

Б. В. ЊЕКРАСОВ

Павлова

ОПШТА ХЕМИЈА

Наука и Уметност
БЕОГРАД. 1962.

Наслов ориџинала
Б. В. НЕКРАСОВ

КУРС
ОБЩЕЙ ХИМИИ
Издание двенадцатое

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА, 1955

С руској превели;
Др инж. Слободан Радосављевић, др инж. Боривоје Бастић,
инж. Олга Турковић и инж. Даринка Стојковић

Стручна редакција
Др Александар Лeko

Решeњем Ректора Универзитета у Београду бр. 4097/2 од 16. XI 1962. год. а на основу закључка Комисије за универзитетске уџбенике од 10. новембра 1961. год. штампано као уџбеник за студенте Технолошког факултета

За издавача Душан Ристић, уредник Гордана Николић, техн. уредник Михаило Јозић

Штампа: Београдски графички завод, Булевар војводе Мишића 17

„У теорији сазнања, као и у свим осталим областима науке, потребно је дијалектичко расуђивање, тј. не сме се наше сазнање сматрати као завршено и непроменљиво, већ се мора размишљати на који се начин из незнања јавља знање, на који начин непотпуно, нетачно знање постаје потпунијим и тачнијим“

(Лењин)

ИЗ ПРЕДГОВОРА ПРВОМ ИЗДАЊУ

Општа (неорганска) хемија има изузетно одговорну улогу при спремању специјалисте-хемичара: баш на предавањима из овог предмета, првог по реду, потребно је да се мишљење студента упуту правилно у савременом правцу. Не мање важан задатак стоји пред општом хемијом и за спремање специјалиста многих других смерова, којима треба дати сајету, правилну и савршену претставу о хемији уопште. То обавезује да се сви путеви нарочито пажљиво поставе и искористе при спремању таквог курса који би одговарао великим захтевима епохе социјалистичке изградње.

Очигледно је, да се курс мора пре свега изградити у вези са научном методологијом дијалектичког материјализма. Шта ово значи конкретно се види из следећих речи Лењина и Енгелса: „Формална логика ... усваја обичне дефиниције руководећи се тиме шта је најубичајеније или шта најчешће пада у очи, и на то се ограничава... Дијалектичка логика захтева да идемо даље. Да би се стварно упознао предмет, потребно је обухватити и проучити га са свих страна, све његове везе и „приступачности“. Ми никад нећемо то потпуно постићи, али захтев свестраног упознавања сачуваће нас од грешака и умртвљења. То је прво. Друго, дијалектичка логика захтева да се предмет посматра у току његовог развића („аутокретање“). Треће, све човечје искуство треба да помогне у потпуном „описивању“ предмета и да послужи и као критеријум истине, а да покаже и како практично одредити везу између предмета и оног што је потребно човеку. Четврто, дијалектичка логика учи „да не постоји апстрактна истина, већ да је истина увек конкретна“ (Лењин). Уопште, према томе, потребно је мислити „не о томе да би се дијалектички закони пренели у природу споља, већ о томе да се они нађу у њој, да се они изведу из ње“ (Енгелс).

Прераду курса опште хемије захтева такође и брзи развој наших знања по питању о структури материје. Док се у току прве четвртине овог века теориска хемија бавила скоро искључиво проучавањем равнотеже, сада се центар пажње преместио на објашњавање карактера тока елементарних процеса. Док су се раније теоретске претставке базирале на крутим молекулским облицима, сада је обратно основа разматрања њихова променљивост. Све ово скоро нема свог одраза у уџбеницима старог типа а, руководиоци и организатори наше индустрије која се нагло развија пролазе кроз највише школе не примећујући ову чињеницу. Међутим, очигледно је да ми можемо престићи развијене капиталистичке државе само у оном случају, ако нам пође за руком да што брже и потпуније упознамо широке масе младих специјалиста са најсавременијем теоријом. Према томе и уџбеници се морају прерадити тако, да теориски рад не само стигне практички, већ да иде и испред њега, наоружавајући наше практичаре у њиховој борби за победу социјализма.

Али није довољно захтевати од студената да дубље овладају наставним материјалом, већ је потребно пружити им реалну могућност да овај захтев и

испуне. Ово се данас може у потпуности постићи јер је хемија уведена као обавезан предмет (и то са довољним уделом) у средњу школу. Очигледно је, да сада студента неће моћи задовољити такав програм више школе који се квалитативно ничим (или веома мало) не разликује од оног који је он већ завршио и који има само нешто већи обим.

Отуд проистиче потреба темељне прераде одговарајућих курсева виших школа, међу њима у највећем степену баш прерада курса опште хемије. Ово се у данашњим условима може постићи искоришћавањем оних достигнућа хемиске физике која могу бити непосредно употребљавана за тумачење обичног хемиског материјала. После пређеног курса, студент, осим познавања одређених стварних чињеница, треба исто тако да овлада квалитативно и основним претставама савремене науке о структури материје. Специјалистима, који су завршили нехемиске средње техничке и више школе, ово ће потпуно обезбедити довољно упознавање са хемијом баш нашег доба. Студенту-хемичару ово ће пружити могућност да при даљем проучавању физичке хемије концентрише своју пажњу на квантитативну страну појава.

До сада је општа хемија била чисто описна дисциплина, и њен једини задатак био је одабирање чињеница познатих преко експеримената као и њихова систематизација. Добивени подаци су били приказани у облику простог догматичког набројавања под појединим малим поглављима, која често нису били логички повезани један за други. Ово је, разуме се, стимулисало и одређени начин памћења материјала и то баш његово формално памћење.

Данас, када је општа хемија већ довољно обогаћена теориским претставама, потребно је да и метода њеног излагања буде друкчија. Очигледно је, да треба по могућству тежити томе, да како цео предмет, тако и његови поједини делови, претстављају не само набројавање познатих чињеница и теориских претпоставки, већ да буду и повезани у једну целину. Према томе потребно је тежити свим снагама не само једноставном „излагању“ предмета, већ њега треба логички развијати, што је нарочито важно (а истовремено се и може лакше остварити) при разматрању теориских питања. Исто би тако било врло добро, ако би се ред излагања приближио што је могуће више оном реду којим је, додуше, неупоредљиво споријим корацима, ишла сама наука у току њеног развића. У вези с тим потребно је нарочито пажљиво избегавати свако истрчавање унапред као и отрести се једном за увек тежње да се по једном или другом питању каже одмах све што је са њим у вези.

Добро је познато да студент најдубље, најјасније и најлакше схвата оно што га интересује. Према томе, да би учење престало да буде мучно, потребно је ученика заинтересовати за предмет, приказујући његов значај за разне врсте људске примене увођењем у предмет низа кратких података из одговарајућих области. Истовремено, потребно је, разуме се, брижљиво избегавати расплинутост при излагању и одлучно искључити из уџбеника свако сувишно „разводњавање“ што само омета концентрацију пажње.

Потребно је научити студента да он предмет не научи само једноставно већ да размишља о њему. Због тога је веома важно да уколико ученик постаје старији, да се утолико мења и сам карактер излагања и да постаје све озбиљнији. Ако се у почетку излагања предмета покаже да је потребно да тумачење материјала буде слично оном какво је дато у елементарним уџбеницима средње школе, онда при крају излагања добро је приближити начин тумачења стилу научних радова. Карактер излагања треба да буде такав

да све време и зискује од студента упорно савлађивање материјала, а у вези с тим и да обезбеди студенту реалне могућности да тим предметом овлада.

Изузетно важну улогу за такве предмете као што је општа хемија, игра прегледност излагања. Она треба да буде остварена довољним бројем добро изабраних и израђених слика, шема и дијаграма (што је нарочито важно ако уџбеници служе за ванредно студирање и за учење ван школе). Исто тако веома успешни резултати се добијају употребом модела при самом излагању.

Само помоћу модела могуће је студента већ у самом почетку увести у круг савремених идеја и научити га да посматра хемиске појаве баш са тог гледишта, а не онако како су оне биле посматране пре 20—30 година. Иако излагање помоћу модела не може да обухвати сав материјал хемиског искуства и приказати га целог, ипак у многим случајевима модели пружају велике могућности за систематизацију на први поглед различитих чињеница, као и за извођење општих ставова, на основу којих може да се претскаже хемиско понашање једних или других материја у датим условима. С друге стране модели омогућују студенту да не посматра саме особине материја као чисто формалне (као што је било раније), већ у вези са њиховом унутарњом структуром. Овим се добијају предуслови да се код студента развија, уместо обичног памћења чињеница, хемиско размишљање, што је главни циљ предмета, јер будући специјалиста треба не само да зна хемију, већ шта је главно — да њоме влада. Ово последње је могуће само у том случају, ако после завршеног проучавања предмета у глави студента остане не апстрактна теорија и поједине запамћене чињенице, већ жива и јасна слика узајамних односа између унутарње структуре материје и њихових особина. Очигледно је да се овоме мора тежити свим снагама.

Сам програм предмета треба у првом реду да обезбеди могућност његовог логичког развијања. Природна основа таквог распореда за општу хемију јесте периодни закон Д. И. Менделејева. Према томе питање одређивања места овом закону у уџбенику не може се решити на тај начин што ће се он ставити „или — или“ (у почетку, у средини или на крају). Сјатрајући периодни закон као основни путоказ мора се на њ ослањати у целом току излагања предмета.

Свестраност обухватања материјала коју захтева диалектичка методологија, тражи састављање програма на довољно широкој, како теориској тако и експерименталној основи. Ипак је потпуно разумљиво да све чињенице изложене у уџбеницима немају исту вредност према свом значају за општу хемиску спрему различитих специјалиста. Одатле проистиче потреба да се књига штампа у два слога. Крупним словима треба изнети само минималан број података потребних за проучавање једног или другог дела предмета, ситним словима — сав допунски материјал потребан појединој специјалности или који представља проширење или продубљивање основног материјала. Ово је нарочито корисно јер омогућује да књигу могу да употребљавају и специјалисти који већ раде: сваки уџбеник више школе треба да је тако састављен, да може да се употреби не само за учење, већ и при даљем практичном раду.

Увођење два слога и распоређивање ситног слога у облику појединих нумерисаних пасуса омогућује у знатном степену да се уџбеник ослободи од „принудног асортимана“ који обично пружа уџбеник. Доиста, при састављању програма, свака катедра има знатно већу могућност маневрисања

како у правцу скраћивања програма (искључивањем читавих појединих параграфа) тако и у правцу његовог повећања (укључивањем у обавезу програм појединих ситно штампаних пасуса). Тиме се елиминише „изједначење знања“ између студената различитих специјалности са једне стране и различите способности са друге.

Полазећи од изложених схватања учињен је био покушај за нов распоред нашег предмета. Тешко се може оспоравати, да је његово реално и потпуно остварење веома тежак проблем. Осим опште критичке прераде целокупног материјала, потребно је било између осталог, б и т о дорадити поједине теориске претставе и на основу истих потражити нове путеве за тумачење стварних података. У вези с тим на извесним местима књиге, по природи саме ствари, налазе се довољно много ауторових теориских разрада.

ПРЕДГОВОР ДЕВЕТОМ ИЗДАЊУ

Као што показује искуство са претходним издањима, уџбеник опште хемије употребљавају углавном две групе читалаца. Једну од њих претстављају студенти оних многобројних смерова код којих је хемија један од главних предмета прве године. У исто време, књигом се увелико служе специјалисте — научни сарадници, педагози, инжењери и др.

На тај начин, пракса потврђује да књига треба да буде у исто време и уџбеник и приручник. Д. И. Менделеев при састављању књиге „Основи хемије“ поставио је себи за циљ стварање једне такве књиге, па је и аутор у свом уџбенику покушао да продужи његову методску традицију.

Главни материјал за учење је штампан к р у п н и м с л о г о м у параграфима, не обележених звездicom (у тексту). Укључивање параграфа обележених звездicom у обавезан материјал за учење као и појединих нумерисаних пасуса и д о п у н а, одређује се на основу специфичних потреба појединих смерова и треба да буде студентима нарочито наглашено. Научна литература систематски је узета у обзир у датом издању приближно до почетка 1951 године.

Септембар, 1951 год.

Аутор

САДРЖАЈ

	Стр.
I. УВОД. АТОМСКО-МОЛЕКУЛСКА ТЕОРИЈА	1—24
§ 1. Путеви развоја хемије	1
§ 2. Почетак савремене хемије	6
§ 3. Атоми и молекули	9
§ 4. Молекулске тежине	11
§ 5. Атомске тежине	13
§ 6. Хемиске формуле и једначине	18
II. ВАЗДУХ. КИСЕОНИК	25—43
§ 1. Ваздух	25
§ 2. Инертни гасови	29
§ 3. Кисеоник	32
§ 4. Озон	35
§ 5. Главне групе једињења	37
§ 6. Чиста материја	40
III. ОСНОВНЕ ПРЕТСТАВЕ О УНУТАРЊОЈ СТРУКТУРИ МАТЕРИЈА	44—75
§ 1. Стварност атома и молекула	47
§ 2. Сложеност структуре атома	52
§ 3. Атомски модели	56
§ 4. Валентна веза	62
§ 5. Типови најпростијих молекула	65
§ 6. Међумолекулске силе	70
§ 7. Структура чврстих тела	70
IV. ВОДОНИК, ВОДА	76—100
§ 1. Водоник	76
§ 2. Атом водоника	82
§ 3. Хемиска равнотежа	90
§ 4. Вода	97
§ 5. Улога воде у природи	105
§ 6. Водоникпероксид	107
V. РАСТВОРИ	111—156
§ 1. Дисперсни системи	111
§ 2. Молекулски раствори	112
§ 3. Особине раствора	118
§ 4. Јонизациона хипотеза (Аренијусова хипотеза)	121
§ 5. Електролитичка дисоцијација	125
§ 6. Јонске реакције	136
§ 7. Хидролиза	143
§ 8. Хемија и електрична струја	147
VI. ПЕРИОДНИ СИСТЕМ ЕЛЕМЕНАТА	157—174
§ 1. Менделејевљеви радови	157
§ 2. Развитак периодног закона	162
§ 3. Структура периодног система	165
§ 4. Електронске аналогije	174
VII. СЕДМА ГРУПА ПЕРИОДНОГ СИСТЕМА	175—215
§ 1. Флуор	175
§ 2. Хлор	175

	Стр.
3. Адсорпција	190
4. Подгрупа брома	192
5. Оксидационо-редукционе реакције	200
6. Подгрупа мангана	207
VIII. ШЕСТА ГРУПА ПЕРИОДНОГ СИСТЕМА	216—257
1. Сумпор	216
2. Кружење сумпора у природи	235
3. Катализа	236
4. Подгрупа селена	241
5. Подгрупа хрома	247
IX. ПЕТА ГРУПА ПЕРИОДНОГ СИСТЕМА	258—322
1. Азот	258
2. Стварање комплекса	271
3. Кисеонична једињења азота	276
4. Кружење азота	289
5. Фосфор	292
6. Подгрупа арсена	306
7. Подгрупа ванадијума	316
X. ЧЕТВРТА ГРУПА ПЕРИОДНОГ СИСТЕМА	323—410
1. Угљеник	323
2. Органска једињења	345
3. Кружење угљеника	360
4. Силицијум	370
5. Коллоиди	383
6. Подгрупа германијума	392
7. Подгрупа титана	404
XI. ТРЕЋА ГРУПА ПЕРИОДНОГ СИСТЕМА	411—458
1. Бор	411
2. Алуминијум	419
3. Физичко-хемијска анализа	428
4. Подгрупа галијума	436
5. Подгрупа скандијума	441
6. Лантаниди	444
7. Актиниди	450
XII. ДРУГА ГРУПА ПЕРИОДНОГ СИСТЕМА	459—512
1. Берилијум и магнезијум	459
2. Кристали	465
3. Земноалкални метали	485
4. Подгрупа цинка	499
XIII. ПРВА ГРУПА ПЕРИОДНОГ СИСТЕМА	513—573
1. Алкални метали	513
2. Подгрупа бакра	530
3. Поларизација јона	546
XIV. ОСМА ГРУПА ПЕРИОДНОГ СИСТЕМА	574—638
1. Гвожђева група	574
2. Платински метали	600
3. Комплексна једињења	611
XV. ПЕРИОДНИ ЗАКОН КАО ОСНОВА ХЕМИСКЕ СИСТЕМАТИКЕ	639—675
1. Елементи	640
2. Водонична једињења	652
3. Халогениди	660
4. Оксиди и њихови хидрати	667
5. Соли кисеоничних киселина	670
XVI. АТОМСКО ЈЕЗГРО	676—724
1. Радиоактивни редови	676
2. Изотопи	686
3. Састав атомских језгара	694
4. Трансмутација елемената	701
5. Вештачка радиоактивност	709
6. Нуклеарна енергија	713
РЕГИСТАР	725

I. УВОД. АТОМСКО-МОЛЕКУЛСКА ТЕОРИЈА

§ 1. ПUTEВИ РАЗВОЈА ХЕМИЈЕ. „Стварање и развој наука били су већ од самог почетка условљени човечијом делатношћу“ (Енгелс). Колико је данас познато наука о материјалима и њиховим прерађивањима никла је у Египту — технички напредној земљи античког света. Такве гране производње као што је обрада драгоцених метала, стакларство, бојење достигле су тамо знатан степен развића још много пре наше ере. Осим Египта главни културни центри античког света биле су такође Месопотамија, Индија и Кина.



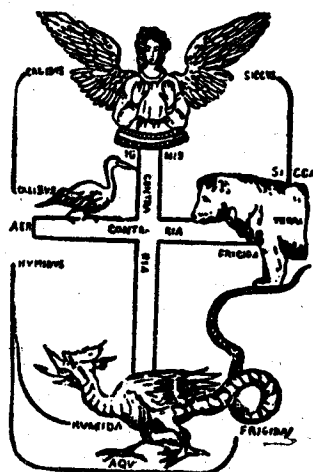
Сл. 1. Прерада злата у старом Египту

Хемија се сматрала у Египту „божанском“ науком, налазила се потпуно у рукама свештенства које ју је брижљиво крило од свих непосвећених. Ипак су се поједина хемиска знања преносила ван граница Египта. У средњовековну Европу она су била првобитно пренета преко Византије, а затим преко Арабљана када су они освојили Шпанију (711 год.). Арабљани су и заменили првобитан назив „хемија“ са „алхемија“ додајући овој речи за арапски језик карактеристичан слог „ал“. Појам „алхемија“ карактерише у даљем развоју хемиске науке читаву једну епоху.¹⁻³

Да би се разумела специфичност развоја европске алхемије морају се укратко размотрити услови при којима се развијала делатност алхемичара. Различито од централизованог система управљања привредом у старом Египту, средњовековна европска производња је била врло подвојена и имала је карактер затворених еснафа. Технички се она потпуно ослањала на рецептуру предавану од оца на сина и не само да није будила интерес за науку, но њени резултати нису се ни могли искористити услед њених малих размера и конзервативних традиција. С друге стране у средњем веку трговина са источним земљама била је доста развијена. Али због тешкоћа и опасности транспорта које су углавном биле проузроковане феудалном подвојеношћу Европе, могао се преносити само доста скупи материјал, као и онај који није кабаст. Према томе су се у Европу увозили скоро искључиво

¹ Општа хемија

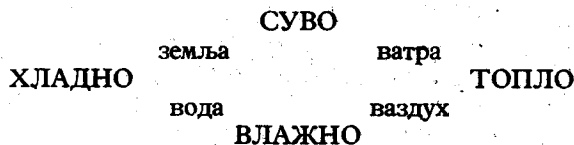
луксузни предмети, за које је као једино средство за плаћање могао да послужи само једини основни еквивалент размене — з л а т о.



Сл. 2. Алхемиски цртеж који показује везу међу елементима: Ignis — ватра; Terra — земља; Aqua — вода; Aer — ваздух; Contraria — супротности; Siccus — суво; Frigidus — топло; Humidus — влажно; Calidus — хладно.

је истраживачки рад алхемичара био упућен на тражење „камена мудрости“ који би требало да може сваки метал да претвори у злато. Уско ограничен задатак овог рада је лишио алхемичаре најважнијег средства за испитивање — критеријума праксе, тј. могућности да своја теориска схватања проверавају непосредном практичном применом.

Отргнути од праксе, теориски погледи алхемичара нису се развијали, већ су се зауставили на нивоу схватања Аристотелове филозофије (384—322 год. пре наше ере). Аристотел је учио да су основна начела природе апстрактни „принципи“ и то: топло, хладно, суво и влажно. Комбинујући их по двоје и додавајући им „примарну материју“ Аристотел је извео четири „основна елемента“ — земљу, ватру, ваздух и воду као што се види из ове схеме:



Овим Аристотеловим „принципима“ и „елементима“ алхемичари су доцније додали још растворљивост (со), сагорљивост (сумпор) и металност (жива).⁴

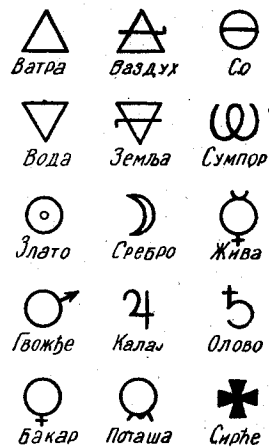
Теориска схема алхемичара је пружала могућност добијања сваке материје простом комбинацијом основних „принципа“ у потребним пропорцијама. Зато није ни чудно што је вера у могућност добијања чудесног „камена мудрости“ у то време била јако распрострањена и непоколебљива. У току тражења, алхемичари су пронашли много нових једињења (углавном соли) и разрадили основне методе њиховог пречишћавања у чему се и састојао најважнији успех алхемиског доба. Резултате својих испитивања алхемичари су чували у највећој тајности, па велики део њиховог научног рада није стигао до каснијих истраживача.⁵⁻⁸

Коренита реформа алхемије извршена је почетком XVI века. Узрок томе била је промена у самој структури друштва насталој у великом броју главних европских држава. Развој производних снага који је прешао оквир старог феудалног друштва, повећао је утицај младе и у то време напредне класе буржоазије у чијем је интересу било искоришћење свих путева у даљем развоју производње као и олакшање трговине. Осетила се потреба за широком разменом искустава као и могућност такве размене (у вези са ширењем штампе). У исто време живот је поставио низ нових захтева, углавном у области медицине и крупне индустрије која је почела да се ствара.

