je argon zajedno s Remzijem (Ramsay) („trijumf treće decimale“). Na njegovom grobu u Vestminsterskoj (Westminster) opatiji piše: „Uvijek je bez zabluda prednjačio u naprednim spoznajama prirodnih nauka“. Godine 1905. postao je predsjednik *Royal Society*. Nosio je čast viteza ordena „Pour le merite“ i bio laureat Nobelove nagrade za fiziku 1904.

Remzi, Ser Vilijam

(Ramsay, Sir William; 1852–1916)

Studirao je u Glazgovu (Glasgow), te kod Bunsena u Hajdelbergu (Heidelberg) i kod Fittiga u Tbingenu (Tübingen). Bio je profesor u Bristolu (1880) i Londonu (1887). Pronašao je sintezu piridina, 1894. s Ravlegom (Ravlegh) otkrio je argon, sam je 1895. otkrio helijum, 1898. neon, kripton i ksenon. Sa Sodijem (F. Soddy) našao je 1903. helijum kao produkt radioaktivnog raspada. Bio je predsjednik Royal Society, vitez ordena „Pour le merite“ i nosilac Nobelove nagrade za hemiju 1904.

Rendgen, Vilhelm Konrad

(Röntgen, Wilhelm Conrad; 1845–1923)

Profesor fizike u Hohenhajmu (Hohenheim), potom u Strasburu (Strassburg), Gisenu (Giessen), Vircburgu (Würtzburg) i Minhenu (München). Istraživao je na polju fizike kristala, specifične toplote gasova, dielektrika i ponašanja tečnosti kod visokih pritisaka. Godine 1895. otkrio je rendgenske zrake, koji pronalazak nije ekonomski iskoristio. Prvi je dobio Nobelovu nagradu za fiziku 1901.

Ridberg, Johanes Robert

(Rydberg, Johannes Robert; 1854–1919)

Švedski fizičar, profesor u Lundu. Njegovi radovi utrlji su put saznanju o izgradnji spektara. Već je 1889. spoznao ogromno značenje Ridbergove konstante. Ostali su mu radovi o periodnom sistemu.

Rihter, Jeremija Benjamin

(Richter, Jeremias Benjamin; 1762–1807)

Inženjer, hemičar i matematičar; posljednje godine živio je u Berlinu. Promovisan je kod Kanta u Kenigsbergu (Königsberg) 1789. sa disertacijom „De usu mathe-seos in Chemia“. Prvi je primijenio matematiku na hemijske reakcije i time postao pronalazač hemijskih odnosa zakona neutralnosti, te osnivač stehiometrije (ova riječ potiče od Rihtera). Godine 1791. izrazio je zakon spojenih masa. Rihterove zasluge izvukao je iz zaborava i time ih sačuvao za kasnija vremena tek Hes (H. Hess) 1840.

Rinman, Sven

(Rinman, Sven; 1720–1792)

Švedski inženjer metalurgije, poznati unapređivač švedskog rudarstva i metalurgije. Godine 1750. je

direktor rudnika srebra, 1782. rudarski savjetnik. Otvorio je nove rudnike i osnovao mnoge topionice. Poznat je postao kao pisac prvoga velikog djela o željezu: „Rinmanovo zelenilo“ (1780).

Rot, Valter Adolf

(Roth, Walter Adolf; 1873–1950)

Studirao je u Tbingenu (Tübingen) i Berlinu. Bio je asistent kod Nernsta, habilitirao je 1903, te bio profesor fizičke hemije u Grajfsvaldu (Greifswald) 1906, a od 1919. u Braunšvajgu (Braunschweig). Kao eksperimentator imao je uspjeha na polju termohemije, a kao pisac izdao je hemijski kalendar, bio saradnik pri izdanju „Landolt-Bornsteina“ i glavni urednik časopisa „Chemiker-Zeitung“. Napisao je djela „Termochemie“ i „Thermochemische Methoden“.

Ruf, Oto

(Ruff, Otto; 1871–1939)

Profesor neorganske hemije na Visokoj tehničkoj školi u Dancigu (Danzig) i u Breslau. Radio je na području visokih temperatura, a potom se posvetio studiju fluora. Smatra se „ocem hemije fluora“.

Sadžen, Samjuel

(Sudgen, Samuel; 1892–1950)

Od 1932. profesor fizičke hemije u Londonu. Formulisao je pojam „parahor“ (1925) i iskoristio ga pri tumačenju hemijskih veza.

Siborg, Glen Teodor

(Seaborg, Glenn Theodore (1912–1999)

Učenik Luisa (G. N. Lewis), profesor hemije na univerzitetu u Berkliju (Berkeley). Dao je epohalne radove o

transuranijskim elementima i bio supronalazač plutonijuma (1940), americijuma (1944), kirijuma (1944), berkelijuma (1949) i kalifornijuma (1950). Nobelovu nagradu za hemiju dobio je zajedno s McMillanom 1951.

Simens, Verner fon

(Siemens, Werner von; 1816–1892)

Sin poljoprivrednika; bio je najprije artiljerijski oficir. Neka otkrića, a naročito telegrafa, inspirisala su ga 1847. da sa mehaničarom Halskeom (J. G. Halske) osnuje trgovačku radnju. Novog poleta dale su mu ponude iz inostranstva i sudjelovanje na polaganju dubinskih kablova. Njegov značajni pronalazak je dinamomašina (1866). Godine 1888. dobio je plemstvo.

Seger, Herman August

(Seger, Hermann August; 1839–1893)

Profesor, načelnik zavoda „Chemisch-technische Versuchsanstalt“ kod kompanije „Königliche Porzellan-Manufaktur“ u Berlinu, čiji je i osnivač. Njegovi radovi na konstituciji gлина i njihovoj analizi bili su od velike važnosti. Usavršio je tehniku keramičkih proizvoda i uveo skalu Segerovih čunjeva (1886) za mjerenje temperature u peći. 36 čunjeva pokriva temperaturni raspon od 1150 do 1800 °C.

Segre, Emilio

(Segrè, Emilio; 1905–1989)

Studirao je u Rimu te promovisan kod E. Fermija 1928. Bio je asistent kod Šterna (O. Stern) u Hamburgu i Zemana (P. Zeeman) u Amsterdamu. Godine 1936. je profesor i direktor fizičkog instituta na univerzitetu u Palermu, 1938. u Berkliju (Berkeley). Od 1943. do 1946. vodio je grupu istraživača pri izgradnji

Manhattan-projekta u Los Alamosu, a poslije toga je opet nastavio rad u Berkliju. Sa Perierom (Perrier) je 1937. otkrio element 43 (Tc), sa Korsonom (Corson) i Mekkenzijem (McKenzi) 1940. element 85 (At), a sa Čamberlejnom (Chamberlain, Vigandom (Wiegand) i Ipsilantesom (Ypsilantes) 1955 antiproton (p−). Bio je odlikovan Hofmannovom i Cannizzarovom medaljom, a 1959. Nobelovom nagradom za fiziku.

Manhattan-projekta u Los Alamosu, a poslije toga je opet nastavio rad u Berkliju. Sa Perierom (Perrier) je 1937. otkrio element 43 (Tc), sa Korsonom (Corson) i Mekkenzijem (McKenzi) 1940. element 85 (At), a sa Čamberlejnom (Chamberlain, Vigandom (Wiegand) i Ipsilantesom (Ypsilantes) 1955 antiproton (p[−]). Bio je odlikovan Hofmannovom i Cannizzarovom medaljom, a 1959. Nobelovom nagradom za fiziku.

Sodi, Frederik (Soddy, Frederick; 1877–1956)

Učenik Raderforda (Rutherford) i Remzija (Ramsay). Godine 1904. bio je docent u Glazgovu (Glasgow), 1914. profesor u Aberdinu (Aberdeen), od 1919. u Oksfordu (Oxford). Postao je poznat istraživanjima za-konitosti radioaktivnog raspada (Zakon radioaktivnog pomaka). Uveo je pojam izotopije (1913). Odlikovan je Nobelovom nagradom za hemiju 1921.