Као реформатори алхемије појавили су се Парацелзус (1493—1541) и Агрикола (1494—1555). „Циљ хемије није у добијању злата и сребра већ у припремању лекова“, писао је Парацелзус. Он је сматрао да се све материјално састоји од три принципа који се налазе у разном односу: со (тело), жива (душа) и сумпор (дух). Болести настају од недостатка једног од ових „елемената“ у организму. Према томе за лечење болести потребно је унети



Сл 3. Лабораторија алхемичара



Сл. 4. Алхемиски знаци

у организам елемент који му недостаје. Као последица овог схватања почиње прелаз од лечења помоћу разних органских екстракта, који су се раније употребљавали, ка лечењу помоћу неорганских једињења. Успех целог низа



Сл. 5 Слика из Агриколине књиге: истраживање рудишта



Сл. 6. Слика из Агриколине књиге: прерада сребра

метода лечења које је увео Парацелзус натерао је многе лекаре да постану присталице његове школе и да се заинтересују за хемију. Тиме је хемија добила велики потстрек за даљи развој, јер је нашла себи практичну примену.

Агрикола је радио у области рударства и металургије. У свом обимном делу „О металима“ он је скупио и средио сва дотадања искуства производње

(углавном чешке индустрије) допунивши их низом сопствених испитивања и посматрања. Књига Агриколе је служила као главни приручник у току од више од две стотине година, а неке од његових метода испитивања руда примењују се и у садање време.

Непосредни резултати радова Агриколе и његових следбеника били су усвајање напредних метода производње тога времена од стране европске индустрије. Наиме у XVI веку почела је нагло да се повећава производња у државама Западне и Средње Европе. У исто време почиње повећање и руске индустрије која се развијала потпуно самостално без икакве везе са алхемиским схватањима. Постојећи документи сведоче о знатним размерама топионица метала, варења соли, добијања поташе, шалитре, барута итд. у Московској држави XVI века.

У XVII веку хемиска пракса толико је надмашила теорију која је остала углавном на нивоу алхемиских претстава, да ова противуречност није могла више да се подноси. Аристотелов систем који је већ дуго времена кочио научни развој морао је бити срушен. Против њега је 1661 год. иступио Бојл (аутор познатог гасног закона $pV = \text{const}$). У свом делу „Хемичар-скептичар“ он подвргава схватања алхемичара поразној критици.

Одбацујући схватања алхемичара Бојл их ипак није заменио новом општом теоријом за којом се осећала све већа и већа потреба, уколико се нагомилавало практично искуство. Како је хемија била најтежње везана са металургијом, пажња хемичара била је углавном управљена у правцу проучавања реакција сагоревања, оксидације и редукције. На основу уопштавања резултата који су по овом питању постојали, никла је нова општа теорија хемије коју је око 1700 год. разрадио Штал.

Према овој теорији, у свим телима која могу да горе и да се оксидишу налази се нарочита материја — „флогистон“*, која се издваја из тела при сагоревању или оксидацији. У том издвајању флогистона састоји се суштина оба ова процеса. Додајући материји која је оксидисана (на пример, руда) флогистон из материје богатог њим (угља) може се обратно добити неоксидисана материја (метал). Посматрајући са овог гледишта разноврсне реакције сагоревања и оксидације, флогистонска теорија обухватила је и на неки начин образложила скоро све до тог времена скупљене експерименталне резултате. Осим тога она је истакла низ нових проблема који су захтевали научна истраживања. У доба флогистонске теорије била је пронађена већина гасова. Детаљном проучавању били су подвргнути различити метали, оксиди и соли. Али се главна заслуга флогистонске теорије састојала у томе што је она омогућила дефинитивно ослобођење од застарелих претстава Аристотела.

Главни приговор флогистонској теорији била је чињеница да је тежина оксидисаног метала била увек већа од тежине неоксидисаног. Међутим, требало је очекивати баш супротан ефекат пошто се при оксидацији метала из њега морао издвајати флогистон. Ту су чињеницу покушали да објасне тиме, да флогистон има „негативну тежину“, али је такво објашњење било очигледно сувише натегнуто. Поред свих многобројних покушаја, нико није успео да издвоји флогистон у чистом стању и да га проучи. Све већи и већи број нових проналазака није био у складу са теоријом или јој се прилагођавао само помоћу разних допунских претпоставки, које су често противуречиле самој њеној суштини. Зато се флогистонска теорија на крају своје скоро стогодишње владе претворила од фактора прогреса науке у кочницу њеног даљег развоја.

* Од грчке речи „флогистос“ — који гори.

Докуме

1) Према утврђеним текстовима клинасте азбуке на таблицама нађеним при ископавању античких градова Месопотамије, тамо су се још 3000 година пре наше ере из руда добијали гвожђе, бакар, сребро и олово. Добивени метали делимично су се извозили морским путем у друге државе. Сасвим је вероватно да је месопотамска техничка култура била тесно везана са египатском културом.

У Индији и Кини такође су постојале давно пре наше ере различите гране хемиске производње. Тако, на пример, књига индуског научника Каутилаја (III век пре наше ере) садржи опис низа хемиских једињења, као и методе њиховог добијања. „Књига промена“ кинеског научника Веј-По-Јанга (II век пре наше ере) јесте најстарији познати рад, који је посвећен само хемији. Покушаји за добијање злата из других метала вршени су, изгледа, у Кини још 3000 година пре наше ере.

2) Високи ниво развоја науке постигнут у старом Египту у III веку пре наше ере, види се по томе што је у граду Александрији била основана академија наука. Њени чланови у разна времена били су најминималнији научници старог века као Еуклид, Архимед, Птоломеј и др. За карактеристику величине ове прве у свету научне институције довољно је рећи да се у њеној библиотеци налазило 700.000 рукописа. „Светој вештини“ — хемији — била је додељена засебна зграда (храм Сераписа).

Александријска академија је добила тежак ударац 391 год. наше ере, када су религиозни фанатици разорили неке њене зграде (међу њима и храм Сераписа) и запалили библиотеку. После тога су се многи научници преселили из Александрије у Цунди-Шарпур (на југу Ирана) где је у IV веку наше ере такође била основана академија наука.

Обе академије су постојале до 639—640 године када су их дефинитивно уништили освајачи Ирана и Египта — Арабљани. Од научног наслеђа ових академија у нешто већем обиму није до нас ништа дошло. Али су један део тог наслеђа примили Арабљани који су га затим пренели у Европу. С друге стране, један је део науке старих Египћана продро још раније у Европу преко Цариграда који је од 396 године био главни град велике византиске империје у чијем се саставу налазио Египат и Грчка. Тако, на пример, позната је енциклопедија грка Зосима (IV век наше ере) која садржи шифровани опис неких хемиских операција.

3) Први велики арабљански алхемичар био је Цабир Ибн Гајан (721—815 год.) познат у средњевековној европској литератури под именом Гебер. Он је пронашао азотну киселину, а такође је добио и проучио многе соли. Његова најважнија алхемиска дела су „Књига седамдесеторице“ и „Књига о отровима“. Супротно делима већине каснијих алхемичара оба ова дела писана су простим и јасним језиком.

4) „Основне елементе“ схеме Аристотела поменуо је пре овога грчки филозоф Емпедокле (490—430 год. пре наше ере). Скоро исте идеје никле су много раније у Кини: пет „основних елемената“ — вода, ватра, дрво, злато и земља — помињу се у старим кинеским рукописима већ од XII века пре наше ере.

„Најстарији грчки филозофи били су у исто време и природњаци“ (Енгелс). Нарочито велики утицај на даљи развој природних наука је имао Аристотел. Као васпитач и пријатељ највећег освајача античког света Александра Македонског (356—323 год. пре наше ере) он је имао изузетне могућности да се свестрано упозна са културом најнапреднијих земаља тога доба. Многобројна Аристотелова дела синтетички обухватају сва научна знања његовог доба. Доцније је католичка црква признала Аристотелово учење као „божанско“ чиме је био условљен и онај неприкосновени ауторитет који су имала његова дела у току целог средњег века. „Свештенство је убило у Аристотелу све живо и овековечило све мртво“ (Ленин).

Према Аристотелу „сви метали могу да се претварају један у други, јер су по саставу слични један другоме“. На овом тврђењу се заснива непоколебљива вера алхемичара у могућност добијања злата из других метала.

5) Један од најважнијих алхемичара средњег века био је истакнути таџикски научник Ибн-Сина (980—1037 год.) познат у европској литератури под именом Авицене. Он је заступан, између осталог и за развој алхемиског учења о природи метала. Ибн-Син је сматрао да се сваки метал састоји од живе и сумпора. Жива је носилац металних особина (сјај, тољивост, тегљивост итд.) а сумпор даје металима способност да се мењају при дејству ватре. Разлике у металима зависе од релативних количина ових „основаних елемената“. Мора се приметити да су алхемичари сматрали живу и сумпор не као реалне материје већ као израз одређених „принципа“.

6) Најпознатији европски алхемичари су били Алберт Магнус (1193—1280 год.), Роџер Бекон (1214—1294 год.) и Рајмонд Лул (1235—1315 год.). У свом делу „Лик алхемичаре“ Бекон јој даје следећу дефиницију: „Алхемија је наука која учи како се припрема и добива неко средство, елексиор, које бачено на метал или на несавршену материју чини их савршенији и у моменту додира“.

7) Дела већине средњовековних алхемичара која су стигла до нас, написана су тако замршеним језиком, а хемија је у њима тако испреплетена мистиком, да их је често потпуно немогуће растумачити. Ево, на пример, једног не много замршеног рецепта за добијање „камена мудрости“: 1) Ми сједињујемо, тј. градимо A из тела и из Меркуријума. 2) Ми подвргавамо гнојењу и кувању на двострукој ватри речено A . 3) После завршеног гнојења и кувања ми га ослобађамо. 4) После ослобођења ми га одвајамо и делимо. 5) После одвајања и делења ми га чистимо и пречишћавамо. Али шта је A или „тело“ — то је остављено читаоцу да одгонетне.

8) Колико је био јак утицај традиције код алхемичара јасно се види из ове интересантне чињенице. Када је у XVI веку био пронађен метални антимион, алхемичари дуготрајно нису хтели да га признају за самосталан метал, јер му се није могла наћи одговарајућа планета. Ово се објашњава тиме, да су седам метала који су већ били познати египћанима, били у преставама алхемичара чврсто везани са седам тела сунчаног система:

Злато	Сребро	Бакар	Гвожђе	Калај	Олово	Жива
Сунце	Месец	Венера	Марс	Јупитер	Сатурн	Меркур

Ова чињеница која је ометала признање антимиона за самосталан метал била је условљена знатним утицајем астрологије (гатање по звездама) на алхемију што је давало мистичан карактер многим алхемичарским операцијама и делима алхемичара.

§ 2. Почетак савремене хемије. Хемија је као екзактна наука никла још у доба када је потпуно господарила флогистонска теорија. Одређеније могло би се рећи, да је она створена четрдесетих година XVIII века када је М. В. Ломоносов дао теориске основе молекулско-атомских престава (1741 год.) и први пут формулисао закон о одржању тежина (1748 год.). Овај се основни закон хемије састоји у томе да је *тежина свих материја које ступају у реакцију једнака тежини свих производа реакције*. Ломоносовљев закон је дао научну основу квантитативне анализе и тиме је омогућио тачно проучавање састава материја као и карактера тока хемиских реакција^{1,2}.

Истовремено са формулисањем закона о одржању тежине М. В. Ломоносов је изнео следећу врло важну мисао: „Нема никакве сумње да честице ваздуха које се непрекидно крећу изнад тела које сагорева, сједињавају се с њиме и повећавају његову тежину“. Тачност ове идеје (а и самог закона о одржању тежине) Ломоносов је потврдио експериментално 1756 год.: огледима је доказао да при загревању метала до усијања „у затопљеним стакленим судовима без довода спољњег ваздуха тежина загреваног метала остаје непромењена“. Тим самим не само да су биле директно оповргнуте престава флогистонске теорије, већ су биле постављене основе новог тумачења процеса оксидације.

Примена квантитативних метода испитивања које је увео М. В. Ломоносов, била је доцније карактеристична и за радове Лавоазје-а коме припада заслуга дефинитивног обарања флогистонске теорије и њене замене новим преставама. Огледима изведеним у току 1772—1775 године, Лавоазје је доказао да сагоревање није реакција разлагања при којој се издавају флогистон, већ, обрнуто, реакција сједињавања сагорљиве материје с кисеоником ваздуха. Тајанствени „флогистон“ који нико није могао издвојити, показао се на тај начин као потпуно непотребан. Истовремено се коренито мењају сви основни појмови: оно што се пре сматрало елементом (оксид) показало се да је једињење и обратно, она материја која се по пређашњим преставама сматрала једињењем (метал) показала се да је елемент. Преврнувши систем флогистичара „тумбе“, Лавоазје је тим самим ударио темељ савременој хемиској систематици. Ове нове идеје које су у почетку наишле на отпор многих савременика дефинитивно се утврдиле и добиле опште признање око 1800 г³.

Само је на основу закона о одржавању тежине и на основу хемиске систематике било могуће поставити проблем који је у самом почетку XIX века био предмет спора између Бертоле-а и Пруст-а. Суштина проблема је била у овоме: да ли се материје једине међу собом у неким одређеним квантитативним односима који зависе од њихве природе или су ови односи неодређени, променљиви и зависе искључиво од количина материја које ступају у реакцију. У првом случају требало би очекивати да два елемента граде само неколико једињења која би се оштро разликовала једно од другог по свом саставу, а у другом — морао би постојати низ таквих једињења чији би се састав постепено мењао. Из тога је произлазило, да је у првом случају састав ма ког једињења требало да буде потпуно одређен и независан од начина његовог добивања а у другом случају одређени састав био је искључен. Другим речима дискусија се водила о томе, да ли се промена састава једињења врши у скоковима или непрекидно. Ово питање је било од прворазредне важности за хемију, јер се „хемијом може назвати наука о квалитативним променама тела које настају под утицајем промене квантитативног састава“ (Енгелс).



Михаил Васиљевић Ломоносов

Као бранилац теорије непрекидне промене састава материје иступио је Бертоле, као бранилац промене у скоковима — Пруст. Као резултат дискусије која је трајала неколико година (1801—1807) хемичари су прихватили погледе Пруста. Тиме је био утврђен други основни закон хемије — **закон константног састава**, који каже да свако хемиско једињење има *поједину одређени састав*. Из тога следује да састав хемиског једињења не зависи од начина његовог добијања.

Само после открића овог закона показала се могућност да се тачно проуче тежински односи у којима се међу собом једине различити хемиски елементи. Ове односе је углавном проучио и систематизовао Далтон у току неколико година, почев од 1803 год. Он је увео у науку појам о спајним тежинама елемената, доцније названим „еквивалентима“. **Еквивалент** је она *шејинска количина елементија која се једини с једним (тачније — 1,008) шејинским делом водоника или га замењује у једињењима*. Значај овог појма за хемију састоји се у томе да се елементи увек једине међу собом у одређеним тежинским количинама који одговарају њиховим еквивалентима (*закон одговарајућих шејинских односа*). На тај начин састав сваког једињења може бити изражен целим бројем еквивалената елемената који улазе у његов састав.

Одређивање бројних вредности еквивалената не претставља тешкоћу ако је познат процентни састав једињења дотичног елемента с неким другим елементом, чији је еквивалент већ раније утврђен.

Пример 1. Израчунајмо еквивалентну тежину кисеоника полазећи од процентног састава воде: 11,1% водоника, 88,9% кисеоника. Ако на 11,1

тежинских делова водоника долазе 88,9 тежинских делова кисеоника онда 1 тежинском делу водоника одговара Е тежинских делова кисеоника. Очигледно је да ће $E = \frac{1 \cdot 88,9}{11,1} = 8,0$ и бити еквивалентна тежина кисеоника.

Пример 2. Бакар гради са кисеоником једињење, чија анализа показује 79,9% бакра и 20,1% кисеоника. За одређивање еквивалента бакра постављамо ову пропорцију:
на 79,9 тежинских делова бакра долази 20,1 тежинских делова кисеоника
на Е тежинских делова бакра долази 8 тежинских делова кисеоника
одакле је

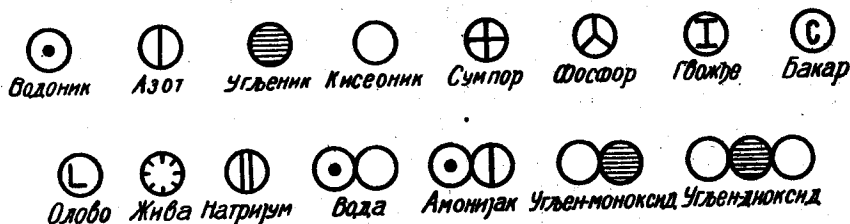
$$E_{\text{бакра}} = \frac{8 \cdot 79,9}{20,1} = 31,8$$

Осим једињења бакра са кисеоником наведеног у примеру 2 и који се зове купри-оксид постоји још једно једињење бакра — купро-оксид које има други процентни састав и то: 88,8% бакра и 11,2% кисеоника. Ако се на основу ових података израчуна еквивалент бакра у купро-оксиду, добиће се број 63,6 тј. тачно два пута већи него у купри-оксиду.

Разматрање овог и сличних случајева навело је Далтона да постави закон умножених пропорција: ако два елемента граде међусобом неколико једињења, онда тежинске количине једног елемента које се једине с једном истом тежинском количином другог елемента, стоје међусобом у односу простих целих бројева. Овај закон можемо најбоље показати на примеру оксида азота, којих је познато пет:

Назив оксида	Процентни састав		На 1 теж. д. азота долази теж. д. кисеоника	Теж. делови кисеоника односе се један према другом као
	азота	кисеоника		
Азот-субоксид	63,7	36,3	0,57	1
Азот-моноксид	46,7	53,3	1,14	2
Азот-триоксид	36,8	63,2	1,71	3
Азот-диоксид	30,4	69,6	2,28	4
Азот-пентоксид	25,9	74,1	2,85	5

Чињеница да елементи улазе у састав једињења у неким одређеним односима водила је идеји о дисконтинуалној структури материје. Овај логичан закључак је извео Далтон који је на основу прикупљеног обим-



Сл. 7. Далтонове хемиске ознаке

ног материјала увео у хемију појам *атома* као најситнијих честица од којих су састављене све материје. „Теорија

умножених пропорција остала би без атомске теорије чиста мистика“ писао је Далтон у писму упућеном једном од највећих хемичара прве половине XIX века — Берцелиусу.

Атомска теорија је положила основе за све теориске претставе хемије и значила је прелаз ка савременој етапи развоја ове науке. „Нова епоха у хемији почиње с атомистиком“ (Е н г е л с).

Допуне

1) М. В. Ломоносов је изложио атомско-молекулску теорију у радовима: „О сасвим малим физичким честицама од којих су састављена природна тела и који су носиоци основних специфичних особина“ и „Елементи математичке хемије“. Рукописе оба рада је пронашао у архиви Академије наука Б. Н. Меншуткин и они су први пут објављени 1904 г.

2) У главном тексту је дат само онај део формулисања Ломоносовог закона који је најважнији за експерименталну хемију. Сам М. В. Ломоносов формулисао је закон о одржавању много шире и дубље — као основни закон вечности материје и њеног кретања: „Све промене које се дешавају у природи такве су да колико се од једног тела нешто одузме толико се другоме дода. Тако, ако негде нешто од материје испачезе, онда се повећа на другом месту. . . Овај општи природни закон може и да се прошири и на правила кретања: јер тело које својом снагом покреће друго, толико од себе губи колико другом даје које од њега кретање добија“.

3) Интересантно је приметити да у књизи кинеског научника Мао Хов из VIII века већ постоје јасне индикације о томе да ваздух има сложени састав, дати су начини добијања кисеоника („ин“) као и претставе о сагоревању које су углавном веома сличне савременим.

§ 3. Атоми и молекули. Са гледишта атомске теорије хемиски елементи сматра се као врста атома, о карактерисана одређеним скупом особина. Сви атоми једног истог елемента имају једнаке особине и разликују се од особина атома других елемената. Скуп атома истог типа гради *материју* која је, према томе, облик битисања елемента у слободном стању. Скуп разних атома даје *сложену материју*, тј. хемиско једињење. Путем одговарајућих операција свака сложена материја може бити разложена на поједине елементе из којих је она састављена.

После општег признања атомске теорије показала се потреба да се на основу ове теорије протумаче они хемиски односи који постоје у реакцијама између елемената. Зато је требало пре свега наћи тежине атома различитих елемената, ако не апсолутне, онда бар релативне (такозване *атомске тежине*). Ове су се могле одредити узимајући тежину атома неког елемента за јединицу и изражавајући тежине атома других елемената у тим условљеним јединицама. Најлакши од свих познатих елемената јесте водоник; природно је према томе, што је за јединицу атомских тежина првобитно била узета тежина атома водоника.

Међутим, када се прешло на одређивање атомских тежина других елемената одмах се наишло на разне тешкоће. Било је познато да се водоник једини са кисеоником у тежинском односу 1 : 8, али то није било довољно за одређивање атомске тежине кисеоника већ је било потребно знати још и колико атома водоника и кисеоника граде једну честицу воде. Ако се узме, да је у води један атом водоника везан с једним атомом кисеоника, онда атомска тежина кисеоника износи 8; ако пак на један атом водоника долазе два атома кисеоника онда је она једнака 4; ако на два атома водоника долази један атом кисеоника онда је она једнака 16 итд. Немајући могућности да реши ово питање Далтон је усвојио најпростији случај, наиме, да се вода састоји од једног атома водоника и једног атома кисеоника, на основу чега би атомска тежина кисеоника била 8. Приближно у исто време — 1813 г. — Берцелиус је увео у науку скраћене ознаке хемиских елемената сачињене од

почетних слова њихових латинских имена. У вези са претпоставком Далтона вода је била претстављена формулом HO .

При одређивању атомских тежина елемената који имају неколико различитих еквивалената (на пример бакар) искрсло је питање који од њих треба сматрати за атомску тежину. Одговор на то питање могао је бити само потпуно произвољан. При одређивању формула сложених материја настале су још веће тешкоће. Све ово је показивало да проучавање хемиских проблема само на основу чисто тежинских односа који су изазвали атомску теорију, није могло дати могућности њеном даљем развоју.

Нов подстрек развоју атомске теорије дали су радови Ге-Лисака, аутора познатог закона термичког ширења гасова („при промени температуре за један степен запремина гаса се мења за $1/273$ своје запремине на 0° “). Почев од 1805 г., он се бавио проучавањем запреминских односа између гасова при хемиским реакцијама и 1808 г. свео је резултате својих радова у следећи закон запреминских односа: при константном притиску *зајремине гасова који ступају у реакцију односе се међу собом као и према зајреминама добиених гасовитих производа као простих цели бројеви.*

Овај закон је привукао општу пажњу, јер се сматрало да ће се помоћу њега моћи одредити атомске тежине. Берцелиус, који је у то време био неограничени ауторитет у хемији, а с њим и већина других научника усвојили су најпростију претпоставку, наиме, да се у једнаким запреминама елементарних гасова (тј. гасова који су хемиски елементи) налази једнак број атома. На основу тога се дошло до закључка да се атомске тежине елемената односе једна према другој као тежине њихових једнаких запремина у гасовитом стању.

Али ово ново схватање у многим случајевима се није слагало са експерименталним подацима. На пример, реакција добијања азот-моноксида из азота и кисеоника морала је бити претстављена на следећи начин: $\text{N} + \text{O} = \text{NO}$. Једна запремина азота и једна запремина кисеоника (тј. укупно две запремине) морале су дати само једну запремину азотмоноксида. Међутим, се запремина гасова код ове реакције не мења, тј. од две запремине добијале су се опет две запремине. Слична неслагања експеримената с теоријом показала су се и у низу других реакција.

Ову тешкоћу требало је да одстрани **Авогадрова хипотеза** предложена 1811 год.: при једнаким спољним условима у једнаким зајреминама свих гасова налази се једнак број молекула. Вредност ове хипотезе је пре свега у том да она проширује претставу о једнаком броју честица у једнаким запреминама и на сва гасовита једињења. Још је важније то да она уводи у хемију претставу о молекулама као о најмањим честицама способним за самостално битисање.

Авогадро је сматрао да су молекули елементарних гасова двоатомни, тј. да се састоје од два атома. С тог гледишта требало би реакцију стварања азот-моноксида од азота и кисеоника претставити као $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$, тј. од две запремине морале би се опет добити две запремине. На сличан начин лако су се могли објаснити резултати и других Ге-Лисакових огледа.

Али је и поред тога Авогадрова хипотеза наишла на веома хладан пријем од стране његових савременика. Главни разлог непризнавања ове хипотезе били су погледи Берцелиуса (1811 год.) на природу хемиских реакција који су у то време владали. Генијално предвиђајући резултате каснијих истраживања, Берцелиус је сматрао да у основи многих хемиских реакција леже електричне појаве. Он је замишљао реакцију сједињавања два елемента као узајамно привлачење супротно наелектрисаних атома. Према Берцелиусу,

атоми метала су имали вишак позитивног електрицитета, атоми неметала — негативног. Полазећи од овог схватања никако се није могла замислити могућност да постоје молекули који се састоје из два и с т о в е т н а атома. Зато је Авогадрова хипотеза могла бити прихваћена тек после слома електрохемиске теорије Берцелиуса која је углавном била тачна за већину неорганских једињења.

Слом ове теорије био је припремљен од стране самих приврженика електрохемиске теорије који су настојали да је примене у с в и м областима хемије и у с в и м случајевима, што је често доводило до противоречности са експериментом. Теорија Берцелиуса је, углавном, претрпела слом на основу нових података из органске хемије, која се брзо развијала, и била је дефинитивно напуштена око 1840 год. Али је у то време Авогадрова хипотеза била скоро заборављена и она је добила опште признање тек око 1860 год. (на основу радова Каницара). Данас се Авогадрова хипотеза има сматрати као з а к о н, јер је она проверена и потврђена великим бројем експерименталних испитивања.

§ 4. Молекулске тежине. Ако једнаке запремине гасова при једнаким условима садрже једнак број молекула, онда је очигледно да се тежина молекула једног гаса односи према тежини молекула другог као тежина неке запремине првог гаса према тежини исто такве запремине другог гаса. Однос тежине дате запремине једног гаса према тежини исте такве запремине другог зове се г у с т и н а првог гаса у односу према другом. Пошто је водоник најлакши гас, најпогодније је узети његову тежину као јединицу при одређивању релативних тежина молекула различитих материја, тј. њихових молекулских тежина. Гасна густина према водонику означава се са D_H . Из свега наведеног може се извести закључак да је однос молекулске тежине гаса (M_x) који испитујемо према молекулској тежини водоника (M_H) једнак густини гаса у односу према водонику:

$$\frac{M_x}{M_H} = D_H \quad \text{или} \quad M_x = M_H \cdot D_H$$

Остаје још да се утврди да ли се молекул водоника састоји из једног атома или из неколико. Од тога зависи избор јединице за одређивање молекулских и атомских тежина, јер је за такву јединицу рационално усвојити тежину најмање честице водоника — тежину његовог атома.

Ово је питање решено на основу експеримената Ге-Лисака. На пример, при реакцији између водоника и хлора стварају се из једне запремине водоника и једне запремине хлора две запремине водоникхлорида. Зависно од броја атома у молекулима водоника и хлора, реакција између њих се може претставити једном од следећих једначина:

- 1) $H + Cl = HCl$
- 2) $H_2 + Cl_2 = 2HCl$
- 3) $H_3 + Cl_3 = 3HCl$ итд.

Очигледно је да резултатима огледа одговара друга једначина. Исто тако само на основу двоатомности молекула водоника могли су се објаснити запремински односи који су констатовани при његовим реакцијама са кисеоником, азотом итд.

На тај начин, ако се атомска тежина водоника узме за јединицу, тежина молекула (M_H) биће једнака два и једначина за израчунавање молекулске тежине имаће облик:

$$M_x = 2D_H,$$

тј. молекулска тежина неке материје у гасовитом стању једнака је њеној удвоситрученој густини у односу на водоник. Према томе за одређивање молекулске тежине довољно је знати тежину извесне запремине дате материје у гасовитом стању и тежину исте толике запремине водоника при истим условима.¹

Пример. Нађено је да је тежина неке запремине гасовитог хлора једнака 1,5805 гр. Тежина исте запремине водоника под истим условима је 0,0449 гр. Наћи молекулску тежину хлора.

Густина хлора према водонику биће једнака $1,5805 : 0,0449 = 35,2$. Молекулска тежина једнака је двострукој гасној густини, тј. $2 \cdot 35,2$ или 70,4.

Данас је за јединицу молекулских и атомских тежина усвојена $1/16$ атомске тежине кисеоника, што је згодније јер на тој основи атомске тежине многих елемената постају блиске целим бројевима. Али је онда атомска тежина водоника 1,008, а његова молекулска тежина 2,016. Из тога следује да за израчунавање тачнијих молекулских тежина треба употребити формулу $M_H = 2,016 \cdot D_H$ (која би у нашем примеру за молекулску тежину хлора дала број 70,9). Али за огромну већину практичних израчунавања није потребна оваква тачност.

Из Авогадровог закона може да се изведе један важан закључак, који везује тежинске количине разних материја са запреминама које оне заузимају у гасовитом стању. За јединицу тежине узима се грам, а број грамова материје једнак њеној молекулској тежини зове се *грам-молекул* (скраћено *мол*). На сличан начин се дефинишу *грам-еквивалент* и *грам-атом*. Очигледно је да је мол једне материје толико пута већи од мола друге, колико је пута молекул прве тежи од молекула друге. Из тога следује да грам-молекулске (и њима пропорционалне) количине свих материја садрже једнак број молекула. Према томе се може закључити да ако се дате материје налазе у гасовитом стању и под једнаким спољним условима (температуре и притиска), њихове грам-молекулске количине морају заузети једнаке запремине.

Израчунајмо запремину коју заузима грам-молекул гаса под такозваним „нормалним“ условима (температура 0° и притисак 760 мм живиног стуба). На пример из експеримената је познато да је тежина литра водоника под овим условима једнака 0,0899 гр., тежина литра кисеоника — 1,4289 гр, тежина литра азота — 1,2506 гр. Одговарајуће молекулске тежине јесу: 2,016, 32,00 и 28,00. Ако поделимо молекулску тежину са тежином једног литра, то у свим случајевима добијамо практично један исти број 22,4. На тај начин *грам-молекул сваког гаса заузима при нормалним условима запремину од 22,4 литра*.

Овај је број потребно запамтити, јер се помоћу њега може лако израчунати тежина једног литра (а према томе и ма које друге запремине) сваког гаса под нормалним условима, што нас ослобађа од памћења великог броја појединих бројних података.

Пример. Израчунајмо тежину 200 мл хлора под нормалним условима. Молекулска тежина хлора једнака је 70,9. Тежина једног литра износи $70,9 : 22,4 = 3,165$ гр. Тежина 200 мл једнака је $3,165 : 5 = 0,633$ гр.

Ово израчунавање може се проширити и за случајеве када се услови температуре и притиска разликују од нормалних. При томе је најзгодније послужити се једначином Клапејрона-Менделјејева:

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

где је P — притисак гаса, V — запремина гаса, m — тежина гаса, M — молекулска тежина гаса, R — гасна константа, T — апсолутна температура (једнака $273 + t$ степена Целзијуса)².

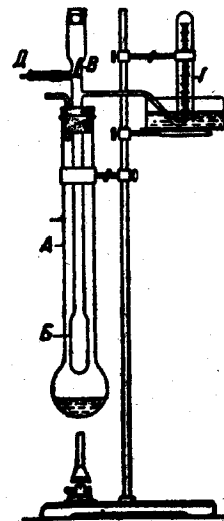
При хемиским израчунавањима усвојено је да се P изрази у мм живиног стуба, V — у мл, m и M — у грамовима. Како грам-молекул сваког гаса ($m = M$) на нула степена (273° по апсолутној скали) и под притиском од 760 мм заузима запремину од 22 400 мл, онда као бројну вредност константе R добијамо $\frac{760 \cdot 22\,400}{273} = 62360$. Према томе једначина за израчунавање имаће облик $PV = 62\,360 \frac{m}{M} T$, што омогућује лако израчунавање ма које од величина ове једначине ако су познате остале.

Пример. Израчунати тежину водоника који се налази у запремини од 400 мл, под притиском од 700 мм и на температури од 20° ? Ако уврстимо познате вредности у једначину добијамо: $700 \cdot 400 = 62\,360 \cdot \frac{m}{2,016} \cdot 293$. После израчунавања налазимо да је $m = 0,0309$ гр.

Оваква израчунавања не дају сасвим тачне резултате, јер гасни закони само приближно приказују особине реалних гасова. Али за услове, који се не разликују много од нормалних, отстапања од ових закона су тако мала да је за практичне сврхе тачност израчунавања потпуно довољна.

Допуна

1) На основу Авогадровог закона могуће је одређивање молекулских тежина не само гасова, већ и свих под обичним условима течних и чврстих материја које могу прећи у гасовито стање без разлагања. За одређивање молекулских тежина обично се употребљава апаратура Виктора Мајера приказана на сл. 8. У спољни суд A сипа се нека течност која има вишу тачку кључања од материје која се испитује. Загревањем ове течности до кључања ствара се висока температура у целом суду A . Тачно измерена количина материје која се испитује смешта се у ампулицу B направљену од танког стакла. Када се повуче стаклени штапић D ампулица пада у загрејани суд и разбија се. При томе створене паре материје која се испитује потискују запремину ваздуха једнаку запремини створене паре у градуисану, претходно водом напуњену цев G . Знајући ову запремину (сведену на нормалне услове) као и узету тежину материје која се испитује може се лако израчунати густина њене паре и њена молекулска тежина (у гасном стању). Ако је суд B направљен не од стакла, веће од неког тешко топљивог метала, а спољашњи суд замењен електричном пећи, може се помоћу ове методе радити и на температурама до 1500°



Сл. 8. Апаратура Виктора Мајера за одређивање молекулске тежине

§ 5. Атомске тежине. Тачно одређивање молекулских тежина омогућило је поуздано утврђивање и атомских тежина. Понекад се ове могу одредити потпуно једноставно. Знајући, например, да је молекулска тежина хлора једнака 70,9 и да се његов молекул састоји од два атома може се одмах израчунати да је атомска тежина хлора једнака 35,45.

У општијем случају питање се решавало полазећи од еквивалентних тежина елемента и молекулских тежина његових испарљивих једињења (Каницаро, 1850 г.). На пример, код угљеника била су позната два различита еквивалента, наиме 3 и 6. Очигледно је, да се атомска тежина угље-

ПЕРИОДНИ СИСТЕМ ЕЛЕМЕНТА

Периоде	Групе еле				
	I	II	III	IV	V
1					
2	3 Li Литијум 6,9	4 Be Берилијум 9,0	5 B Бор 10,8	6 C Угљеник 12,0	7 N Азот 14,0
3	11 Na Натријум 23,0	12 Mg Магнезијум 24,3	13 Al Алуминијум 27,0	14 Si Силицијум 28,1	15 P Фосфор 31,0
4	19 K Калијум 39,1 29 Cu Бакар 63,5	20 Ca Калцијум 40,2 30 Zn Цинк 65,4	21 Sc Скандијум 45,0 31 Ga Галијум 69,7	22 Ti Титан 47,9 32 Ge Германијум 72,6	23 V Ванадијум 51,0 33 As Арсен 74,9
5	37 Rb Рубидијум 85,5 47 Ag Сребро 107,9	38 Sr Стронцијум 87,6 48 Cd Кадмијум 112,4	39 Y Итријум 88,9 49 In Индијум 114,8	40 Zr Цирконијум 91,2 50 Sn Калај 118,7	41 Nb Ниобијум 92,9 51 Sb Антимон 121,8
6	55 Cs Цезијум 132,9 79 Au Злато 197,2	56 Ba Баријум 137,4 80 Hg Жива 200,6	57 La Лантан * 138,9 81 Tl Талијум 204,4	72 Hf Хафнијум 178,6 82 Pb Олово 207,2	73 Ta Тантал 180,9 83 Bi Бизмут 209,0
7	87 Fr Францијум [223]	88 Ra Радијум 226,0	89 Ac Актинијум* 227		

* Лантани

58 Ce Церијум 140,1	59 Pr Празеодим 140,9	60 Nd Неодим 144,3	61 Pm Прометијум [145]	62 Sm Самаријум 150,4	63 Eu Еуропијум 152,0	64 Gd Гадолинијум 156,9
---------------------------	-----------------------------	--------------------------	------------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-------------------------------

* Актини

90 Th Торијум 232,1	91 Pa Протактинијум 231	92 U Уран 238,1	93 Np Нептунијум [237]	94 Pu Плутонијум [242]	95 Am Америцијум [243]	96 Cm Кюријум [243]
---------------------------	-------------------------------	-----------------------	------------------------------	------------------------------	------------------------------	---------------------------

НАТА Д. И. МЕНДЕЉЕЈЕВА

мената					
VI	VII	0			
	1 H Водоник 1,0	2 He Хелијум 4,0			
8 O Кисеоник 16,0	9 F Флуор 19,0	10 Ne Неон 20,2			
16 S Сумпор 32,1	17 Cl Хлор 35,5	18 Ar Аргон 39,9			
			VIII (тријаде)		
24 Cr Хром 52,0	25 Mn Манган 54,9		26 Fe Гвожђе 55,9	27 Co Кобалт 58,9	28 Ni Никал 58,7
34 Se Селен 79,0	35 Br Бром 79,9	36 Kr Криптон 83,8			
42 Mo Молибден 96,0	43 Tc Технецијум [99]		44 Ru Рутенијум 101,7	45 Rh Родијум 102,9	46 Pd Паладијум 106,7
52 Te Телур 127,6	53 I Јод 126,9	54 Xe Ксенон 131,3			
74 W Волфрам 183,9	75 Re Ренијум 186,3		76 Os Осмијум 190,2	77 Ir Иридијум 193,1	78 Pt Платина 195,3
84 Po Полонијум 210	85 At Астат [210]	86 Rn Радон 222			

н и д и

65 Tb Тербијум 159,2	66 Dy Диспрозијум 162,5	67 Ho Холмијум 164,9	68 Er Ербијум 167,2	69 Tm Тулијум 169,4	70 Yb Итербијум 173,0	71 Lu Лутетијум 175,0
----------------------------	-------------------------------	----------------------------	---------------------------	---------------------------	-----------------------------	-----------------------------

н и д и

97 Bk Берклијум [245]	98 Cf Калифорнијум [246]	99 Es Ајнштајнијум [247]	100 Fm Фермијум [248]	101 Mv Менделевијум [256]	102 No Нобелијум
-----------------------------	--------------------------------	--------------------------------	-----------------------------	---------------------------------	---------------------

ника морала или подударати са најмањом вредношћу његове еквивалентне тежине или бити њен умножак, тј. могла је бити 3, 6, 9, 12, 15, 18 итд.

Избор правог броја може се извршити на основу Авогадровог закона. Пошто у молекулу ма ког угљениковог једињења не може бити мање од једног атома угљеника, то најмања количина овог елемента у молекулској тежини мора одговарати његовој атомској тежини. Било је, према томе, потребно одредити молекулске тежине различитих испарљивих угљеникових једињења, у сваком једињењу израчунати из процентног састава део угљеника и од свих добивених бројева изабрати најмањи. Низом таквих одређивања нађен је број 12. Према томе, атомска тежина угљеника треба да је једнака 12. У табlici су наведени бројеви за метан, алкохол, етар и угљендиоксид.

Особине	Метан	Алкохол	Етар	Угљендиоксид
Молекулска тежина	16	46	74	44
Процентна кол. угљеника	75,0	52,2	64,9	27,3
Количина угљеника у молекулској тежини	12	24	48	12

За одређивање атомских тежина елемената који не дају испарљива једињења (углавном метали) добро је послужило правило атомских специфичних топлота (Дилонг и Пти, 1819 год.): атомска специфична топлота, тј. производ од атомске тежине елемента и његове специфичне топлоте у чврстом стању приближно је константна величина — просечно 6,2 (специфична топлота је количина топлоте потребно да се један грам дате материје загреје за један степен). Ово правило за одређивање атомских тежина почело је да се употребљава око 1850 год.

Например, за бакар су биле познате две еквивалентне тежине 31,8 и 63,6. Атомска тежина бакра је морала бити једнака или најмањој од њих или бити неки њен умножак, тј. могла је бити једнака 31,8 или 63,6 или 95,4 итд. На основу огледа је било утврђено да је специфична топлота бакра на обичној температури 0,093 кал/гр.* Ако се средња вредност атомске специфичне топлоте подели са специфичном топлотом добија се $6,2 : 0,093 = 67$, што приближно одговара другој од горе поменутих могућих вредности за атомску тежину бакра. Према томе друга вредност је тачна.

Утврђивање опште признатих атомских тежина имало је огроман значај у развоју хемије. Оно је пружио могућност да се систематизује и да се среди сва огромна количина података о особинама елемената скупљена у том времену. Рад који је у овом правцу предузео Д. И. Менделеев био је 1870 год. крунисан сјајним успехом.

Менделеев је пошао од претпоставке да је маса најглавнија особина атома која због тога мора и да послужи као основа за хемиску систематику елемената. Распоредивши елементе по величини њихових атомских тежина, он је уочио периодичност промена хемиских особина: показало се да сваком елементу после извесног броја других одговара неки сродни еле-

* Калорија (кал) је она количина топлоте која је потребна да се један грам воде загреје за један степен; килокалорија (ккал) — за један килограм. Обе ове вредности односе се на температурни интервал од 14,5 до 15,5°.

мент. На основу свестраног разматрања ове хемиске аналогije Д. И. Менделеев је открио периодни закон и дао периодни систем који је у свом садашњем облику дат у приложеној табlici (стр. 14—15). У њој се налазе бројеви елемената по реду (редни бројеви), њихови хемиски знаци, називи и атомске тежине (донекле заокругљена). За елементе добивене вештачким путем дате су (у угластим заградама) релативне тежине њихових најпостојанијих атома.

Периодни систем елемената пружио је хемичарима нову методу за утврђивање атомских тежина. Сам Менделеев први је применио ову методу исправљајући атомске тежине неких елемената.

Као пример узмимо елемент *индијум* за који је била позната само његова еквивалентна тежина, једнака (заокругљено) 38,3. Његова атомска тежина је могла да буде, према томе, једнака 38,3; 76, 6; 114,9; 153,2 итд. Није било познато ни једно испарљиво једињење индијума. Ако се узме, да је атомска тежина индијума једнака 38,3, онда његово место у систему требало је да буде после хлора, тј. наместо калијума (N^o 19; елементи нулте групе у то доба још нису били познати). Али по својим особинама индијум није нимало сличан осталим елементима истог вертикалног реда; према томе, ова претпоставка отпада. Ако се узме, да је атомска тежина једнака 76,6 (као што се сматрало у то време), онда индијум долази на место селена (N^o 34). Али, као и у првом случају, индијум нема нимало сличности с другим елементима овог вертикалног реда. Ако се усвоји следећа могућност, да је атомска тежина једнака 114,9, онда индијум долази на место N^o 49, тј. долази у исти вертикални ред с алуминијумом (N^o 31-галијум у то време још није био познат), с којим он има много сличних особина. Према томе, атомска тежина индијума треба да буде 114,9. Ова атомска тежина као и све остале атомске тежине, које је Менделеев извео, биле су касније експериментално потврђене. Захваљујући периодном систему, одређивање атомске тежине новог елемента своди се сада на што је могуће тачније одређивање његовог еквивалента.

Ако упоредимо величине атомских и еквивалентних тежина појединих елемената, види се, да је атомска тежина или једнака еквивалентној тежини или садржи две, три итд. еквивалентне тежине. Број који показује колико се еквивалентних тежина налази у атомској, тј. резултат делења атомске тежине с еквивалентном, зове се **валентност** дотичног елемента. Тако је код водоника атомска тежина једнака еквивалентној; према томе, водоник је **једновалентан** елемент; атомска тежина кисеоника једнака је 16, а еквивалента — 8; према томе, кисеоник је **двовалентан** итд. Елемент, који има две или више различитих еквивалентних тежина (на пример бакар) имаће очигледно **променљиву** валентност.

Физички смисао појма „валентност“ може да се изрази на овај начин. Ако се у атомској тежини неког елемента, на пример, кисеоника налазе две еквивалентне тежине, онда је у једињењима један његов грам-атом везан са два грам-атома неког једновалентног елемента. Друкчије речено, атом кисеоника може да се једини са два атома било каквог једновалентног елемента (на пример водоника). Према томе, *валентношћу је број који показује са колико једновалентних атома може да се једини атом дајног елемента (или са колико се таквих атома он може заменити)*. Валентност се често графички приказује са одговарајућим бројем цртица везаних за симбол елемента. У том смислу се може говорити о јединицама валентности или о валенцама.