Solvej, Ernst (Solvay, Ernst; 1838–1922)

Belgijski hemičar i industrijalac. Kao direktor plinare u Briselu (Bruxelles) razvio je Solvejev postupak (1860). Prvu fabriku sode osnovao je 1863. U Briselu je osno-vao „Solvay & Co“, koja je gradila fabrike sode gotovo u svim razvijenim zemljama. Solvayev institut u Briselu je njegova fondacija.

Sorensen, Sore Peter Lauric (Sørensen, Søre Peter Lauritz; 1868–1939)

Pprofesor hemije u Kopenhagenu. Dao je osnovne radove na području koncentracije vodonik-jona i njiho-vom mjerenju. Pojam „pH-vrijednosti“ uveo je 1909. godine.

Stoksova formula za otpor proizveden trenjem kugli je bila važna za određivanje električnog elementarnog kvanta. Od njega potiče riječ fluorescencija. S tim u vezi postavio je Stoksov zakon.

Stoks, Ser Džordž Gabrijel (Stokcs, Sir George Gabriel; 1819–1903)

Engleski fizičar i matematičar, profesor u Kembridžu. Stoksova formula za otpor proizveden trenjem kugli je bila važna za određivanje električnog elementarnog kvanta. Od njega potiče riječ fluorescencija. S tim u vezi postavio je Stoksov zakon.

Svedberg, Teodor (Svedberg, Teodor; 1884–1971)

Švedski hemičar, profesor u Upsali (Uppsala). Izveo je osnovna istraživanja na području koloida, radi čega je kao pomoćno sredstvo konstruisao ultracentrifugu (1924). Godine 1926. dodijeljena mu je Nobelova nagrada za hemiju.

Šele, Karl Vilhelm (Scheele, Carl Wilhelm; 1742–1786)

Rođen je u Stralsundu (Švedska). Bio je apotekarski pomoćnik u Štokholmu, načelnik laboratorija u Upsali, potom je imao vlastitu apoteku u Koppingu. Otkrio je mangan, barijum, hlor, kiseonik (1774), dao je prve po-datke o volframu i molibdenu, našao glicerin i mnoge organske kiseline. Odbio je sve pozive u Njemačku i Englesku.

Šmekal, Adolf Gustav (Smekal, Adolf Gustav; 1895–1958)

Profesor fizike u Beču, Haleu (Halle) i Gracu (Graz). Ra-dio je na problematici kvantne teorije i teorije atoma. Godine 1923. uspjelo mu je da teoretski predskaže efe-kat koji je pronašao Raman (Šmekal-Ramanov efekat).

Štal, Georg Ernst (Stahl, Georg Ernst; 1660–1734)

Štal, Georg Ernst (Stahl, Georg Ernst; 1660–1734)

Bio je ljekar, a potom profesor medicine u Haleu (Halle) i od 1716. lični ljekar pruskog kralja Fridriha I (Friedrich). U istoriju je ušao kao osnivač flogistonske teorije (1697). Njegov je autoritet bio toliko velik da se u vremenu od gotovo jednog vijeka niko nije usudio uzdrmati flogistonsku teoriju sve dok je nije oborio Lavoazje (Lavoisier) 1777. godine.

Štok, Alfred (Stock, Alfred; 1876–1946)

Učenik Fišera (E. Fischer) i Moisana (H. Moissan), od 1910. profesor neorganske hemije u Breslau, od 1916. u Berlin-Dahlemu (KWI), a od 1926. u Karlsrueu (Karlsruhe). U istoriju hemije ušao je kao istraživač bor- i silicijum-hidrida. Projektovao je i sagradio mnoge laboratorijske naprave. Zaslužan je što je upozorio na podmuklu toksičnost žive, koja mu je skratila život. Na razjašnjenju simptoma bolesti uzrokovane živom radio je do kraja života. Veoma je zaslužan i za razvoj hemijske nomenklature. Povremeno je bio predsjednik VDCh i DChG. Veoma zaslužnim neorganskim hemičari-ma dodjeljuje GDCh (od 1950) Alfred-Štokovu nagradu.