Појам валентности елемената дат је 50-х година прошлог века. (Франкленд, 1852 год.). Нарочити значај овог појма у хемији састоји се у томе што

га је А. М. Бутлеров узео за основу теорије структуре хемиских једињења коју је он разрадио 1861 год. и којом се хемија и данас руководи.

§ 6. Хемиске формуле и једначине. Данас је тешко замислити онај хаос у хемиским ознакама који је владао пре признања Авогадрове хипотезе. Пошто није било опште признатих атомских тежина, сваки се хемичар руководио у том питању оним претставама које су њему изгледале најисправније. Ове су се претставе често мењале зависно од резултата појединих експеримената, што је одмах мењало и облик изражавања састава хемиских једињења — хемиске формуле. Чак ни за воду није постајала опште призната ознака. Код формула сложенијих материја долазило је до таквих размимоплажења, да су се сами хемичари тешко међу собом споразумевали.

Све ове тешкоће отпале су после општег признања једних атомских тежина. Хемичари су најзад нашли заједнички језик. Дойста, одређивање најпростије формуле неког једињења није више претстављало тешкоћу: требало је само знати његов процентни састав (који се могао наћи хемиском анализом) и атомске тежине елемената, који су улазили у његов састав.

Пример 1. Једињење угљеника са хлором садржи 7,8% С и 92,2% Cl. Одговарајуће атомске тежине једнаке су 12,0 и 35,5. Размишљамо на следећи начин. Што је већа атомска тежина елемента, утолско ће бити мањи релативан број његових атома у молекулу при датом процентном саставу једињења. Зато су за израчунавање бројева, који карактеришу релативан садржај атома сваког елемента у молекулу једињења (атомских фактора) морају процентни бројеви делити са одговарајућим атомским тежинама. После делења, налазимо за угљеник фактор 0,65, а за хлор 2,60. Ови бројеви већ показују релативан број атома у молекулу. Али су оба фактора дати у разломцима, док у молекулу може да буде само цео број атома. Да бисмо добили целе бројеве, делимо оба фактора са најмањим од њих. Добијени бројеви (атомски индекси) 1 и 4 дају нам непосредно број атома сваког елемента у најједноставнијој формули датог једињења која ће према томе бити CCl_4 .

Згоднo је сва израчунавања бележити на овај начин:

Елементи који улазе у једињење	Процентни састав	Атомска тежина	Атомски фактор	Најпростији атомски индекс
C	7,8	12,0	0,65	1
Cl	92,2	35,5	2,60	4

Пример 2. Наћи најједноставније формуле једињења бакра са кисеоником.

Елементи који улазе у једињење	Процентни састав	Атомска тежина	Атомски фактор	Најпростији атомски индекс
1) Cu	88,8	63,6	1,4	2
O	11,2	16,0	0,7	1
2) Cu	79,9	63,6	1,25	1
O	20,1	16,0	1,25	1

Одговарајуће најједноставније формуле јесу Cu_2O и CuO .

се морамо задовољити најједноставнијим формулама, примајући их условно као тачне.

Ако имамо формулу неког једињења, можемо лако израчунати његов процентни састав. У ту сврху, сабирајући атомске тежине, налазимо молекулску тежину једињења, а затим одређујемо процентни садржај сваког саставног дела по обичним правилима аритметике. У пракси се врло често траже слична израчунавања.

Пример: Наћи процентни састав H_2SO_4 . Молекулска тежина сумпорне киселине једнака је $2 \cdot 1,0 + 32,1 + 4 \cdot 16 = 98,1$. Отуда:

$$\% \text{H} = \frac{2,0 \cdot 100}{98,1} = 2,08; \quad \% \text{S} = \frac{32,1 \cdot 100}{98,1} = 32,70;$$

$$\% \text{O} = \frac{64,0 \cdot 100}{98,1} = 65,26.$$

Изналажење хемиске формуле једињења може се у многим случајевима знатно упростити, ако је позната валентност саставних елемената. Расмотримо најпре једињење које се састоји из атома само два елемента, на пример алуминијума и кисеоника. Алуминијум је тровалентан, кисеоник двовалентан. Из самог појма валентности произилази, да атоми, који улазе у састав хемиских једињења не могу имати слободних валенца. Према томе, целокупан њихов број код атома алуминијума мора бити једнак целокупном броју валенца код атома кисеоника. Најмањи број који је дељив без остатка и са 2 и са 3 (најмањи заједнички садржатељ) јесте 6. Значи, целокупан број валенца како код алуминијума, тако и код кисеоника мора бити једнак 6. Али је сваки атом алуминијума тровалентан, према томе се у молекулу налази два атома алуминијума. На сличан начин може да се изведе закључак да се у молекулу налазе три атома кисеоника. Из тога следује, да је најједноставнија формула једињења алуминијума са кисеоником Al_2O_3 .

Али сва једињења, која би била могућа према валентностима у ствари не постоје. Могућност њиховог стварања у првом реду зависи од хемиских особина елемената, а затим од спољних услова. Према томе састављање формула помоћу валенца има свог смисла само онда, када је према особинама елемената познато, да они могу међу собом градити одговарајућа једињења.

У сложенијим случајевима, када једињење садржи три или више разних елемената, за састављање формуле по валентности неопходно је имати још и неке друге допунске податке. На пример, за утврђивање формуле азотне киселине, која се састоји из Н, О и N, осим петовалентности азота у овом једињењу (валентности водоника и кисеоника једнаке су 1, односно 2) потребни су још неки подаци, јер је без њих задатак неодређен и допушта низ различитих решења. Знајући по хемиским особинама азотне киселине, да се у њој налази само један атом водоника и један атом азота и да они међусобно нису непосредно везани, може се већ доћи до једне потпуно одређене формуле.

Узмимо за основу елемент са највећом валенцом (у датом случају азот) и размишљајмо овако: ако петовалентни атом азота није непосредно везан за водоник, онда он свим својим валенцама мора бити везан за атоме кисеоника. Пошто је овај двовалентан, то се за азот могу у потпуности везати два атома кисеоника, а трећи само једном везом. На тај начин трећи атом кисеоника има једну слободну валенцу, али се у молекулу азотне киселине

Пример 3. Израчунати најједноставнију формулу глицерина.

Елементи који улазе у једињење	Процентни састав	Атомска тежина	Атомски фактор	Најпростији атомски индекс
C	39,14	12,0	3,26	1
H	8,70	1,0	8,70	2,67
O	52,16	16,0	3,26	1

Рачуном се добија, да молекул глицерин садржи 2,67 атома водоника. То је, дабоме, немогуће. Резултат рачуна говори за то, да молекул глицерина садржи не по један атом кисеоника и угљеника, већ по неколико атома, а према томе и одговарајући број атома водоника. Имајући у виду да се однос између атомских индекса не може променити, покушаћемо да их помножимо са 2, 3 4 итд., тако да би атомски индекс водоника постао цео број. Ако помножимо са два, добићемо: 2; 5,34 и 2. Индекс водоника још се увек знатно разликује од целог броја. Ако помножимо са три, добићемо: 3, 8,01 и 3. На тај начин најједноставнија формула глицерина биће $C_3H_8O_3$.

Пример 4. Наћи најједноставнију формулу етана.

Елементи који улазе у једињење	Процентни састав	Атомска тежина	Атомски фактор	Најпростији атомски индекс
C	80,0	12,0	6,67	1
H	20,0	1,0	20,0	3

На тај начин рачун даје формулу CH_3 .

Имајући најједноставније формуле материје, можемо израчунати њихове молекулске тежине (које су једнаке збиру тежина атома, који улазе у састав молекула) и упоредити израчунате бројеве са добивеним из огледа.

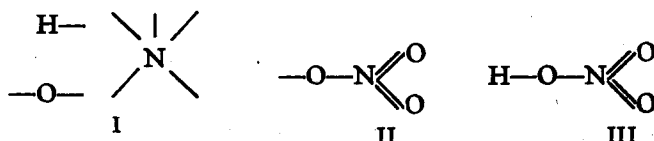
Молекулска тежина	угљен.тетра хлорид	Купро-оксид	Купри-оксид	Глицерин	Етан
Према најједноставнијој формули	153,8	143,2	79,6	92,0	15,0
Према огледу	154	Методe одређивања нису познате		92	30

Као што се види из података датих у табlici одређивање молекулске тежине потврђујемо формуле угљентетрахлорида и глицерина, али се за етан мора узети удвостручена формула — C_2H_6 . Према томе, најједноставније формуле су само онда прави израз атомског састава једињења које се испитује, када су оне потврђене одређивањем његове молекулске тежине. Другим речима, да би се утврдила *права* формула једињења морају се знати не само процентни састави атомске тежине, већ и молекулска тежина одређена огледом.

Ма да је данас познато неколико разних метода одређивања молекулских тежина, постоји ипак цео низ једињења (на пример оба оксида бакра) за које се не може употребити ни једна од њих. У свим тим случајевима ми

налази још један атом водоника. Очигледно је, да ће се он и везати с још незасићеним кисеоником. На тај начин ни код једног атома не остаје ниједна слободна валенца и формула азотне киселине биће HNO_3 .

Већу прегледност у свим оваквим случајевима дају *структурне* формуле, у којима су непосредне везе између атома обележене цртицама (при чему једна цртица одговара јединици валенце сваког атома везаног за њу). Постепене фазе конструкције формуле азотне киселине могу се схематски приказати на овај начин:



Структурне формуле дају много потпунију слику посматраних материја него обичне, јер показују не само број атома сваког елемента у молекулу, већ и начин на који су атоми међу собом везани. У вези с тим само одређивање структурних формула често захтева читав низ испитивања. Многи научници су се бавили и баве таквим испитивањима, што се објашњава великом улогом структурних формула у хемији, нарочито у органској, коју је први истакао А. М. Бутлеров. Релативно просте формуле неорганске хемије обично се не пишу у структурном облику, али га оне често садрже у скривеном облику. На пример, азотна киселина се обележава као HNO_3 (а не као NHO_3 или NO_3H), да би се тиме показао централни положај атома азота у њеном молекулу.

Понекад треба решити и обратни задатак — наћи валенцу елемената из већ познато формуле једињења. Ако је ова дата у структурном облику, онда се из ње непосредно види валенца сваког елемента. Ако је једињење састављено само од два елемента и претстављено обичном формулом, довољно је знати валенцу једног елемента, да би се одредила валенца другог.

Пример. Дата је формула P_2O_5 . Наћи валентност фосфора у овом једињењу. Молекул има 5 атома кисеоника; према томе, кисеоник има свега 10 валенца. Њима морају одговорати 10 валенца фосфора. Али у молекулу има два атома фосфора, што значи да на сваки долази по пет валенца. Према томе је фосфор у ово једињење петовалентан.

За материје, које се састоје од три или више елемената, ствар је сложенија. За одређивање валенце једног од елемената овде је потребно знати валенце свих осталих и осим тога неке друге допунске податке о структури молекула.

Пример. Одредити валенцу сумпора у сумпорној киселини (H_2SO_4). Познато је, да је водоник једновалентан, а кисеоник двовалентан (и да атоми кисеоника нису међу собом везани). Али то још није довољно, јер зависно од начина размишљања ми можемо добити два различита решења задатка: 1) Четири атома кисеоника имају осам валенца, два атома водоника две; свега имамо 10 валенца које морају бити једнаке са валентношћу сумпора, тј сумпор је десетовалентан 2) Четири атома кисеоника имају осам валенца, али две су везане за водоник, према томе за сумпор остају шест и он је шестовалентан. Но, пошто имамо допунски податак, да у сумпорној киселини водоник није непосредно везан за сумпор, онда је могуће само друго решење. Из тога следује да је сумпор у сумпорној киселини шестовалентан.

Појам валентности се може проширити и на целу атомску групу која улази у састав молекула. Тако је у азотној киселини група NO_3 везана с једним атомом водоника и према томе је једновалентна. У сумпорној киселини

група SO_4 везује два атома водоника, тј. она је двовалентна итд. Ако ми замислимо једну такву групу без водоника она ће очигледно имати слободне валенце (у нашим примерима једну односно две) и у вези с тим да би могле самостално постојати. Овакве атомске групе, које имају слободне валенце зову се *радикалима* (радикали киселина, на пример, NO_3 и SO_4 зову се такође киселинским остацима, а једновалентни радикал OH — хидроксил или остатак воде). Појам радикала често знатно упрошћава састављање формула по валенцама, јер у многим хемиским реакцијама радикали прелазе без промене од једног елемента ка другом.

Пример. При реакцији између алуминијума и сумпорне киселине издваја се водоник и ствара алуминијумсулфат, тј. на крају реакције алуминијум је везан за радикал SO_4 . Потребно је написати формулу алуминијумсулфата, знајући да је алуминијум тровалентан, а киселински остатак SO_4 двовалентан. Најмањи заједнички садржалац за два и три јесте 6; према томе у саставу молекула се налазе два атома алуминијума и три киселинска остатка SO_4 , па ће формула бити $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Када је позната формула и валентност радикала који улази у њен састав, може се лако одредити валентност метала и обратно.

Пошто смо научили да састављамо хемиске формуле једињења, можемо прећи на следећи задатак — постављање хемиских једначина. Док нам хемиске формуле допуштају да скраћено претставимо састав једињења, дотле помоћу хемиских једначина, на сличан начин, можемо писати хемиске реакције.

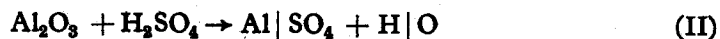
У хемиским једначинама се с леве стране пишу формуле свих полазних материја, с десне стране формуле свих крајњих производа реакције. Испред сваке формуле ставља се коефицијент, који показује, колико молекула дате материје улазе у реакцију или колико се ствара на крају исте (коефицијент се не пише ако је једнак јединици) Као пример наводимо, на који се начин може по фазама процеса саставити једначина реакције између алуминијумоксида и сумпорне киселине.

Да би се саставила хемиска једначина потребно је:

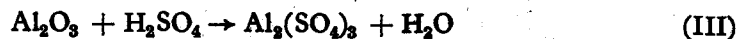
1) Написати с леве стране једначине формуле свих полазних материја и повезати их знаком за сабирање:



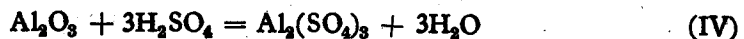
2) Написати претходно (запад не гледајући на валентност) састав материја, које се добијају после реакције и повезати провизорно добивене формуле знацима за сабирање. Састав добивених производа могуће је написати после њихове анализе и посматрања тока реакције или ако се знају хемиске особине једињења која реагују и елемената који улазе у њихов састав:



3) Проверити све провизорно скициране формуле у погледу валентности елемената и радикала који улазе у њихов састав и према томе извршити исправке:



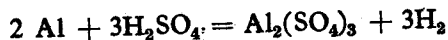
4) Проверити број атома сваког елемента (или број радикала) с обе стране једначине и изједначити их, стављајући испред формула одговарајуће коефицијенте. Како већина хемиских реакција настаје у воденој средини, контролу броја атома водоника и кисеоника треба вршити тек када је извршена контрола осталих елемената:



Разумљиво је да се свака једначина не мора преписивати по четири пута, као што је у горњем примеру урађено искључиво због прегледности. Деоба процеса састављања једначина на поменуте фазе учињена је само због тога, да би се научило мислити одређеним начином који највише чува од грешака при састављању хемиских једначина сложених реакција.

На основу једначине хемиске реакције могу се вршити разна израчунавања у вези са њом. Притом треба имати у виду, да знак сваког хемиског елемента има истовремено два значења: атомски и тежински. С једне стране, на пример, знак О претставља један атом кисеоника. С друге стране — тај исти знак показује тежинску количину, која одговара атомској тежини, тј 16 тежинских јединица кисеоника. При састављању формуле по валентностима оперишемо с првим значењем, за хемиска израчунавања — с другим. У последњем случају није важно које ћемо тежинске јединице употребити (грам, килограм итд.), али изабране јединице морају бити исте за све елементе који улазе у рачун.

Пример 1. Колико сумпорне киселине треба утрошити за реакцију се 100 гр Al и колико се при томе добија алуминијумсулфата и водоника? Једначина реакције је:



Израчунавање се врши на следећи начин:

1) Полазећи од атомских тежина елемената, ми израчунавамо за све атоме и молекуле њихове целокупне тежине које улазе у реакцију (водећи рачуна о коефицијентима):

$$\begin{array}{r} 2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2 \\ 2 \cdot 27,0 \quad 3(2 \cdot 1,0 + 32,1 + 4 \cdot 16,0) \quad 2 \cdot 27,0 + 3(32,1 + 4 \cdot 16,0) \quad 3 \cdot 2,0 \\ 54,0 \quad 294,3 \quad 342,5 \quad 6,0 \end{array}$$

2) Састављамо и решавамо одговарајуће пропорције:

а) Ако 54,0 гр Al реагује са 294,3 гр сумпорне киселине, онда ће 100 гр Al реаговати с x гр киселине:

$$\begin{array}{r} \text{Al} \quad \text{H}_2\text{SO}_4 \\ 54,0 \quad 294,3 \\ 100 \quad - x \end{array} \quad x = \frac{294,3 \cdot 100}{54,0} = 543 \text{ гр}$$

б) За алуминијумсулфат добијамо аналогно:

$$\begin{array}{r} \text{Al} \quad \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \\ 54,0 \quad 342,5 \\ 100 \quad - y \end{array} \quad y = \frac{342,5 \cdot 100}{54,0} = 632 \text{ гр}$$

в) Најзад за водоник:

$$\begin{array}{r} \text{Al} \quad \text{H}_2 \\ 54,2 \quad 6,0 \\ 100 \quad - z \end{array} \quad z = \frac{6,0 \cdot 100}{54,0} = 11 \text{ гр}$$

Пример 2. Треба направити 100 кг меркурихлорида (HgCl_2). Колико треба утрошити металне живе? Пошто нас у овом случају интересује само један елемент — жива, то за израчунавање није потребно знати једначину реакције. Пре свега налазимо молекулску тежину меркурихлорида: 200,6 +

+ 2 · 35,5 = 271,6. Како једном атому живе одговара један молекул HgCl_2 добијамо следећу пропорцију:

$$\begin{array}{l} \text{Hg} \quad \text{HgCl}_2 \\ 200,6 \text{ — } 271,6 \\ x \text{ — } 100 \end{array} \quad x = \frac{200,6 \cdot 100}{271,6} = 73,9 \text{ кг}$$

Наведени примери показују; колико је важно владати хемиским израчунавањима. Без њих није могуће правилно организовати рад фабричких одељења нити вршити контролу производње. Обично практично добивени принос изражава се у процентима теориског тј. максимално могућег према једначини реакције. Величина стварног приноса зависи углавном од карактера самог хемиског процеса као и од примењене технолошке методе, али он исто тако даје могућност контроле квалитета рада.

Претпоставимо, на пример, да се из 20 кг чистог сребра добило 27 кг AgNO_3 . Молекулска тежина овог једињења је $107,9 + 14,0 + 3 \cdot 16,0 = 169,9$ Теориски принос налазимо из пропорције:

$$\begin{array}{l} \text{Ag} \quad \text{AgNO}_3 \\ 107,9 \text{ — } 169,9 \\ 20 \text{ — } x \end{array} \quad x = \frac{169,9 \cdot 20}{107,9} = 31,5 \text{ кг}$$

Практични принос је $(27 \cdot 100) : 31,5 = 85,7\%$ од теориског. Међутим процес добивања сребронитрата није сам по себи везан са иоле знатним губитцима. Из тога следује, да рад није био извршен на задовољавајући начин.

II. ВАЗДУХ. КИСЕОНИК

§ 1. Ваздух. Иако сами то не примећујемо, ми живимо на дну огромног ваздушнoг океана. Смеша гасова која саставља атмосферу потребна је нама више него ма шта друго. Човек може издржати неколико недеља без хране, неколико дана без воде, али не може живети ни неколико минута без ваздуха. У ваздуху се крију огромне, засад скоро неискоришћене резерве енергије: услед неједнаке апсорпције сунчевих зрака у разним областима земљине површине око њих се ствара неравномерно загревање ваздуха и јављају се ветрови помоћу којих би се у СССР могло добити око 20 000 милијарда киловат-часова годишње¹.

Атмосфера је сложеног састава. Њени саставни делови се могу поделити у три главне групе: стални, променљиви и случајни. У прву групу долази кисеоник (око 21% по запремини), азот (око 78%) и такозвани инертни гасови (око 1%). Количина ових саставних делова практично не зависи од тога, са кога је места земљине површине узета проба ваздуха. У другој групи се налази угљен-диоксид (0,02—0,04%) и водена пара (до 4%). Количина случајних саставних делова зависи потпуно од месних услова: у областима, у којима се налазе металуршка постројења ваздух често садржи сумпор-диоксид, на местима, где се распадају органске материје — амонијак итд. Осим побројаних гасова ваздух увек садржи у траговима (тј. незнатне количине) водоника, озона, оксиде азота и метана, као и мање или веће количине прашине^{2,3}.

Цени се да је целокупна маса атмосфере тешка $5 \cdot 10^{15}$ т. Ваздух који се налази над земљом, притискује на њу силом већом од једног килограма на сваки квадратни сантиметар површине. Ова се величина може лако израчунати, знајући да се нормални атмосферски притисак налази у равнотежи са живиним стубом (спец. теж. 13,55) висине 760 мм. Целокупни атмосферски притисак може се разложити на притиске њених појединих гасовитих састојака; у том случају говори се о њиховим парциалним притисцима. На пример, од целокупне величине од 760 мм живиног стуба на део азота

(кога има око 78%) долази $\frac{78 \cdot 760}{100} = 590$ мм. Сав живот на земљи развија

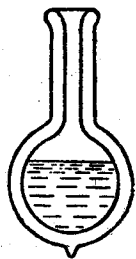
се под условима атмосферског притиска и зато га ми не примећујемо, као што рибе у дубинама океана не примећују много веће притиске, који владају у тим дубинама. Промена средњег атмосферског притиска у зависности и од надморске висине види се из следећих података:

Висина (км).	0	1	2	3	4	5	20	50	100
Притисак (мм)	760	671	593	524	463	405	41,0	0,40	0,007

Сада се зна да се однос између сталних саставних делова атмосфере у висини до 100 км. практично не мења⁴⁻⁶.