Štrasman, Fric (Strassmann, Fritz; 1912–1980)

Studirao je u Hanoveru (Hannover), zatim bio asistent kod Hana (O. Hahn) u Berlin-Dahlemu i profesor neor-ganske hemije i hemije jezgra u Mainzu. Han je (1838) s njim otkrio raspadanje uranijumovog jezgra koji nastaje bombardovanjem pomoću neutrona. Radio je na dobijanju vještačkih radioaktivnih izotopa uraniju-ma i torijuma, na produktima raspada uranijuma, na odvajanju Sr–87 iz lepidolita i dr.

Švajcer, Matijas Eduard (Schweizcr, Mathias Eduard; 1818–1860)

Švajcer, Matijas Eduard (Schweizcr, Mathias Eduard; 1818–1860)

Profesor hemije u Cirihu (Zürich). Prilikom istraživanja rastvorljivosti biljnih vlakana otkrio je 1857. poznati Švajcezerov reagens koji je za dobijanje vještačke svile upotrebio je tek Pauli (Pauly) 1900. godine, i to kao rastvor celuloze u Švajcezerovom reagensu.

Tenard, Luj Žak (Thenard, Louis Jacques; 1777–1857)

Bio je sin seljaka. Studirao je hemiju a zatim radio kao profesor u Parizu. Sa Gej-Lisakom (Gay-Lussac) uspio je dobiti elementarni bor, te amide i perokside natrijuma i kalijuma. Otkrio je vodonik-peroksid (1818) i Tenardovo plavo. Odlikovan je naslovom „Pair de France“ i naslovom „Grand Officier“ legije časti.

Tomas, Sidni Džilkrist (Thomas, Sidney Gilchrist; 1850–1885)

Rana smrt oca spriječila mu je studiranje. Iako se morao brinuti za rodbinu, stekao je toliko znanja iz hemije da je na *School of Mines* u Londonu uspio položiti više ispita. Bavio se isključivo smanjivanjem fosfora u željezu dobijenom po Besemeru (Bessemer) pomoću mijenjanja obloge konvertera (Tomasova kruška). Poslije napornog rada od 3 godine mogao je na skupštini „Iron and Steel Instituta“ 1879. da referiše o tehnički upotrebljivom Tomasovom postupku. Na prijedlog samog Besemera dodijeljena mu je od tog instituta zlatna Besemerova medalja. Podlegao je u 36. godini, nakon bolesti pluća.

Tomson, Ser Vilijam
(Thomson, Sir William; 1824–1907)

Bio je profesor fizike u Glazgovu (Glasgow). Gotovo istovremeno s Klauzijusom (Clausius) izrazio je drugi glavni zakon termodinamike. Dao je naučnu definiciju apsolutne temperature, koja se danas izražava u Kelvinima. Sa Džulom (Joule) je 1854. otkrio Džul-Tomsonov efekt. Izveo je formulu za trajanje titracije pri oscilacijama i titrajnim krugovima, radi čega je načinio više naprava i mjernih instrumenata. Godine 1856. otkrio je po njemu prozvan termoelektrični efekt. Počiva pokraj Njutna (Newton) u Vestminsterskoj (Westminster) opatiji.

Toričeli, Evangelista
(Torricelli, Evangelista; 1608–1647)

Školovao se u Rimu. Poslije je bio pomoćnik i nasljednik Galilea (1564–1642) i profesor matematike u Firenci (Firenza). Izračunao je površine cikloida, istraživao putanje i brzine bačenih tijela i tečnosti pri isticanju (1641), pravio je mikroskope i dvoglede. Njegov najznačajniji rad je o „horror vacui“, pri čemu je uz pomoć cijevi sa živom (Toričelijeva cijev) po prvi put (1643) dokazao pritisak atmosfere i mogao mjeriti njegovo mijenjanje. Stoga se jedinica za mjerenje pritiska gasova naziva tor (mm/Hg).

Tropš, Hans
(Tropsch, Hans; 1889–1935)

Bio je asistent, a kasnije i načelnik odjela u KWI za istraživanja ugljena u Milhajmu (Mühlheim), gdje je zajedno sa Fišerom (F. Fischer) razvio Fišer-Tropšov postupak za sintezu ugljen-hidrida. Godine 1931. emigrirao je u Čikago (Chicago), gdje je radio kao naučni savjetnik.