Познавајући из огледа тежину једног литра ваздуха под нормалним условима (1,293 *г*) ми можемо лако да израчунамо ону молекулску тежину, коју би имао ваздух, када би био индивидуалан гас. Како грам-молекул сваког гаса заузима под нормалним условима запремину од 22,4 *л*, средња молекулска тежина ваздуха једнака је $22,4 \cdot 1,293 = 29$. Овај број — 29 — треба запамтити, јер се помоћу њега може лако израчунати густина сваког гаса према ваздуху, што нас ослобођа од памћења многих појединих бројева.

Пример. Израчунати густину хлора према ваздуху. Молекулска формула хлора је Cl_2 . Његова молекулска тежина је $35,5 \cdot 2 = 71$. Према Авогадровом закону сваки гас је толико пута тежи (лакши) од ваздуха, колико је његова молекулска тежина већа (мања) од средње молекулске тежине ваздуха. Према томе, густина хлора у односу на ваздух биће $\frac{71}{29} = 2,45$ тј. хлор је скоро 2,5



Сл. 9. Дјуаров суд за чување течног ваздуха

пута тежи од ваздуха. Слична се израчунавања често морају доста често вршити у пракси.

При довољно јаком хлађењу ваздух прелази у течно стање. Течан ваздух се може доста дуго сачувати у судовима са двоструким зидовима између којих је у циљу смањења провођења топлоте евакуисан ваздух (сл. 9).

Течни ваздух који се слободно испарава под обичним условима, има температуру од око -190° . Његов састав је променљив, јер азот лакше испарава од кисеоника. Уколико азот више испарава, утолико се боја течног ваздуха мења од светлоплаве до затвореноплаве (боја течног кисеоника)⁷⁻¹².

Особине многих материја се знатно мењају на изванредно ниским температурама течног ваздуха. На пример, сумпор који под обичним условима има жуту боју, постаје бео. Течности и гасови, као алкохол, угљен-диоксид и т.сл. прелазе при додиру са тачним ваздухом у чврсто стање. Када се удари по оловним плочама које су биле прегходно спуштене у течан ваздух, чује се јасан метални звук, гума постаје толико крта да се од удара разбија у паршпарчад итд.

На температури течног ваздуха хемиске реакције се уопште јако успоравају. Али, захваљујући великој концентрацији кисеоника који се налази у течном ваздуху (*концентрацијом се зове количина материје у јединици запремини или тежини*), сагорљиве материје, када се помешају са течним ваздухом, горе много енергичније, него под обичним условима. На пример, вата навлашена течним ваздухом запаљена букне слично бездимном баруту.

На овој особини течног ваздуха заснована је и његова важна техничка примена за извођење експлозивних радова у рударству, где се искоришћују патрони од неког сагорљивог материјала (на пример, угљени прах) натопљеног течним ваздухом. Овакво експлозивно средство (такозвани *о к с и л и к в и т*) има само нешто мању експлозивну моћ него динамит, али има то преимућство да је јефтинији и безопаснији је при руковању. Још веће дејство имају оксилквити на бази течног кисеоника.

Допуне

1) У старом веку ваздух се сматрао за просту материју. Прво указивање да је ваздух смеша гасова налазимо у радовима кинеских алхемичара (I § 2 доп. 3). Од европљана први је Леонардо да Винчи (крај XV века) изразио слично мишљење. Оно је тек крајем XVIII века било потврђено експериментима и добило опште признање.

2) Количина прашине у атмосфери се врло брзо смањује са висином, као што се види из наведених података:

Висина (км)	0,1	1	2	3	4	5	6
Број честица прашине у 1 cm^3 ..	45000	6000	700	200	100	50	20

3) Ослобађање од прашине је први стадијум добијања такозваног кондициононог ваздуха, који је осим чистоће окарактерисан сталношћу температуре и влажности ваздуха. Кондиционирање ваздуха је важно за неке гране индустрије, као и за галерије слика, музеје итд.

4) Слој атмосфере који се налази непосредно до површине земље окарактерисан је довољно правилном променом температуре — ова се са сваким километром снижава приближно за 6° . Овај слој — тропосфера — простире се на екватору до висине од око 18 км, на половима до 6 км.

5) У вишим слојевима ваздуха — стратосфери — карактер промене температуре је потпуно друкчији. Као што се види из сл. 10 различити по овом питању постојећи подаци доста се добро слажу једни с другима и указују да у стратосфери постоје поједине зоне са разним температурама. Изнад 100 км температура продужује и да се даље повишава, достижући 700° на висини од 180 км.

6) Температура гаса теориски се одређује средњом енергијом кретања његових честица. „Потпуно је очигледно да има довољно разлога да је топлота кретања. А пошто кретања нема без материје, то је неопходно да се узрок топлоте састоји у материји“ писао је М. В. Ломоносов 1745 год. „Откриће да је топлота уствари неко молекулско кретање чини епоху у науци“ (Б н г е л с).

Однос између температуре и средње енергије кретања честица одређен је једначином

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2} kT \quad \text{или} \quad T = \frac{mv^2}{3k}$$

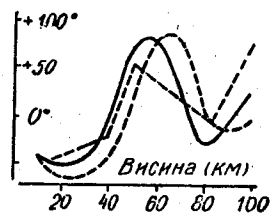
где је T — апсолутна температура; m — средња маса честица; v — њихова средња брзина; k — константна вредност ($1,38 \cdot 10^{-16} \text{ ерг/с}^\circ\text{Келвин}$). Као што се види из дате једначине, температура је управо сразмерана квадрату брзине. Уколико се честица удаљује од земље, њена средња брзина се повећава и за гас у међузвезданом простору достиже вредности које одговарају температурама реда 10000°

Али ово не значи да би термометар који се налази у простору између звезда показивао ову температуру. Напротив он би показао врло ниску температуру скоро -270° . Ствар је у томе да термометар (који практично даје податке које нас интересују) региструје не енергију кретања сваке поједине честице већ целокупну енергију која му се саопштава при удару околних честица. Очигледно је да је у јединици времена ових удараца утолико више, уколико је већи број молекула у јединици запремине.

Сваки кубни сантиметар ваздуха до земљине површине садржи $27 \cdot 10^{18}$ молекула. Вакуум који се обично може постићи („празан простор“) у коме су судари између молекула веома ретки, одговара отприлике притиску од једног милионитог дела атмосфере. При таквом вакууму у сваком кубном сантиметру распоређеног гаса остаје још око 30 хиљада милијарди честица. Чак помоћу најсавршенијих метода савремене технике не може се постићи вакуум при коме би у једном кубном сантиметру гаса остало мање од 100 милиона честица. Међутим кубни сантиметар међузвезданог простора садржи свега неколико честица. Баш због тога је простор међу звездама истовремено и изузетно хладан и изванредно врућ.

7) До XIX века сматрало се, да су гасови такви по самој својој природи и питање њиховог прелазу у течно стање чак се није ни постављало. Тек је 20-тих година XIX века употребом знатног притиска успело да се добију у течном стању хлор, амонијак, угљендиоксид и низ других материја „гасовите природе“. Али остали су још многи други, на пример главни гасови ваздуха — кисеоник и азот који ни поред свег труда нису могли бити преведени у течно стање. На њих је онда било пренесено оно схватање које је раније било опште, и почели су да их сматрају „перманентним“ гасовима. Тек је 1877 год. први пут успело да се добије у течном стању један од ових „перманентних“ гасова — кисеоник. После тога су били добивени у течном стању и сви остали гасови.

8) Узрок неуспеху ранијих покушаја превођења гасова у течно стање лежао је у том да је још била нејасна суштина разлике између гасовитог и течног стања материје.

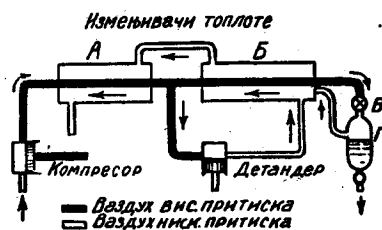


Сл. 10. Промена температуре стратосфере с висином

Ми сада знамо да у оба случаја постоји како узајамно привлачење молекула тако и њихово узајамно одбијање. Течно стање материје окарактерисано је преовлађивањем привлачења, гасовито — преовлађивањем одбијања. Узајамно привлачење молекула практично не зависи од температуре. Међутим, њихово узајамно одбијање, које је везано за међусобно сударање молекула, зависи много од температуре, јер од ње зависи брзина кретања молекула и њихова кинетичка енергија. Очигледно је, да гас може само онда бити преведен у течно стање, када привлачење постаје јаче од одбијања, или се бар изједначи с њим. Температура на којој се одбијање уравниожава са привлачењем окарактерисана је тиме што не постоји разлика између течности и њене паре и зове се *критична температура*. Постајање такве температуре је први установио Д. И. Менделеев (1867 год.).

Критична температура је различита за разне материје и на пример, за хлор она износи $+144^{\circ}$. Према томе, ако се употреби довољан притисак, хлор може прећи у течно стање и без хлађења. За главне гасове ваздуха критичне температуре леже, напротив, веома ниско: за кисеоник на -119° , а за азот на -147° . Зато се ваздух може превести у течно стање само онда ако се претходно охлади испод поменутих температура. Међутим, ранији испитивачи покушавали су узалуд да добију течан ваздух применом само великог притиска, на водећи рачуна о довољном расклађењу ваздуха.

9) Експериментално одређивање критичне температуре врши се на следећи начин, Мала количина течне материје која се испитује затопи се у стаклену цев дебelih зидова.



Сл. 11. Схема апаратуре за добијање течног ваздуха

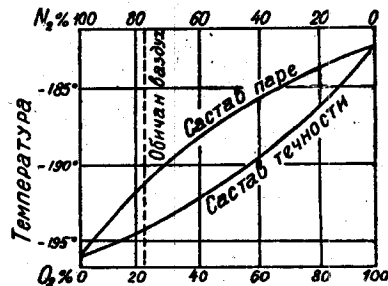
На граници између течности и њене паре ствара се мениск. Цевчица се постепено загрева, у којој се стално повећава притисак и због тога течност не може потпуно испарити; мениск се добро види. Међутим, у близини критичне температуре мениск се све више изравњава и најзад исчезне. Она температура на којој исчезав мениск, (тј. видљива површина границе двеју фаза) зове се критична температура дате материје.

10) Принципијелна схема апаратуре за добијање течног ваздуха приказана је на сл. 11. Ваздух који је претходно очишћен од прашине, влаге и угљен-диоксида сабија се помоћу компресора на 200—250 *атм* (истовремено се хлади водом), прелази у први измењивач топлоте (А) а затим се дели у два дела. Већи део прелази у клипну машину (такозвани детандер) која ради на рачун ширења ваздуха. Ваздух који се знатно охладио у детандеру облива оба измењивача топлоте и пошто је предао своју хладноћу сабијеном ваздуху који му струји у сусрет, одлази из апаратуре. Друга количина сабијеног ваздуха која се још више расхладила у другом измењивачу топлоте (Б) пролази кроз вентил (В) у комору за ширење (Г) после чега одлази из апаратуре заједно са ваздухом из детандера. Убрзо настаје момент када се у комори за ширење достиже температура кондензације ваздуха, а после тога се он непрекидно добија у течном стању.

11) П. Л. Капица је 1938 г. разрадио методу добијања течног ваздуха при ниском притиску — свега 5—6 *атм*. Главна одлика ове методе састоји се у томе да је клипни меха низам компресора и детандера замењен турбинама. Сличне апаратуре могу се употребити за добијање течног ваздуха у малим количинама, али при знатно већој производњи они нису економични.

12) Зависност температуре кључања течног ваздуха од његовог састава приказана је на слици 12 (инертни гасови нису узети у обзир да не би слика било много компликована). Као што се види на слици, састав течности и паре за сваку температуру су различити; у течности релативно преовлађује кисеоник, у пари — азот. На пример, на -190° течност садржи око 60% кисеоника, пара само 30%. Тиме се објашњава чињеница, да уколико се течни ваздух испарава, уколико се он све више обогаћује кисеоником, при чему се његова тачка кључања постепено повишава.

13) Раздвајање течности са блиским температурама кључања обично се врши помоћу фракционе колоне. — Главни задатак такве колоне јесте стварање струје паре (Р) која се креће на горе и струје течности (Т) која тече на доле (сл. 13). Помоћу нарочитих уређаја — „тањира“ обезбеђују се услови што



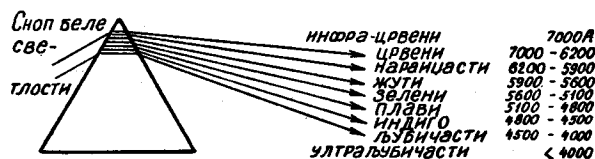
Сл. 12. Температура кључања и састав течног ваздуха

тепшег додира услед чега настаје стална измена молекула. При томе молекули материја са нижом тачком кључања (на пример азот) чешће прелазе у струју паре, а они са вишом тачком кључања (на пример кисеоник) — у струју течности. Колона ради непрекидно и утолико боље раздваја обе материје уколико има више „таџира“.

§ 2. Инертни гасови. Још је 1893 године била скренута пажња на то, да густина азота добивеног из ваздуха није једнака густини азота добивеног хемиским путем при разлагању азотних једињења: литар ваздушног азота је тежио 1,257 *gr*, а литар азота добивеног хемиским путем — 1,251 *gr*. Врло тачна испитивања састава ваздуха која су била извршена ради објашњења ове чудновате појаве показала су да после одвајања целокупног кисеоника и азота добија се још мали остатак (око 1%) који ни с чим не ступа ни у какву хемиску реакцију. Откриће новог гаса, који је добио назив *аргон* (грчки — неактиван), било је на тај начин „тријумф треће децимале“. Показало се да је молекулска тежина аргона једнака 39,9. Пошто је његов молекул једноатоман, то је његова атомска тежина једнака молекулској¹.

Други по реду откривени инертни гас — *хелијум* („сунчани“) био је најпре пронађен на Сунцу, па затим на Земљи. Ово је било могуће захваљујући методи спектралне анализе која је била разређена 50-тих година прошлог века.

Ако узани снап „беле“ сунчеве светлости пропустимо кроз стаклену призму, он ће се разложити на зраке различитих боја дуге (сл. 14). Сваки такав зрак може се окарактерисати одређеном таласном дужином



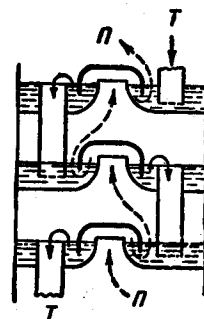
Сл. 14. Разлагање сунчевог зрака кроз призму.

(λ) или бројем осцилација (ν) тј. бројем трептаја у једној секунди. С обе стране од видљивог спектра налазе се невидљиви зраци: инфрацрвени и ултраљубичасти који могу бити констатовани и проучени помоћу различитих физичких метода*.

Ако се у пламен Бунзенове лампе унесе нека натријумова при загревању испарљива со, он ће се обојити жуто, ако се унесу испарљива једињења бакра — зелено итд. Сваки хемиски елемент при довољном загревању испушта зраке одређених карактеристичних таласних дужина.

Одређивање дужина светлосних таласа врши се помоћу спектроскопа. Овај апарат је омогућио да се помоћу спектра сунца одреди његов хемиски састав. Још 1868 год. биле су на тај начин пронађене линије које нису одго-

* Грчка слова λ и ν читају се „ламда“ односно „ни“. Њима изражене величине могу се лако претворити једна у другу, јер су оне везане међу собом простим односом: $\lambda\nu = C$, где је C — брзина светлости ($3 \cdot 10^{11}$ *cm/sec*). Отуда се види, да уколико је λ мање, утолико је ν веће и обратно. За мерење дужине светлосних таласа и осталих врло малих величина служе обично следеће јединице: *микрон* (μ) = 0,001 *mm* = 10^{-4} *cm*; *милимикрон* ($m\mu$) = 10^{-7} *cm*; *ангстрем* (Å) = 0,1 $m\mu$ = 10^{-8} *cm*.



Сл. 13. Схема рада „таџира“ фракционе колоне

варале ниједној од познатих материја. Њих су приписали новом елементу — хелијуму. На земљи је он био први пут (1895 г.) нађен у гасовима који се издвајају при загревању минерала клевеита.

Неколико година после проналаска аргона и хелијума (1998 год.) били су издвојени из ваздуха још три инертна гаса: неон („нови“), криптон („скривени“) и ксенон („страни“). Колико их је тешко било пронаћи види се из тога, да 1 м³ ваздуха садржи поред 9,3 л аргона свега 18 мл неона, 5 мл хелијума, 1 мл криптона и 0,08 мл ксенона.

Последњи инертни гас — радон (који се некад називао још и еманација (Em) или нитон (Nt) био је пронађен тек 1900 год. при проучавању неких минерала. Рачуна се да у атмосфери има око $6 \cdot 10^{-18}\%$ по запремини радона.

Инертни гасови хемиски не реагују ни међу собом нити са каквом другом материјом и тиме се веома разликују од свих осталих елемената. У периодном систему они образују нулту групу. Раздвајање инертних гасова извршено је на основу различитих физичких особина, јер другог начина нема услед њихове хемиске неактивности.

За физичку карактеристику неке материје највећи значај обично има утврђивање оних услова, при којима се врше промене њеног агрегатног стања (гасовитог, течног и чврстог). У чврстом стању свака материја је окарактерисана неким строго правилним распоредом честица; у течностима и гасовима честице се налазе у мање-више хаотичном стању. При поступном загревању чврсте материје енергија осцилаторног кретања честица стално се повећава; услед чега се повећа и њихово узајамно одбијање. Најзад се долази до температуре (*температура топљења*), на којој узајамно привлачење честица већ не може више да задржи молекуле у одређеном распореду; материја се топи.

Али је у течности узајамно привлачење молекула још увек довољно јако, да се честице држе међу собом заједно; само поједини молекули који се најбрже крећу успевају у датом моменту да се откину од површине. При даљем загревању број таквих молекула све се више повећава, тј. повећава се напон паре дотичне материје. Најзад се достиже температура, карактеристична за сваку материју (*температура кључања*), на којој је напон паре једнак спољњем притиску; на тој температури врши се стварање паре не само по површини, већ у целој маси течности и она почиње да „кључа“.

Очигледно је да температура кључања у многоме зависи од спољњег притиска. Напротив температура топљења приметно се не мења при малим променама притиска. За праксу је од велике важности познавање температурних константа које одговарају прелазу разних агрегатних стања једно у друго под нормалним атмосферским притиском (760 мм живиног стуба). Обично се оне дају под називом температуре или „тачке“ кључања и тољења дате материје (подразумева се: под атмосферским притиском). Доња таблица показује њихове бројне вредности за инертне гасове*.

Особине	Елемент	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Редни број		2	10	18	36	54	86
Атомска тежина		4,003	20,183	39,944	83,80	131,3	222
Температура топљења (°C) ...		-272	-249	-189	-157	-111	-71
Температура кључања (°C) ...		-269	-246	-186	-153	-108	-62

* Ове као и остале константе не треба памтити (осим неких нарочито наглашених). Довољно је дати себи рачуна о правцу промене ових величина у групи и о приближној њиховој вредности. Добар хемичар није онај који зна напамет константе многих материја, већ онај који разуме хемију и уме да влада њом.

За хелијум је чврсто стање стабилно само под притиском не мањим од 25 атм.^{2-5} .

Сви инертни гасови су безбојни и једноатомни. Почев од хелијума па идући ка радону њихова растволјивост у води брзо расте. Тако, 100 запремина воде на 0° растварају приближно 1 запремину хелијума, 6 запремина аргона и 60 запремина радона. Органски растварачи (алкохол, бензин итд.) показују сличан ток промене растволјивости, али растварају знатно веће количине инертних гасова него вода.

Инертни гасови имају различиту практичну примену. На пример, изузетно важну улогу за добијање ниских температура има хелијум, јер је течан хелијум најхладнија од свих течности⁶⁻⁸.

Допуне

1) Питање броја атома у молекулу аргона било је решено помоћу кинетичне теорије. Према овој теорији количина топлоте коју је потребно утрошити за загревање грам-молекула гаса за један степен зависи од броја атома у његовом молекулу. При сталној запремини за грам-молекул једноатомног гаса потребно је 3 кал, за двоатомни — 5 кал. Експериментално је утврђено да је за аргон потребно 3 кал, што показује да је његов молекул једноатоман.

2) У доњој таблица упоређене су критичне температуре инертних гасова и притисци који су потребни и довољни за њихово преложење на тим температурама из гасовитог стања у течно — такозвани „критични притисци“.

Елемент	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Критична температура ($^\circ\text{C}$)	-268	-229	-122	-63	+17	104
Критични притисак (атм) ...	2,3	26	48	54	58	62

3) Хелијум је последњи од гасова преведен у течно и чврсто стање. Он је задавао нарочите тешкоће, јер се он (слично водонику) на обичним температурама није хладио код ширења, већ, се напротив, загревао. Тек испод -250° он почиње да се понаша „нормално“. То значи, да се обичан процес ликвидације гаса могао само онда применити на хелијум, када је овај претходно био врло јако расклађен. С друге стране и критична температура хелијума налази се веома ниско. Захваљујући тим чињеницама, позитивни резултати добијени су тек онда, када је била довољно проучена методика руковања техничким водоником и само помоћу његовог испаравања могао се охладити хелијум до потребних температура. Течан хелијум је први пут добијен 1908 год. (Камерлинг—Онес), чврсти — 1904 год. (Кисон).

4) Температуре кључања и топљења хелијума налазе се у непосредној близини могуће границе хлађења материје — *шмјерајуре айсолушне нуле*. Она се налази на -273° (тачније на $-273,16^\circ$) обичне температурне скале.

Према класичној кинетичкој теорији на температури апсолутне нуле престаје свако кретање честица, тј. настаје потпуно мировање. Али, „апсолутно мировање је могуће само тамо, где нема материје“ (Е и г е л с). Данас је утврђено да честице материје имају неку енергију осцилације чак и на апсолутној нули. Ова „нулта енергија“ је утолико већа уколико је мања маса честица и уколико јаче оне дејствују једне на друге. Нулта енергија за многоатомне молекуле може да достигне довољно значајне износе.

Од апсолутно нуле почиње скала апсолутних температура, која се често примењује при различитим научним и техничким испитивањима. *Айсолушна скала* је веома zgodна, јер код ње нема негативних температура. Њен степен је исти као и степен обичне Целзијусове скале. Према томе, нула по Целзијусу једнака је 273° апсолутне скале. Најнижа температура која је практично била постигнута налази се само на $0,002^\circ$ од апсолутне нуле.

5) Као основне тачке температурне скале узете су температуре које одговарају следећим процесима (под нормалним притиском):

Кључање кисеоника ...	$-182,970^\circ$	Кључање сумпора	$444,600^\circ$
Топљење леда	$0,000^\circ$	Очвршћавање сребра .	$960,8^\circ$
Кључање воде	$100,000^\circ$	Очвршћавање злата ...	$1063,0^\circ$

Као допунске тачке се врло често узимају температуре кључања чврсте угљене киселине ($-78,51^\circ$), очвршћавања живе ($-38,87^\circ$) и очвршћавања антимова ($630,5^\circ$).

За приближну карактеристику високих температура понекад се искоришћује боја усијања загрејаних материја (чврстог или течног). Обично се разликују области црвеног ($500-1000^{\circ}$), жутог ($1000-1300^{\circ}$) или белог ($1300-1500^{\circ}$) усијања.

6) Хелијум (обично са додатком 15% водоника) употребљава се за пуњење дирижабла. Његова носивост одређује се разликом тежина оних запремина гасова и ваздуха, које одговарају запремини дирижабла. Знајући молекулске тежине гасова и примењујући Авогадров закон, налазимо, да однос носивости дирижабла напуњеног хелијумом према носивости дирижабла напуњеног водоником износи $(29-4) : (29-2) = 0,93$. На тај начин носивост дирижабла напуњеног хелијумом једнака је 93% од носивости када је он напуњен са водоником. Али се тај мањак потпуно надокнађује тиме што је отстранена опасност од пожара.

Да би се дирижабл средње величине напунио потребно је око 200 хиљада m^3 хелијума. Добијање таквих количина хелијума постало је могуће тек после открића извора природних гасова који садрже хелијума.

7) Вештачки ваздух, у чијем је саставу азот замењен хелијумом, био је први пут употребљен за осигурање бољег дисања гњурца. Како се са повећањем притиска растворљивост гасова знатно повећава крв гњурца који се спушта у воду, а снабдевен је обичним ваздухом, раствара знатно веће количине азота него под обичним условима. При излазу на површину, када притисак опада, растворени азот почиње да се издваја и његови мехурићи могу делимично да запуше ситне крвне судове, тим самим сметају нормалном крвотоку и изазивају наступе „ксенонске болести“. Ако се азот замени хелијумом, све ове нездраве појаве јако се смањују због много мање растворљивости хелијума, што нарочито игра важну улогу код повећаних притисака. Гњурци који раде у атмосфери „хелијумовог“ ваздуха могу да се спуштају на велике дубине (више од 100 м) као и да остају знатно дуже време испод воде.

Пошто је густина „хелијумовог“ ваздуха приближно три пута мања него густина обичног ваздуха, то се у њему много лакше дише. У томе је велики медицински значај тог ваздуха код лечења астме, гушења итд, када чак краткотрајно олакшање дисања болесника може овоме да спасе живот.

8) Неон и аргон се углавном употребљавају у електротехничкој индустрији. При пролазу електричне струје кроз стаклене цеви, напуњене овим гасовима, јавља се јака црвена (неон) и плава (аргон) светлост, што се много употребљава за светлосне рекламе. Моћне неонове електричне лампе нарочито су погодне за светлонице на мору и за друге сигналне инсталације, јер магла врло мало апсорбује њихову црвену светлост.

Аргон (често у смеси с азотом) употребљава се и за пуњење обичних електричних сијалица. За ову сврху, због своје знатно мање проводљивости топлоте, још су бољи криптон и ксенон. Утврђено је да, ако се сијалице, напуне тим гасовима, оне дају код истог утрошка енергије више светлости, боље издржавају оптерећење и много дуже трају унето обичне сијалице.

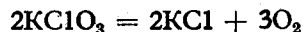
§ 3. Кисеоник. Пронађен тек 1774 г. кисеоник је најраспрострањенији елемент земљине коре. У атмосфери се налази око 23 тежинска процента кисеоника, у саставу воде — око 89%, у човечјем организму — око 65%, у песку се налази 53% кисеоника, у глини — 56% итд. Ако израчунамо количину кисеоника у ваздуху (атмосфери), води (хидросфери) и оном делу чврсте земљине коре (литосфери) који је приступачан нашем испитивању, видећемо да на кисеоник долази око 50% од целокупне њихове тежине. Кисеоник у слободном стању налази се скоро искључиво у атмосфери при чему се његова количина цени на 10^{15} *и*. Поред све своје величине овај број износи само 0.0001 део од целокупне количине кисеоника у земљиној кори.

Проучавање хемиских промена земљине коре је предмет *геохемије*, чији је развој везан за имена В. И. Вернадског (1863—1945) и А. Е. Ферсмана (1883—1945). Са гледишта геохемије значај неког елемента за хемиске реакције које се одигравају у земљиној кори одређује се релативним бројем атома. Према томе правилније је вршити упоређење распрострањености појединих елемената не у тежинским, већ у атомским процентима. Ти проценти израчунавају се (I § 6) делењем тежинске количине с одговарајућим атомским тежинама и сваки на тај начин добивени атомски фактор изражава се у процентима од њиховог општег збира, који се узима да је јед-

нак 100. За кисеоник сличан рачун даје борј 54,9. На тај начин на део кисеоника долази више од половине свих атома, који сачињавају земљину кору.

Течан ваздух је главни извор индустриског добијања кисеоника. Одатле добивен кисеоник компримује се под притиском од 150 *atm* у челичне боце. Обично он садржи само незнатне примесе азота и тешких инертних гасова. За добијање нарочито чистог кисеоника служимо се методом разлагања воде електричном струјом.

Добијање кисеоника у лабораторији заснива се на разлагању кисеоником богатих, али релативно непостојаних материја. Обично за то служи калијум-хлорат („Бертолева со“), који се при загревању распада на калијум-хлорид и кисеоник:



Ова реакција је занимљива у том погледу, што се она знатно убрзава и тече на нижим температурама, ако се у KClO_3 претходно дода мало манган-диоксида MnO_2 , чија количина на крају реакције остаје непромењена. Материје, које слично манган-диоксиду мењају брзину реакције, али саме остају хемиски непромењене, зову се катализаторима. Каталичка активност материје је специфична, тј. нека, која је добар катализатор за једну реакцију, често се покаже као потпуно неактивна у другој. Поред тога за једну исту реакцију може се наћи читав низ катализатора. Тако, за разлагање KClO_3 поред MnO_2 може се употребити оксид гвожђа (Fe_2O_3), оксид хрома (Cr_2O_3) итд.¹⁻⁵

Гасовит кисеоник је безбојан. У течном и чврстом стању има светлоплаву боју и бива приметно привучен од магнета. Температура топљења кисеоника -219° , температура кључања -183° . Сто запремина воде на 0° растварају око пет запремина кисеоника, на 20° — око три. Његова растворљивост у води има огроман значај за одржавање живота, јер процес дисања који служи као извор енергије за живе организме врши се уз учешће раствореног кисеоника.

Хемиска суштина дисања састоји се у сједињавању угљеника и водоника органских материја са кисеоником ваздуха. С хемиског гледишта процес је исти како код животиња тако и код биљака. Али код биљака паралелно тече и процес исхране: под утицајем сунчеве светлости организам биљке синтетизује потребне му органске материје из угљен-диоксида и воде при чему се ослобођен кисеоник враћа у атмосферу. Целокупна његова количина, коју биљке издвајају у процесу исхране, приближно је двадесет пута већа од оне количине коју оне троше за своје дисање.

У хемиском погледу процеси дисања живих организама врло су слични различитим процесима оксидације који се дешавају свуда у природи. У ужем смислу речи, под оксидацијом се подразумева сједињавање материје са кисеоником. Како је овај један од најактивнијих хемиских елемената, он више или мање енергично реагује скоро са свима осталим елементима. Ако оксидација тече издвајањем велике количине топлоте и светлости, она се обично зове *горене*. Процеси оксидације који теку лагано зависно од карактера материје које се оксидишу зову се — *рђање* (за метале), *распадање* (за органске остатке) или најчешће просто оксидација.

Сви оксидациони процеси теку много енергичније у чистом кисеонику него у ваздуху. На пример, дрвце које тиња на ваздуху распламти се у кисеонику и сагорева јаким пламеном. Осим кисеоника, од свих безбојних гасова исти ефекат даје азот-субоксид, који се скоро никад не среће у пракси. Према

томе проба са ужареним дрвцетом служи често као доказ да је гас који се испитује баш кисеоник.

Најобичнија примена кисеоника је добијање високих температура потребних за топљење платине, кварца итд. Ове температуре постижу се сагоревањем различитих сагорљивих гасова (водоника, светлијег гаса итд.) у смеси не с ваздухом, већ са чистим кисеоником. Нарочито велику примену има употреба смеси кисеоника и ацетилена (температура пламена је око 3000°) за заваривање и сечење метала. Удисање чистог кисеоника примењује се у медицини при неким тровањима. Врло је важна практична примена кисеоника (или ваздуха обогаченог са кисеоником) за повећање интензитета низа најважнијих технолошких процеса металуршке и хемиске индустрије.

Услед разноврсних процеса оксидације (углавном дисања и распадања) кисеоник стално прелази из слободног у везано стање. Ипак количина слободног кисеоника остаје практично иста, јер се његов мањак у атмосфери надокнађује захваљујући животној активности биљака.

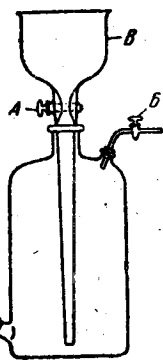
У садашњем геолошком периоду кружење кисеоника је везано углавном за два елемента — угљеник и водоник. У стварању земљине коре улога кисеоника је била много разноврснија, пошто је он због његовог количинског преовлађивања и велике хемиске активности био онај елемент, у односу према коме се определила сва даља историја осталих елемената.

Допуне

1) Ако се жели добити лагана и равномерна струја кисеоника, онда се KClO_3 даје уместо MnO_2 истуђана кухињска со. Али се у том случају мора јаче загревати. Код прецизних радова не сме се заборавити, да кисеоник, који се добија разлагањем KClO_3 , често садржи трагове хлора.

2) Кисеоник се у лабораторији може добити и низом других метода од којих су најзгодније следеће: а) слабо загревање HgO или KMnO_4 ; б) загревање концентрованог раствора хлорног креча у присуству кобалтових соли, приближно до 80° ; в) дејство воде на натријум-супероксид у присуству кобалтових соли; г) дејство разблажене азотне киселине на смешу једнаких тежинских делова BaO_2 и PbO_2 ; д) дејство једносмислене електричне струје на воду која садржи H_2SO_4 или NaOH (истовремено се добија и водоник).

3) За добијање кисеоника при теренским радовима згодно је послужити се смешом од 100 тежинских делова KClO_3 са 13 тежинских делова MnO_2 и малом количином угљене прашине. Ова смеша — т.зв. оксигенит — при паљењу почиње да издваја кисеоник. Ако је потребно да се отстрани CO_2 издвојени гас се пропушта кроз суд са влажним гашеним кречом.



Сл. 15. Гасометар

4) За чување кисеоника као и других гасова који се растварају у води у незнатним количинама и који не ступају с њом у хемиску реакцију, обично се употребљавају гасометри (сл. 15). Њима се рукује на следећи начин. Претходно се отворе славине А и Б и суд се кроз левак В напуни водом до врха. Затим се обе славине затворе, извади се запуњач из отвора Г и у гасометар се уведе цев кроз коју се пушта гас. Уколико се суд пуни гасом, уколико вода истиче из отвора. Када се суд (или жељени део) напуни гасом, отвор Г се добро затвори, у левак В се сипа вода и отвара се славина А. На тај начин гасометар је припремљен за рад: довољно је отворити славину В да би струја гаса почела да истиче кроз овај отвор; струја гаса може да се регулише истом славином.

5) Велике количине кисеоника се обично чувају и транспортују у течном стању. За ту сврху служе нарочито „тенкови“ запремине од неколико десетина килограма до неколико десетина тона. Тенк за чување кисеоника је реципијент израђен од жутог месинга (обично у облику лопте) који виси на ланцима у омтачу од гвозденог лима. Простор између лопте и омтача напуњен је материјом која лоше спроводи топлоту (шљака и др.). Тенк у исправном стању не губи више од 4 кг на 1 тону кисеоника у току од једног сата (испаривање кроз отвор на горњем делу). Слични тенкови служе и за чување и транспортовање већих количина течног ваздуха.

§ 4. Озон. Године 1840 добивена је гасовита материја која се састојала од троатомних молекула O_3 и која се знатно разликовала по особинама од обичног кисеоника (O_2). Нови гас који је имао карактеристичан мирис добио је назив озон (грчки „миришљави“).

Слично обичном кисеонику озон је хемиски елемент. Ако неки елемент може да постоји у неколико различитих облика, онда се ови зову алотропске модификације датог елемента. Према томе, озон је алотропска модификација кисеоника.

Гасовити озон је светлоплаве боје, у течном стању постаје тамноплав, у чврстом — скоро црн. Температура топљења озона је -250° , температура кључања -111° . У сва три агрегатна стања озон је у стању да при удару експлодира. Његова растворљивост у води је много већа од растворљивости кисеоника.

На земљиној површини озон се углавном ствара при електричном пражњењу за време олује и при оксидацији неких органских материја. У вези с тим незнатне количине озона обично постоје у ваздуху борових шума, где се оксидише смола од дрвета затим на морској обали, где се оксидишу алге избачене на обалу. Мале количине озона у ваздуху благотворно утичу на људско здравље, нарочито код обољења органа за дисање.

Озон се најчешће добија дејством тамног електричног пражњења (пражњење без варница) на гасовити кисеоник. За његово добивање у лабораторијама употребљава се апарат — озонатор — који је схематски приказан сл. 16 (крајеви жица су везани за половине индуктора високог напона). Тамно електрично пражњење врши се у простору између зидова унутрашњег и спољњег стакленог суда. Кисеоник, који излази из озонатора садржи неколико процената озона. Његово стварање је праћено смањењем запремине, јер према реакцији $3O_2 = 2O_3$ од 3 запремине кисеоника добијају се 2 запремине озона¹⁻³.



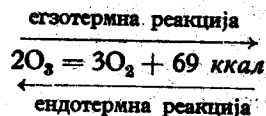
Сл. 16. Најпростији озонатор

Озон релативно лако спонтано прелази у кисеоник, при чему је тај прелаз праћен знатним издвајањем енергије. Према томе, стварање озона везано је с апсорпцијом исте количине енергије. Овај закључак непосредно произилази из општег принципа термохемије, према коме при стварању неког једињења апсорбује се (издваја се) тачно исто толика количина енергије, колика се издваја (апсорбује) при његовом разлагању на полазне производе.

Сам овај принцип је у суштини само специјалан случај општијег закона природе, закона о одржању и претварању енергије: енергија се не може ни из чега створити, нити уништити без трага, али њени поједини облици могу прелазити једни у друге у строго одређеним еквивалентним односима.

Горе поменута термохемија постала је самостална грана хемиске науке. Она проучава енергетске промене настале при хемиским претварањима. Зависно од карактера процеса и услова под којима он постаје, енергија може да се издваја и апсорбује у различитим облицима. Али с обзиром на еквивалентност појединих облика енергије сви они могу се изразити у топлотним јединицама.

Оне реакције, код којих се ослобађа топлота зову се *егзоермне* реакције, а оне код којих се апсорбује топлота — *ендоермне*. Издвојена или апсорбована количина енергије може да се унесе у једначину реакције, при чему се она увек односи на онај број грам-молекула (или грам-атома) материје, који улази у једначину. Тако, код реакције стварања озона биће:



Из једначине се види, да се при разлагању (стварању) два грам-молекула озона (96 гр) издвајају (апсорбују) 69 ккал.

Сама једињења која се стварају с ослобађањем енергије, зову се *егзоермна*, а она, која се стварају с апсорпцијом енергије — *ендоермна*. Слично озону, ендотермна једињења имају увек тежњу ка разлагању, и то утолико већу, уколико су више ендотермна. Сва су она, према томе, више-мање непостојана. Ипак, по правилу, она се сва могу чувати доста дуго, јер под обичним условима разлагање бива у већини случајева врло споро. Исто се односи и на сам озон, нарочито ако се налази у смеси са кисеоником. У исто време чист озон је изванредно експлозиван, и зато је рад с њим веома опасан.

Озон лако даје један атом кисеоника и због тога је врло јако оксидационо средство. Тако озон претвара у оксиде скоро све метале (осим Au, Pt и Ir), сулфите оксидише у сулфате, амонијак преводи у азотасту и азотну киселину итд. Гума се под дејством озона необично брзо разара, а многе друге органске материје (на пример, алкохол) при додиру с њим запале се. Ова изузетно велика оксидациона активност озона и јесте његова најкарактеристичнија хемиска особина.⁵⁻⁷

Допуне

1) Просечна количина озона у ваздуху близу Земљине површине је веома мала и цени се на 0,000001 запреминских %. Целокупна његова количина у атмосфери одговарала би слоју гаса око земље приближно 3 мм дебљине (под нормалним притиском). Главна маса озона налази се у високим слојевима ваздуха (10—30 км), где се он ствара из кисеоника на рачун енергије ултраљубичастих зракова сунца, таласне дужине до 1850 Å. Дејством дужих таласа (2000—3200 Å са максимумом дејства при 2550 Å) настаје, обратно, распадање озона. На тај начин, у атмосфери постоји покретна равнотежа између процеса стварања и распадања озона, на чије се одржавање троши око 5% целокупне сунчеве енергије усмерене према Земљи. Апсорпција краткоталасног зрачења сунца од стране озона има врло велики биолошки значај: ако би ови „тврди“ зраци слободно стигли до Земљине површине, они би брзо уништили сав живот на њој. Озон има максимум апсорпције и у инфрацрвеном делу (око 10 μ) који одговара топлотном зрачењу Земље.

2) Већи или мањи проценат озона налази се у кисеонику који се ствара при разлагању разних пероксидних једињења. Мање количине озона могу се добити при слабом загревању (у епрувети) амонијум-персулфата са концентрованој азотној киселином или дејством концентроване H₂SO₄ на ВаО₂. Са добрим приносом — више од 20 тежинских % — озон се добија у већим количинама електролизом концентрованих (40 тежинских %) водених раствора хлорне киселине на ниским температурама (испод —50°) и под смањеним притиском (0,1 атм).

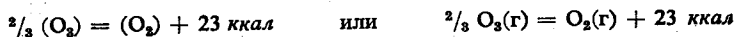
Под нормалним притиском озона 100 запремина воде растварају на обичној температури око 45 запремина овог гаса. Угљен-тетрахлорид је још бољи растварач за озон, јер једна његова запремина под истим условима раствара три запремине озона. Овај раствор има лепу плаву боју.

3) Дуже бављење у атмосфери чија концентрација озона износи приближно 1 : 1000000, изазива нервозу, осећај замора и главобољу. При већим концентрацијама поред ових симптома настаје повраћање, крвавање из носа као и запаљење очију. Код хроничних тровања озном може се постепено развити масна дегенерација срчаних мишића.

4) „Питање количине топлоте која се издваја или апсорбује при хемиским реакцијама веома је компликовано, јер заједно с хемиским процесом дешавају се и физичке појаве које исто тако могу да утичу на термички део процеса“ писао је Д. И. Менделјејев 1875 год. Тако, например, на целокупно издвајање или апсорпцију енергије при некој хемиској реакцији знатно утиче прелаз материје из једног агрегатног стања у друго, јер су сви слични прелази везани са издвајањем или апсорпцијом енергије.

У термохемији агрегатна стања полазних материја и добивених производа означавају се на следећи начин: формуле под условима реакције чврстих материја бележе се у угластим заградама, течних — у великим (или уопште без икакве заграде) а гасовитих — у малим заградама. Други начин обележавања агрегатних стања који се често употребљава јесте стављање почетних слова њихових назива — (г), (т) и (ч) — у виду индекса слично као код формула.

Термохемијске једначине се обично срачунавају на један грам-молекул добивене материје. У вези с тим реакција распадања озона може се термохемијски написати на следећи начин:



Ако нису дате ознаке за агрегатна стања материја које улазе у једначину, онда се подразумева да се оне налазе у оном облику који им одговара под условима тока реакције, а ако ови услови нису означени онда под обичним условима (собна температура, атмосферски притисак).

5) Практична примена озона заснована је на његовом јаком оксидационом дејству које се искоришћава у индустрији и при кондиционирању ваздуха. Показала се такође могућност искоришћавања озонизованог ваздуха за вентилацију рудника.

6) Озон се може квалитативно доказати (у отсуству водоник-супероксида) помоћу црвене лакмусове хартије натопљене раствором КЈ. Дејством озона према једначини $2\text{KJ} + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{KOH} + \text{J}_2 + \text{O}_2$ ствара се КОН (од чега хартија поплави) и J_2 који се може доказати помоћу скроба.

За доказивање озона у меши с парама водоник-супероксида може се употребити хартија натопљена раствором MnCl_2 . Ова хартија у присуству озона помрчи, док водоник-супероксид на њу не делује.

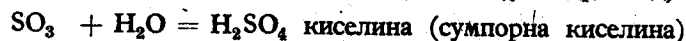
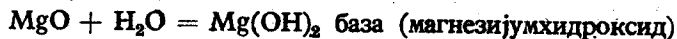
7) Квантитативно одређивање озона врши се обично на тај начин, што се одређена запремина гаса пропусти кроз раствор КЈ који садржи боракса (ради стварања слабо алкалне средине). При тим условима озон се потпуно веже по реакцији: $\text{KJ} + \text{O}_3 = \text{KJO}_3$. Одредивши количину створеног калијум-јодата, може се лако израчунати количина озона.

§ 5. Главне групе једињења. Подела хемиских елемената на две групе: на *метале* и *неметале* (раније металоида) била је наговештена већ крајем XVIII века. Разлика између њих пада у очи пре свега, када се посматрају њихове физичке особине; металан сјај, ковност и тегљивост јесу обично карактеристични за метале, док неметали немају тих особина. Али ипак сви ови спољни знаци нису били главни критеријум при одређивању да ли елемент припада једној или другој групи, већ је то био хемиски карактер производа, који су се добијали као резултат реакције између датог елемента и кисеоника и воде.