Vakelin, Luj Nikolas
(Vaquelin, Louis Nicolas; 1763–1829)

Kao sin siromašnog seljaka bio je rano upućen na samoga sebe. Godine 1794. postao je profesor hemije u Parizu. Radio je na odvajanju platinskih metala, a 1798. je otkrio hrom i berilijum.

Veler, Fridrih
(Wöhler, Friedrich; 1800–1882)

Studirao je medicinu u Marburgu, te hemiju u Hajdelbergu (Heidelberg) i kod Berzeliusa u Štokholmu (Stockholm). Godine 1825. bio je učitelj hemije u poslovnoj školi u Berlinu, potom 1828. profesor u Berlinu, zatim u Kaselu (Kassel), a od 1836. na univerzitetu u Gotingenu (Göttingen) kao nasljednik Štromajera (Stromeyer). Od njegovih mnogostranih djelatnosti treba izdvojiti otkriće aluminijuma 1827.

Vinkler, Klement
(Winkler, Klement; 1838–1904)

Prva znanja o hemiji je dobio u laboratoriji svoga oca. Poslije studija na rudarskoj akademiji u Frajburgu (Freiburg) morao je preuzeti očevu fabriku boja. Razvio je tehničku analizu gasova i u vezi sa tim konstruisao vinklerovu biretu. Njegovo je djelo i kontaktni postupak. Zaslužan je za otkriće germanijuma.

Vud, Robert Vilijams
(Wood, Robert Williams; 1868–1955)

Profesor fizike u Madisonu i Baltimoru. Od njega dolaze veoma vrijedna istraživanja spektara, temperatura u Gajslеровим cijevima, te disperzije svjetla i rendgenskih zraka. Razvio je postupak za fotografisanje talasa zvuka i uređaj za dobijanje nascentnog vodonika.

Žolio, Frederik
(Joliot, Frédéric; 1900–1958)

Godine 1926. oženio se sa Irenom Kiri (Irena Curie, 1897–1956), kćerkom Marije Kiri. Supružnici Žolio-Kiri radili su u Parizu. Godine 1932. dokazali su da Čedvikov (Chadwick) neutron ima otprilike masu protona. Kod reakcija jezgra proizvedenih bombardovanjem pomoću neutrona, otkrili su 1934. vještačke radioaktivne supstance za koje su otkriće 1935. dobili Nobelovu nagradu za hemiju. Žolio je 1933. dokazao da unutar uranijumove mase nastaje lančana reakcija. Godine 1950. morao je napustiti mjesto vrhovnog komesara za energiju atomskog jezgra (od 1946).

FIZIČKE VELIČINE I JEDINICE U HEMIJI

Talela 9
Osnovne fizičke veličine u SI

Fizičke veličine predstavljaju mjerljive osobine fizičkih objekata, dešavanja ili stanja (npr: dužina, masa, temperatura, itd). Fizičke veličine imaju svoja imena (nazive) i znakove (simbole). Međunarodni sistem (SI) jedinica je utemeljen na sljedećim osnovnim veličinama i jedinicama (Tabela 9):

FIZIČKA VELIČINA		JEDINICA	
Ime	Znak	Ime	Znak
dužina	<i>l</i>	metar	m
masa	<i>m</i>	kilogram	kg
vrijeme	<i>t</i>	sekunda	s
električna struja	<i>I</i>	ampere	A
termodinamička temperatura	<i>T</i>	kelvin	K
količina supstance	<i>n</i>	mol	mol
intenzitet svjetlosti	<i>I_v</i>	candela	cd

Talela 10
Izvedene fizičke veličine u SI

Izvedene veličine i jedinice definisane su odnosima osnovnih veličina i jedinica. Često korišćene izvedene veličine prikazane su u tabeli 10:

Fizička veličina	Ime	Znak	Definicija
sila	njutn	N	kg m s ⁻²
pritisak	paskal	Pa	kg m ⁻¹ s ⁻²
energija	džul	J	kg m ² s ⁻²
snaga	vat	W	kg m ² s ⁻³
električni naboj	kulon	C	As

U praksi se često mogu sresti i jedinice koje nisu u okviru SI, ali su dopuštene. Takve su litra (1dm³), tona (10³ kg) ili jedinica za pritisak: bar (10⁵ Pa).