При сједињавању елемента са кисеоником у количинама које одговарају валентности добија се *оксид* датог елемента. Поједини оксиди имају разне називе. Ако елемент гради с кисеоником само једно једињење, онда се оно зове просто оксид. Тако Li_2O , MgO , Al_2O_3 јесу оксиди литијума, односно магнезијума, односно алуминијума. Ако су за неки елемент позната два разна оксида, онда се оксид, који садржи релативно мању количину кисеоника, означава каткад додатком вокала „о“ латинском корену назива елемента, а оксид, који садржи већу количину кисеоника, означава се додатком вокала „и“. На пример, Cu_2O — купро-оксид, CuO — купри-оксид FeO — фери-оксид, Fe_2O_3 — феро-оксид итд. Оксиди у којима на један атом елемента долазе два или три атома кисеоника често се називају *диоксид* или *триоксид*. На пример NO_2 — азот-диоксид, CrO_3 — хром-триоксид итд. Ако, најзад, елемент гради већи број оксида, онда се остали називају обично *анхидриди* оних киселина, које постају када вода

дејствује на њих. Као пример може послужити азот који гради пет оксида: N_2O азот-субоксид, NO азот-моноксид, N_2O_3 азот-триоксид или анхидрид азотасте киселине, NO_2 азот-диоксид и N_2O_5 азот-пентоксид или анхидрид азотне киселине. Постоје и отступања од ове номенклатуре. На пример, једињења састава E_2O_3 називају се каткад „сескви-оксидима“; у оним случајевима, када елемент гради два оксида EO и EO_2 (где је E — општа ознака елемента) први се обично зове моноксид, а други — диоксид. На пример: CO — угљен-моноксид, CO_2 — угљен-диоксид.*

Дејством воде на оксиде настају хидроксиди одговарајућих елемената. При томе метални оксиди дају базе, а неметални — киселине. Сам процес састоји се у сједињавању воде са датим оксидом:



По правилу, имена база добијају се на тај начин, што се имену елемента додаје реч хидроксид (сједињавање са водом). На пример: $Mg(OH)_2$ — магнезијумхидроксид, $CuOH$ — купрохидроксид, $Cu(OH)_2$ — куприхидроксид итд. Осим ових имена постоје за неке базе и чисто емпиријска имена. Тако, на пример, натријум-хидроксид се често зове љута сода (камена сода). Већина база је скоро нерастворна у води. Оне које се добро растварају (углавном $NaOH$, KOH), зову се обично *алкалијама*.

У састав молекула сваке базе улази метал и изванредан број радикала OH , зависно од валентности метала. Знајући, да је хидроксил једновалентан, лако је из формуле базе наћи валентност метала, и, обратно, према валентности метала написати формулу базе. Број у молекулу постојећих хидроксила показује *валентност* базе. Тако је $NaOH$ — једновалентна база, $Mg(OH)_2$ — двовалентна итд. (или једнохидроксилна, двохидроксилна итд).

Имена киселина изводе се од имена оних елемената који их граде. На пример: H_2CrO_4 — хромна киселина, H_3BO_3 — борна киселина итд. Ако елемент гради две киселине, њихова се имена разликују по наставцима: оне киселине које садрже више кисеоника имају наставак *на* или *ова*, киселине са мањом количином кисеоника имају наставак *аста*. На пример: HNO_3 — азотна, HNO_2 — азотаста, H_2SO_4 — сумпорна, H_2SO_3 — сумпораста, H_3AsO_4 — арсенова, H_3AsO_3 — арсенаста киселина итд. Мада већина киселина има у свом саставу кисеоника (отуд и сам назив тог елемента), ипак постоје и такве киселине које га не садрже. Имена тих бескисеоничних киселина добијају се на тај начин што се имену елемента додаје завршетак *водонична*; на пример HCl — хлороводонична киселина (сона), H_2S — сумпорводонична киселина итд.

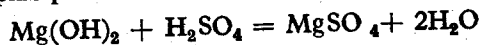
Као што се види, молекули свих киселина имају у свом саставу водоник и киселински остатак. Валентност овог радикала може се у већини случајева одредити непосредно према броју атома водоника у

* Поменута номенклатура оксида створена је без система и има много недостатака. Уопште, рационална номенклатура била би само таква номенклатура неорганских једињења, која би произилазила из њиховог састава, јер би само у том случају сваком једињењу одговарало потпуно одређено име. За оксиде била би рационална следећа номенклатура:

E_2O субоксид	EO оксид	E_2O_3 дистриоксид	EO_2 диоксид
E_2O_5 дипентоксид	EO_3 триоксид	E_2O_7 дихепттоксид	EO_4 тетроксид

киселини. Валентност самог неметала, који гради киселину у бескисеоничним киселинама види се обично директно из формуле; код кисеоничних киселина валентност се може наћи, ако се има на уму да је водоник у њима скоро увек везан за кисеоник. Број атома водоника, који се могу замењивати металом, одређује *базнось* киселине. Тако је азотна киселина једнобазна, сумпорна — двобазна итд.

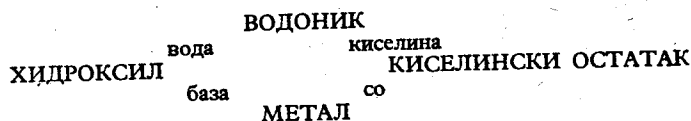
Узајамним дејством база и киселина (*реакција неутралисања*) добија се со и вода, на пример:



Према томе, молекул соли садржи у свом саставу метал и киселински остатак. Знајући њихову валентност, може се лако саставити формула соли, а ако је позната формула и валентност једног њеног саставног дела, лако је одредити валентност другог.

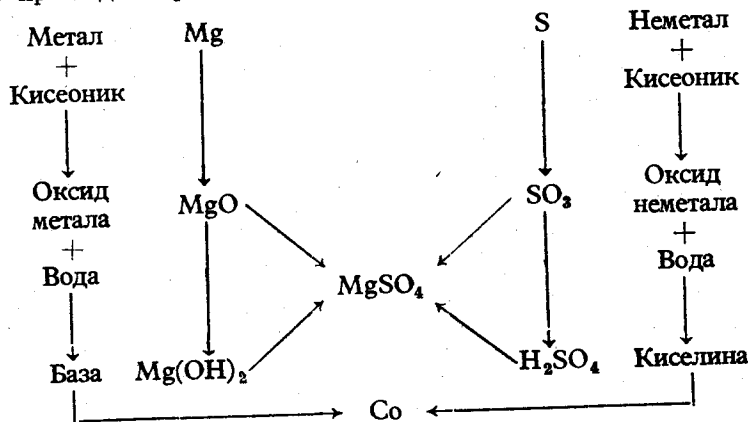
Имена соли се добијају од латинских имена елемента, на пример, KNO_3 — калијумнитрат, CaSO_4 — калцијумсулфат, NaCl — натријумхлорид, FeS — сулфид гвожђа итд.

Однос између састава соли, киселина, база и воде може се згодно изразити овом схемом:



У оним случајевима, када за неутралисање базе није узето довољно киселине, један део њених хидроксила остаје незамењен киселинским остацима. При томе добивене соли, које имају у свом саставу базни остатак, зову се *базне соли*. На пример: $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$ — базни алуминијум-сулфат, $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ — базни бизмут-нитрат итд. Обратно, када нема довољно базе, могу се створити *киселе соли*, које имају у свом саставу водоник незамењен металом. На пример: NaHSO_4 — кисели натријум-сулфат, KH_2PO_4 — кисели калијум-фосфат итд. Очигледно је да базне соли могу постојати само код поливалентних (полихидроксилих) база, а киселе — само код полнбазних киселина.

Све горе изложено по питању производа оксидације метала и неметала може се прегледно претставити следећом схемом:



Ова је схема била разрађена још крајем XVIII — почетком XIX века. Она је разјаснила односе између различитих група једињења и тиме је оди-

грала велику позитивну улогу у развоју хемиских претстава. Али је она до-
некле и успорила овај развој, јер се сматрала универзалном и обавезном за
све случајеве. Овај се штетан утицај најјаче испољио приликом дискусије
о хемиској природи хлора: овај дуго време није признаван за самосталан
елемент и сматран је оксидом неког хипотетичног елемента „муријума“. Ово
је учињено само због тога што се друкчије нису могле објаснити киселе осо-
бине соне киселине, јер је сходно схеми свака киселина морала по-
стати сједињавањем оксида неметала с водом.

Мада се горе наведена схема може сматрати као тачна, данас је треба
посматрати само као израз граничних случајева узајамног дејства
елемената са кисеоником и водом. Захваљујући развоју науке о структури
атома и молекула, по питању металних и неметалних особина елемената, већ
је сад могуће дубље и општије приступање овом проблему.

§ 6. Чиста материја. Практично веома важно питање, које се поставља
при разним хемиским радовима, јесте питање чистоће материја. Одре-
ђујући, на пример, путем анализе састав неког једињења које садржи много
нечистоћа, могу се добити такви резултати који би водили погрешној фор-
мули. На тај начин може се лако десити, да се дође до потпуно погрешних
закључака и при проучавању карактера тока хемиских реакција тј. може да
се добије погрешна претстава о особинама елемената који у њима учествују.
Већ из наведених примера види се да материје које се употребљавају код
хемиских операција, морају бити довољно чисте.

Контрола чистоће материје може бити, уопште говорећи, извршена на
два начина: полазећи од њеног састава или од њених особина.
У пракси се употребљавају оба начина упоредно, јер се њихови резултати
међу собом увек добро допуњују.

Принципијелно најпростија (но која се не може увек лако извести)
метода контроле чистоће материје, полазећи од њеног састава, јесте кванти-
тативна анализа: ако се нађени процентни садржај појединих елемената доста
добро слаже са израчунатим на основу молекулске формуле, онда то указује
обично да испитана материја нема знатних количина примеса. Али
пошто је свака анализа неизбежно скопчана с извесним грешкама, то чак и
њени најповољнији резултати још увек не дају могућност да се говори о
потпуном отсуству нечистоћа. Карактер ових нечистоћа може се у већини
случајева предвидети полазећи од природе дотичног једињења и начина
његовог добијања. Отсуство или присуство (а исто тако и количина) таквих
одређених примеса може се установити путем специјалних проба.
У томе се и састоји друга практично најчешће употребљавана метода кон-
троле чистоће материје полазећи од њеног састава.

У основи контроле чистоће материја према њиховим особинама лежи
закон константности особина: особине чисте материје не за-
висе од њеног порекла, нити од претходне обраде
(Пруст, 1806 г.). Овај је закон довољно тачан само за гасове и течности;
код чврстих материја примењује се извесна промена особина у вези са прет-
ходном обрадом. Због тога, када се овај закон примењује на чврсте материје,
он се мора употребити с извесном опрезношћу.

Од појединих особина материја за контролу њихове чистоће најпогод-
није су оне, које могу бити измерене и према томе изражене бројевима. Ако
је за неку материју тачно одређен низ карактеристичних константа (непромен-
љивих вредности), то се на основу закона константности особина може оче-
кивати, да ће исте такве вредности одговарајућих константа дати ма који
други примерак исте те материје, ако је довољно чист. Према

томе, за контролу чистоће материје потребно је одредити неку његову константу и упоредити добивене резултате с већ постојећим подацима, добивеним с поуздано чистим примером. У пракси се најчешће одређују ове константе: специфична тежина, температура топљења и температура кључања.

Пошто је специфична тежина уствари тежина јединице запремине, то се ово одређивање своди на мерење тежине тачно одређене запремине дотичне материје. У случају гасова резултати се срачунавају обично на тежину једног литра (под нормалним условима); у случају течних и чврстих — на тежину једног кубног сантиметра (на температури огледа).^{1,2}

Температура на којој се врши прелаз неке материје из чврстог у течност стање или обратно, обично се знатно снижава, када материја садржи нечистоће. Одређивање ове константе може према томе да послужи као добра метода контроле чистоће датог примерка.

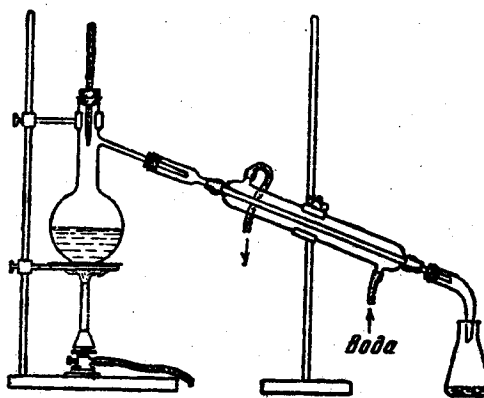
Практично, одређивање се може вршити на два начина, полазећи било од чврстог, било од течног стања. У првом случају одређује се температура топљења дотичне материје, а у другом — температура њеног очврћивања (мржњења). Пошто резултати оба одређивања морају бити исти, то избор методе зависи од тога, која је од њих у датом случају подеснија. Обично је згодније одредити тачку топљења³.

Мада је температура кључања мање осетљива у односу на утицај примеса, него температура топљења (мржњења), ипак се она често употребљава за контролу чистоће материје.

Нарочито је згодно вршити ову контролу приликом самог процеса пречишћавања течности путем дестилације (сл. 17), јер температура кључања чисте течности мора при томе остати све време константном. Обратно, код течности, која садржи примесе, температура кључања у току дестилације обично се мења. На тај начин ми имамо овде истовремено две индикације за чистоћу материје: бројну вредност температуре кључања и степен њене константности. Пошто температура кључања веома зависи од спољнег притиска (снижавајући се уколико се он смањује), то се и овај мора обавезно узети у обзир у току испитивања⁴.

Ако се нека материја при одговарајућем испитивању покаже као чиста, то још не значи да она ни ма ло не садржи примеса. Стварно, свака метода контроле чистоће окарактерисана је одређеном осетљивошћу према једним или другим нечистоћама. Употребљеном методом добивени резултат о чистоћи испитаног примерка гарантује према томе само толико да се у том примерку налазе оне количине примеса које су мање од границе која одговара осетљивости изабране методе контрола.

Из горе наведеног следује, да практично не постоје апсолутно чисте материје. У вези с тим количине примеса у појединим примерцима могу бити веома различите. Производи, које израђује хемиска индустрија имају специјалне називе којима су обележени степени њихове чистоће. Тако „технички“ производ се зове онај производ, који садржи знатне количине



Сл. 17. Апаратура за дестилацију течности

нечистоћа. Према степену пречишћавања добијамо сукцесивно следеће трговачке врсте „чист“, „чист за анализу“ и „хемики чист“. Свакој од ових ознака одговарају максимално допуштене количине појединих примеса. Као пример наводимо захтеве за сумпорну киселину.

Допуштене примесе (%)	Чиста	Чиста за анализу	Хемиска чиста
Неиспарљиви остатак (укупно)	0,01	0,002	0,001
Селен	0,01	0,0005	0,0002
Тешки метали (Pb итд.)	0,0005	0,0005	0,0002
Амонијумове соли	0,001	0,0003	0,0001
Сона киселина	0,0005	0,0002	0,0001
Азотна киселина	0,0005	0,0002	0,0001
Гвожђе	0,0003	0,0001	0,00005
Арсен	0,00001	0,000003	0,000003

Хемиско чисто стање је близу оне границе чистоће, која се може постићи у условима фабричке производње. Ако је неопходно даље пречишћавање (што је потребно само за нека најтачнија научна испитивања), оно се већ и тако врши у лабораториским размерама. У овим случајевима се за контролу употребљава нека нарочито осетљива метода (на пример, спектрална анализа).

Степен чистоће полазних материја, потребан да би се извео какав одређен хемиски процес, може бити, веома различит: неки пут је потребно да се чак и „хемики чисти“ производи подвргну даљем пречишћавању, а неки пут је потпуно довољно радити с „техничким“ производом. Зато је, с п р а к т и ч н о г г л е д и ш т а, појам чистоће материје врло релативан. Пошто свако даље пречишћавање веома повишава цену препарата, то се не смеју употребљавати препарати с већим степеном чистоће него што је потребно за успешно извршење задатка.

Допуне

1) Мерење тежине гаса може да се врши ма у коме суду тачно познате запремине. Одређивање специфичне тежине чврстих и течних материја врши се обично у нарочитом суду — пикнометру. У његовом најпростијем облику (сл. 18) то је мала бочица, снабдевена брушеним стакленим запушачем с фином капиларом која омогућава да се при пуњењу пикнометра сачува константност запремине. Запремина пикнометра (укључујући капилару) одређује се мерењем тежине суда напуњеног водом.

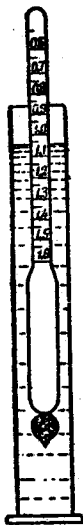


Сл. 18. Пикнометар

Одређивање специфичне тежине течности помоћу пикнометра састоји се у простом мерењу тежине течности у пикнометру. Знајући тежину и запремину пикнометра лако је онда наћи и тражену специфичну тежину течности. У случају чврсте материје измери се најпре пикнометар, који је њом делимично испуњен, што даје тежину узетог примерка. После тога се пикнометар допуњује водом (или неком другом течношћу познате специфичне тежине, а која не дејствује на материју која се испитује) и поново мери. Разлика оба мерења даје могућност, да се одреди запремина оног дела пикнометра који није напуњен течношћу, тј. запремина примерка узетог за испитивање. Одатле је већ лако наћи и тражену специфичну тежину.

2) За брза, али баш не много тачна мерења специфичних тежина течности често се употребљава ареометар (сл. 19). То је стаклени пловак, који се спушта у течност која се испитује, и који има скалу на којој су означене специфичне тежине. Чита се она тачка скале која се налази на нивоу површине течности. Обично у лабораторијама постоји читава серија ареометара за разне интервале специфичних тежина.

3) За одређивање температуре топљења релативно лако топљивих материја најчешће се употребљава апаратура приказана на сл. 20. Материја која се испитује потпуно се у



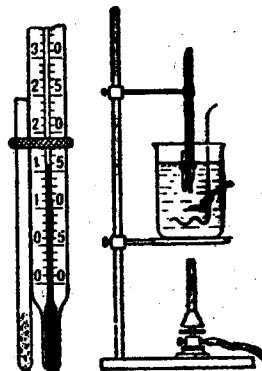
Сл. 19. Одређивање специфичне тежине ареометром

метру такве киселине налази се 440 милијарда атома As. Последњи резултат јасно показује колико је још далеко „хемики чиста“ материја од апсолутне чистоће.

авану иситни и добивени прах набије на дно капиларне цевчице танких зидова и затопљене с једне стране. Цевчица са гуменим прстеном причврсти се уз термометар, чији се резервоар спусти у пехар у коме се налази провидна течност с довољно високом температуром кључања. Затим се пехар постепено загрева на малом пламену лампе; за све време прстенаста мешалица покреће се горе-доле и стално се посматра стање материје у капилари. Чим њен садржај постане провидан, бележи се температура коју показује термометар. Ово је температура топљења дате материје.

4) При контроли чистоће материје помоћу одређивања температуре кључања мора се водити рачуна о могућности постојања такозваних *азеотропних смеша* течности, тј. смеша које кључају на константној температури и без промене свог састава. Као најпознатији пример таквог система можемо поменути азеотропну смешу алкохола и воде (96% алкохол). Азеотропне смеше одликују се од чистих течности тиме, што с променом притисака мењају не само њихове температуре кључања већ и састав.

5) Према у главном тексту датој табели од свих посебно поменутих примеса сумпорне киселине најмања количина је дозвољена за арсен (0,000003% у случају хемиски чисте H_2SO_4). Ако изразимо ту количину бројем честица, видећемо, да на сваких 25 милиона молекула H_2SO_4 долази један атом арсена. Ипак, у сваком кубном мили-



Сл. 20. Апаратура за одређивање температуре топљења

III. ОСНОВНЕ ПРЕТСТАВЕ О УНУТАРЊОЈ СТРУКТУРИ МАТЕРИЈА

§ 1. **Стварност атома и молекула.** Однос сваког истраживача према проучавању природе одређен је оним филозофским правцем којим се он свесно или несвесно руководи. „Ма какво становиште заузели природњаци, њима управља филозофија“ (Е н г е л с). Заједно са променом филозофских система, који владају умовима научника, мења се и тумачење експерименталних података и сам правац развоја науке.

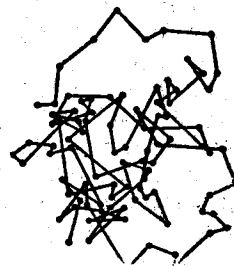
Идеалистички талас, који је захватио науку крајем XIX и почетком XX века, није оставио по страни ни хемију: њу почињу да освајају идеје такозване „енергетске“ филозофије, на чијем је челу стајао један од најпознатијих хемичара тог доба — Вилхелм Оствалд. Као основа погледима на свет ове школе служио је апстрактни појам енергије која није стајала у вези са материјом. Ова се третира само као **п о ј а м** о просторној коегзистенцији масе и тежине, као **к о е ф и ц и ј е н т** у једначинама које претстављају природне процесе. У вези с тим хемиски се елементи сматрају не као одређене материје, већ као различити облици хемиске енергије.

Очигледно је, да претстава о реалној егзистенцији атома и молекула не само да је туђа духу „енергетске“ филозофије већ и непосредно противуречи њеним основним поставкама. Оне тајанствене честице, које се не могу понаособ видети и измерити, проглашене су као производи грубог, неразвијеног маштања пређашњих природњака, а веровање у њих исто тако наивно, као и веровање у вештице и чаролије.

Мада су идеје Оствалда задобиле прилично много научника тог времена, ипак се нису сви сложили на принципиелну немогућност доказа о егзистенцији елементарних честица материје. Осим Д. И. Менделеева који се увек чврсто држао атомских престава, један од таквих научњака био је Перен коме углавном и припада заслуга непосредног експерименталног доказа о реалности атома и молекула.

Кинетичка теорија гасова, за чије постављање наука има да захвали М. В. Ломоносову, указала је пут радовима Перена (1908 г.). Према овој теорији само један врло мали део (под обичним условима око једног десетохиљадитог) целокупне запремине гаса заузет је самим молекулама, који се налазе у стању непрекидног хаотичног кретања. Сваки се молекул судара с другим молекулима неколико милијарди пута у секунди, а средња дужина њиховог слободног пута износи свега неколико десетина милимикрона. На слици 21 (јакó повећано) показан је приближан пут молекула гаса по претставама кинетичке теорије.

Ударајући о бокове суда, молекули врше на њих притисак који на тај начин претставља збир удара молекула. Очигледно је, да ће резултујући притисак бити утолико већи, уколико је било више удара у јединици времена и уколико је сваки од њих био јачи. Један од најважнијих закључака кинетичке теорије је тај, да при датој температури средња кинетичка енергија праволиниског кретања молекула не зависи од њихове природе; друкчије речено, с променом масе молекула њихове се брзине мењају тако, да средња кинетичка енергија остаје константна. Према томе, притисак мора да зависи само од броја молекула (у јединици запремине).