Brojne vrijednosti fizičkih veličina kreću se unutar više redova veličine te se sa ciljem pojednostavljivanja pisanja preporučuju sljedeći prefiksi. Prefiksi prilikom pisanja dolaze ispred jedinice fizičke veličine (Tabela 11).

Faktor	Ime	Znak
10 ²⁴	jota	Y
10 ²¹	zeta	Z
10 ¹⁸	eksa	E
10 ¹⁵	peta	P
10 ¹²	tera	T
10 ⁹	giga	G
10 ⁶	mega	M
10 ³	kilo	k
10 ²	hekto	h
10 ¹	deka	da
10 ⁰	–	–
10 ⁻¹	deci	d
10 ⁻²	centi	c
10 ⁻³	mili	m
10 ⁻⁶	mikro	μ
10 ⁻⁹	nano	n
10 ⁻¹²	piko	p
10 ⁻¹⁵	femto	f
10 ⁻¹⁸	ato	a
10 ⁻²¹	zepto	z
10 ⁻²³	jokto	y

Talela 11
Prefiksi fizičkih veličina u SI

LITERATURA

Greenwood N. N., Earnshaw A., „Chemistry of the elements“, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997.

Filipović I., Lipanović S., „Opća i anorganska kemija“, Školska knjiga, Zagreb, 1988.

Chang R., „Chemistry“, the McGraw Hill, Boston, 1998.

Šetrajčić J., Mirjanić D., „Biofizičke osnove tehnike i medicine“, Akademija nauka i umjetnosti Republike Srpske, Banja Luka, 2012.

Perišić-Janjić N., „Opšta hemija“, Nauka, Beograd, 1997.

Cotton F. A., Wilkinson G., Gaus P. L., „Basic inorganic chemistry“, John Wiley & Sons, Inc., Singapore, 2003.

Huheey J. E., Keiter E. A., Keiter R. L., „Inorganic chemistry“, Pearson Education (Singapore), Delhi, 2000.

Lee J. D., „Concise inorganic chemistry“, Blackwell, Oxford, 1996.

Morss L. R., Edelstein N. M., Fuger J., „The Chemistry of the Actinide and Transactinide Element“, Springer, Dordrecht, 2006.

Saito T., „Inorganic Chemistry“, IWANAMI, 1996.

Jones C. J., Abel E. W., „d- and f- Block Chemistry“, The Royal Society of Chemistry, 2001.

Khandelwal B. L., Krishnan V., „Chemistry of Transition Elements“, Disha Institute of Management and Technology, Raipur, 2007.

Supek I., „Teorijska fizika i struktura materije“, Školska knjiga, Zagreb, 1992.

Supek I., „Povijest fizike“, Školska knjiga, Zagreb, 1990.

Paar V., „Fizika 4“, Školska knjiga, Zagreb, 2008.

Wiberg E., „Anorganska kemija“, Školska knjiga, Zagreb, 1964.

Atomski broj	K L M N O P Q
Simbol	
Naziv	
Atomska masa	

■ Čvrsto
 ♀ Tečno
 = Gasovito
 X Nepoznato

CIP - Каталогизација у публикацији
Народна и универзитетска библиотека
Републике Српске, Бања Лука

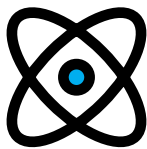
546(075.8)

ЗЕЉКОВИЋ, Саша, 1981-
 Odabrana poglavlja neorganske hemije / Saša Zeljković, Jelena
 Penavin Škundrić. - Banja Luka : Univerzitet u Banjoj Luci, Prirodno-
 matematički fakultet, 2015 (Banja Luka : Atlantik bb). - 159 str. : ilustr. ;
 24 cm

Tiraž 200. - Kratke biografije naučnika koji se spominju u neorganskoj
hemiji: str. 124-155. - Fizičke veličine i jedinice u hemiji: str. 156-157. -
Periodni sistem elemenata: str. 159. - Bibliografija: str. 158.

ISBN 978-99955-21-42-4
1. Пенавин Шкундрић, Јелена, 1946- [аутор]

COBISS.RS-ID 5341720



Banja Luka, 2015.