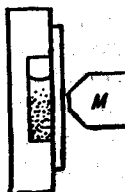


Сл. 21. Приближан пут гасне честице

У доњем делу наше атмосфере сваки квадратни сантиметар површине прима 10^{22} удараца молекула у секунду. Али као што је познато, с удаљењем од површине земље смањује се притисак ваздуха. Из тога следује, да уколико је неки слој ваздуха виши, утолико је концентрација молекула у њему мања. Кинетичка теорија пружа могућност да се израчуна промена концентрације са висином за честице ма какве масе.

Очигледно је, да ако би пошло за руком да се докаже тачност израчунавања кинетичке теорије, изведених на основу огледа, при којим би се водило рачуна о понашању сваке поједине честице, онда би тим самим биле потврђене молекулско-атомске претставе. Али тешкоћа се баш иастојала у изванредно малим димензијама молекула. Перен ју је отстранио употребивши крупније честице.

Дугим и стрпљивим радом њему је пошло за руком, да од извесних смоластих материја добије лоптасте честице приближно истог радијуса — величине десетих делова микрона. Такве честице се могу добро видети под микроскопом. Знајући њихов радијус и специфичну тежину употребљене материје, може се лако израчунати маса сваке честице. Размућене у води (или у некој другој течности) у малој стакленој комори, оне у почетку испуне равномерно целу њену запремину, а затим при стајању успостави се неки равнотежни распоред по висини (сл. 22.). Ако се помоћу микроскопа M преброје честице у јединици запремине на разним висинама, онда се може проверити, да ли се резултати слажу са захтевима кинетичке теорије².



Сл. 22. Схема Переновог огледа

Резултати Перена и захтеви кинетичке теорије сложили су се изванредно како у случају расподеле честица по висинама, тако и при контроли других закључака изведених из те теорије. После тога реалност молекула није се могла више негирати. Чак је и Оствалд морас признати да је „атомска хипотеза подигнута на ниво научно основане теорије“. На тај начин приближно око 1910 г. молекулско-атомску претставу поново су сви прихватили.

Још много раније, у другој половини XIX века, били су извршени први покушаји, да се реши питање апсолутне тежине и димензије атома и молекула. Иако је било очигледно, да се не може одредити тежина сваког појединог молекула, ипак је теорија пружила другу могућност: требало је некако одредити број молекула у једном грам-молекулу (или атома у грам-атому) — такозвани *Авогадров број* (N). Иако је немогуће непосредно избројати молекуле, кад ни измерити их, ипак Авогадров број улази у многе једначине најразличитијих области физике, те се може, полазећи од тих једна-

чина и з р а ч у н а т и . Очигледно је, да ако се резултати таквих израчунавања извршених на неколико независних начина сложе, онда се то може сматрати као доказ, да је тај број тачно одређен.

Резултати одређивања Авогадровог броја помоћу различитих метода упоређени су у приложеној табlici. Из ње се види, да су сви они, и поред различитих метода одређивања, врло блиски један другоме. Сада се узима, да је Авогадров број једнак $6,02 \cdot 10^{23}$. Извесна претстава о огромној величини овог броја може се добити из следећег рачуна: ако би сви становници земљине кугле (2,25 милијарде људи) стали да броје молекуле који се налазе у једном грам-молекулу, и да при томе сваки човек одброји по један у свакој секунди, било би им потребно за цео овај посао око 8,5 милиона година.

Резултати одређивања Авогадровог броја

Метода	$N \cdot 10^{-23}$	Метода	$N \cdot 10^{-23}$
Плава боја неба	6,04	Радиоактивне појаве	6,04
Теорија зрачења	6,05	Структура спектралних линија	6,08
Расподела честица по висини	6,05	Структура кристала	6,04
Електрични набој честица	6,02	Површински напон раствора	6,00

Знајући Авогадров број, лако је наћи апсолутну тежину честице ма које материје. Доиста, апсолутна тежина (у грамовима) једног атома кисеоника једнака је $16/N$, а опште признате јединице атомских и молекулских тежина $1/N$, тј. $1,66 \cdot 10^{-24}$. Ако помножимо овај број (т.зв. а в о г р а м) с одговарајућом атомском или молекулском тежином, добићемо апсолутну тежину одговарајуће честице. Тако, атом водоника (атомска тежина 1,008) тежи $1,67 \cdot 10^{-24}$ гр. Ова тежина је отприлике толико пута мања од тежине мале сачме, колико је тежина човека мања од тежине целе земљине лопте.

Помоћу Авогадровог броја могу се проценити и димензије појединих атома (и молекула). На пример, атомска тежина натријума једнака је 23,0 а специфична тежина — 0,97. Запремина коју заузима један грам-атом натријума (т.зв. а т о м с к а з а п р е м и н а) једнака је, према томе, $23 : 0,97 = 23,7$ cm³. Како један грам-атом садржи $6,02 \cdot 10^{23}$ посебних атома, то на део сваког долази $23,7 / 6,02 \cdot 10^{23} = 3,9 \cdot 10^{-23}$ cm³ = 39 \AA^3 , што одговара једној коцки с ивицом дужине 3,4 Å.

У ствари правилније је замишљати атоме не као коцке, већ као лоптице, при чему се прецизнијим методама добија за радијус атома Na вредност 1,86 Å. Радијуси других атома и молекула такође се изражавају обично у онгстремима.

Допуне

1) Кинетичке претставе М. В. Ломоносова су најпотпуније разрађене у његовом раду „Покушај теорије еластичности ваздуха“ (1784 год.). Треба приметити, да је у то време ваздух био једини познати гас. „Атоми ваздуха“ — писао је Ломоносов — „у неизмерно малим интервалима времена сукобљавају се хаотично с другима сличним атомима, и док се једни налазе у додиру, други отскачу једни од других и поново се сукобљавају с другима ближима, поново отскачу, тако да теже да се разиђу на све стране, постепено одбијајући се једни од других врло честим зајамним ударцима“.

2) Најтежи део испитивања Перена било је припремање честица одређених димензија. „Морао сам — пише он — прерадити 1 кг гумигуте, да бих после неколико месеци добио фракцију, која је садржавала неколико дециграма зрна, чији је пречник био сасвим

близак оној величини коју сам хтео добити.“ Сами експериментни вршени су под врло различитим условима: температура се мењала од -9° до $+58^{\circ}$, вискозитет средине мењао се у односу 1 : 330, маса честица — у односу 1 : 70 000 итд.

Бројање честица на различитим висинама вршило се на једном врло уском пољу вида и при томе се узимала средња вредност многих појединачних бројења. На пример, код једног експеримента са честицама гумигуте радијуса 0,21 μ бројење се вршило на висинама од 5, 35, 65, 95 μ рачунајући од дна коморе. Према теорији однос броја честица на овим висинама требало је у овом случају да износи 100 : 48 : 23 : 11. За време експеримента укупно је било пребројано 13 000 честица, при чему су резултати релативне расподеле по тим висинама одговарали бројевима 100 : 47 : 23 : 12.

§ 2. Сложеност структуре атома. До краја прошлог века хемија и физика имале су релативно мало додирних тачака. Тек у XX веку била је избрисана оштра граница између те две науке. Област међу њима, о којој је Енгелс писао још 1882 г. „да се баш *и*мају очекивајући највећи резултати“, попунила се са две нове самосталне дисциплине — физичком хемијом и хемиском физиком.

Иако је зачетак прве од њих настао 1752 год. (М. В. Ломоносов), она се јако развила тек крајем XIX века (Оствалд, Вантхоф и Аренијус) и бавила се решавањем обичних хемиских проблема помоћу теориских и експерименталних метода физике. Друга, која се потпуно развила у XX веку, бавила се проучавањем унутарње структуре атома и молекула и њеним променама у процесима хемиских реакција.¹

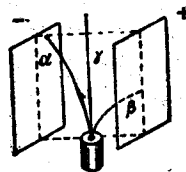
Атоми „су по својој природи недељиви, и недељиви су само због средстава која нам стоје на расположењу, и неуништиви су само у оним хемиским процесима који су данас познати, али могу бити дељиви у процесима који ће се у будућности открити“. Ово генијално предвиђање А. М. Бутлерова (1886 г.) није било схваћено и усвојено од стране његових савременика. Не говорећи више о утицају „енергетске“ филозофије, чак и у сазнању оних научника који су чврсто стајали на становишту атомске теорије, толико се укоренила претстава о атомима, као о последњим, ни при каквим условима даље дељивим честицама, да је захваљујући томе било задржано за неколико година правилно тумачење важног проналаска Бекерела учињеног 1896 г.

Познато је, да извесне материје, када су изложене дејству светлости, продужавају затим саме да светле у току још неког времена. Ова се појава зове фосфоресценција. Она се може изучавати по дејству материјала који се испитују на фотографску плочу. Испитујући на овај начин различите минерале Бекерел је приметио да је један од узорака који је у свом саставу садржавао урана дејствовао на фотографску плочу и без претходног осветљавања.

Заинтересована за ове огледе и продужујући их М. Складовска-Кири приметила је да је дејство свих природних уранових руда на фотографску плочу јаче од дејства чистог оксида урана, без обзира на то што оксид има већи проценат ураца. Ово је њу навело на мисао, да минерали урана имају у свом саставу неки непознати елемент веће активности него сам уран. Дугим и истрајним радом Кири је 1898 г. успела да издвоји из уранове руде два нова елемента — полонијум и радијум. Показало се да оба делују на фотографску плочу неупоредиво јаче него сам уран.

Сама ова појава, која се даље проучавала углавном на једињењима радијума, добила је назив *радиоактивности*. Оглед је показао, да је активност неког препарата одређена искључиво количинама самог радијума, који се у препарату налази, и никако не зависи од тога у каквом се он једињењу налази. Исто тако, активност препарата практично не зависи ни од спољних услова; загревање или хлађење, дејство светлости, електрицитета итд. не утичу

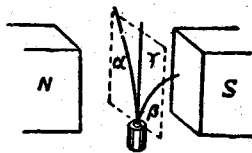
нимало на њу. Све ове чињенице натерале су Редерфорда и Соди-а 1903 године да изнесу мишљење које је било противречно свим дотле постојећим погледима — мишљење да су радиоактивне појаве проузроковане спонтаним распадањем атома радијума и других радиоактивних елемената. Тим самим је било постављено питање унутарње структуре атома.



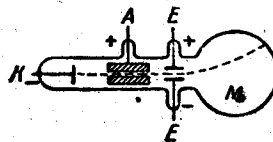
Сл. 23. Раздвајање радиоактивног зрачења у електричном пољу

Испитивање радиоактивног зрачења показало је да је оно сложено. Ако се препарат радијума, затворен у оловну капсулу која не пропушта његове зраке и која има отвор на горњем делу, смести у јако електрично поље, то се његово зрачење разлаже на три саставна дела такозване алфа-(α), бета-(β) и гама-(γ) зраке (сл. 23). Први скрећу ка негативном полу; то су честице с релативно великом масом, наелектрисане позитивним електрицитетом. Други зраци скрећу много јаче ка позитивном полу; то су честице с врло малом масом, наелектрисане негативним електрицитетом. Најзад γ -зраци претстављају таласе, сличне светлосним, само с много мањом таласном дужином. На сличан начин и магнетно поље разлаже радиоактивно зрачење (сл. 24). Све три врсте зрака делују на фотографску плочу, изазивају светлуцање неких материја итд.

Још пре проналаска радиоактивности било је познато, да приликом јаког загревања метала, као и при њиховом осветљавању ултраљубичастим зрацима, с њихове површине одилази негативни електрицитет. Питање при-



Сл. 24. Раздвајање радиоактивног зрачења у магнетном пољу



Сл. 25. Схема апарата за испитивање катодних зракова

роде овог електрицитета било је објашњено огледима са такозваним катодним зрацима, који се добијају при електричном пражњењу у разређеном простору. На слици 25 показана је апаратура која служи за њихово проучавање. У стакленом суду, из кога је евакуисан ваздух, затопљене су анода A и катода K . При електричном пражњењу од катоде почињу да се распростиру катодни зраци, који делимично пролазе кроз узани отвор на аноди, затим између две металне плоче E и, најзад, улазе у простор M , где могу бити доказани помоћу фотографисања или на неки други начин. Ако се између плочица E створи електрично поље, онда ће се зраци померити у правцу позитивно наелектрисане плочице, што показује да су они сами наелектрисани негативним електрицитетом. Мењајући услове (јачину поља итд.) могу се проучити разне особине ових зракова.

На основу сличних огледа показало се да се катодни зраци састоје од млаза негативно наелектрисаних честица с врло малом масом. Овај закључак је био потврђен даљим испитивањима при чему се показало, да честице које испуштају метали при њиховом загревању или осветљавању, као и честице катодних зракова и β -зракова радијума јесу једно исто. Ове честице су биле назване *електронима*.

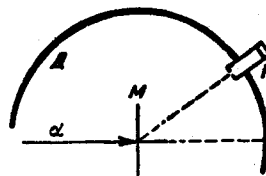
Пре радова са катодним зрацима сматрало се, да се количина електрицитета може мењати непрекидно. После ових радова почело се нагињати ка супротном мишљењу. Већ крајем XIX века била је дата приближно тачна оцена о величини његове најмање могуће количине. Овај најмањи набој — „атом електрицитета“ — одговара по величини набоју електрона. Претстава о атомској природи електрицитета, према којој сваки електрични набој јесте цео умножак набоја електрона (e) једног или другог знака, данас је од свих прихваћена.²

Огледи са загревањем и осветљавањем метала показују, да делови атомске структуре који се најлакше могу удаљити, јесу баш електрони. Они су наелектрисани негативно, док је атом у целини неутралан; према томе, у самом атому негативан набој електрона мора се на неки начин компензовати позитивним.

Први атомски модел предложио је Томсон (1904 год.) на основу претставе о позитивном набоју равномерно распоређеном по целој запремини атома и неутрализованог електронима, који се налазе утопљени у овом „мору позитивног електрицитета.“ Није се стигло, да се детаљније разради овај модел, јер је био оповргнут радовима Редерфорда.

Овај научник је вршио огледе с α -честицама. Маса сваке од њих једнака је 4 јединице атомске тежине (док је маса електрона једнака само $1/1820$ таквих јединица). Њихов набој је позитиван и једнак је по апсолутној величини двоструком набоју електрона. При радиоактивном распаду атома α -честице излећу са великом почетном брзином.

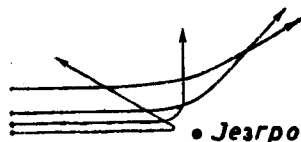
Схема огледа приказана је на слици 26. Узани сноп α -честица управљен је на танак метални листић M . Њихово даље понашање се могло посматрати померајући по луку D уређај P који региструје α -честице. Показало се, да већина α -честица пролази кроз листић без икаквог скретања, један део скреће за различите углове, а један незнатан део, отприлике 1 честица на сваких 10000 одбија се скоро у супротном правцу.³



Сл. 26. Схема огледа Редерфорда

Резултати ових експеримената, а нарочито одбацивање честица у супротном правцу, немогуће је објаснити на основу Томсоновог модела. Доиста, α -честица која лети великом брзином и има релативно велику масу са двоструким позитивним набојем, може да буде нагло одбачена само онда, ако на свом путу сретне препреку која има још већу масу и већи, на једном месту сконцентрисан позитиван набој. Позитивни набој распоређен по целој запремини атома не може ни у којем случају изазвати овакво скретање.

Осим тога, свака α -честица на свом путу кроз метални листић мора проћи кроз врло велики број атома; међутим, нагла одбијања с првобитног правца се ретко примећују. Ово исто тако потврђује претпоставку, да простор атома никако није скроз испуњен позитивним електрицитетом. На основу резултата огледа Редерфорда запремина позитивно наелектрисаног дела атома, његовог „језгра“, приближно је оцењена на следећи начин. Ако се замисли да је атом увеличан до димензија лопте пречника 10 m онда би језгро имало димензије главице од чиоде. Због тога, огромна величина α -честица не скреће са праволинијског пута, без обзира на то што свака од њих пролази кроз многе хиљаде атома.



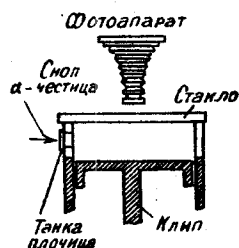
Сл. 27. Скретање α -честице од језгра

Са праволинијског пута скрећу само оне α -честице које пролазе у непосредној близини језгра неког атома који оне сусрећу на свом путу (сл. 27). При томе само оне честице бивају одбачене уназад које се директно сукобе с језгром. Израчунавање релативног броја таквих уназад одбијених честица дало је могућност да се процене димензије језгра.

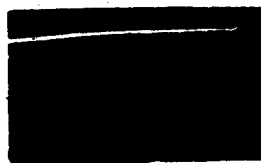
Али су експерименти са α -честицама дали још више — они су омогућили да се приближно процени и величина позитивног набоја језгара разних атома. Очигледно је да ће скретања α -честица бити утолико јача, уколико је већи позитивни набој језгра. Резултати израчунавања показали су да је овај набој једнак најмањем електричном набоју помноженом бројем који одговара приближно половини атомске тежине датог елемента.

На бази својих испитивања Редерфорд је 1911 год. предложио нови, „планетарни“ модел атома који је одговарао моделу сунчаног система. У његовом центру налази се врло мало позитивно наелектрисано језгро, које садржи у себи скоро сву масу атома. Око језгра распоређени су електрони, чији се број одређује према величини позитивног набоја језгра. Али овакав систем може бити постојан само онда ако се електрони стално крећу, јер би иначе упали у језгро. Зато се електрони у атому морају кретати око језгра исто тако као планете око сунца.

Тачност ових претстава била је ускоро потврђена даљим експериментима са α - и β -честицама, чије су се путање могле посматрати и фотографисати захваљујући Вилсоновој методи кондензационе коморе израђене 1911 год. Ова метода је заснована на чињеници, да се при хлађењу ваздуха засићеног воденом паром капљице магле стварају искључиво око страних честица, нарочито око наелектрисаних. Кондензациона комора (сл. 28) има одозго и делимично са стране стаклене



Сл. 28. Схема кондензационе коморе



Сл. 29. Снимак крајева путање α и β -честица



Сл. 30. Путање двеју α -честица

зидове, а одоздо клип; влажан ваздух, који се налази у комори, при кретању клипа надоле нешто се расхлађује услед свог ширења. Ако је он пре огледа био пажљиво ослобођен прашина, то се при томе не може приметити стварање магле. Друкчије стоји ствар ако кроз комору пролазе α - и β -честице. И једне и друге честице избацују електроне из молекула које оне сусрећу, стварајући при томе врло много наелектрисаних честица. Око ових честица одмах се скупљају капљице магле, које јасно показују целу путању, којом су прошле α - и β -честице.

Тешка α -честица, избијајући електрон из молекула, не мења своје праволинијско кретање; она само онда може приметно скренути када пролети у непосредној близини неког атомског језгра. Напротив, лака β -честица при избијању електрона и сама претрпи знатно скретање (нарочито када се њена

брзина смањује). Слика 29 претставља тренутну фотографску слику крајева путања α - и β -честица, добијену кондензационом методом, а слика 30 — путању две α -честице. Путања је обично праволинијска, која се завршава онда када се брзина α -честице толико смањи, да она престаје да истерује електроне из молекула, с којима се среће. Путања, слична горњој на сл. 30 врло се ретко среће на фотографији. Прва промена правца на њој одговара скретању услед пролаза близу језгра атома (упореди са сликом 27), а друга — судару са другим језгром.

Квантитативна израчунавања, која су изведена на бази оваквих фотографских снимака, показала су, да β -честица мора просечно проћи кроз 10000 атома, пре него што она избије неки електрон, а α -честица прође кроз 500000 атома и притом приђе највише два-три пута језгру тако близу, да претрпи приметно скретање. Ово убедљиво доказује, да језгра и електрони испуњују само један незнатан део целог простора који заузима атом; стварна запремина, коју заузимају језгра свих атома човечијег тела само је милионити део кубног милиметра.

Допуне

1) „Физичка хемија је наука која треба на основу физичких правила и огледа да објасни узрок онога што настаје при хемиским операцијама у сложеним телима“. Ову дефиницију је дао М. В. Ломоносов у свом „Курсу стварне физичке хемије“ (1752 год). Као и у многим другим случајевима, он је предухитрио ондашњу науку више него за сто година. Идући, доцнији крус физичке хемије држао је Н. Н. Бекетов (1865 год), који је први увео одговарајући практични курс. Важност ове дисциплине осегли су многи тек крајем XIX века.

Питање унутарње структуре атома и молекула интересовало је и М. В. Ломоносова. „У тами морају се вртети физичари и иарочито хемичари, јер не знају унутарњу структуру невидљивих честица“, писао је он, стављајући пред науку будућности оне задатке које данас решава физичка хемија.

2) Прво тачно одређивање набоја електрона било је извршено 1911 год., при чему се метода испитивања оснивала на посматрању кретања сићушних капљица распршеног уља у електричном пољу. Ако се у простор A (сл. 31) уведе мали број таквих капљица, онда се може пратити кретање сваке од њих помоћу микроскопа M , снабдевог скалом. Препуштене саме себи, капљице, под утицајем земљине теже, падају уколико брже уколико су теже. Према томе, из брзине падања може се израчунаати тежина сваке поједине капљице.



Сл. 31. Схематско одређивање набоја електрона

Ако се сада у простор A уведе снап катодних зракова, то ће се један део електрона задржати на капљицама и тим самим оне ће добити негативан набој. Ако нема електричног поља, неће бити измене кретања капљица и оне ће продужити лагано да падају. Напротив, ако горња метална плочица добије довољан позитиван набој, а доња негативан, то се може не само задржати падање капљица, већ и приморати наелектрисане капљице, да се пењу горе.

Претпоставимо, да се при извесном напону између плочица нека капљица не креће ни горе ни доле. То значи, да њену тежину тачно уравнотежују електричне силе. Знајући напон поља и тежину капљице, може се из тога израчунаати величина набоја, који се налази на њој.

На основу резултата многобројних огледа при различитом напону поља и разним димензијама капљица показало се да набој ових капљица увек износи цео умножак неког најмањег набоја или је просто једнак њему. Промена набоја у скоковима јесте само по себи најубедљивији доказ атомске природе електрицитета. Очигледно је, да капљица која апсорбује само један електрон, мора имати најмањи набој, док друге, које апсорбују два, три итд., имају цео његов одговарајући умножак. Најмања величина набоја, према томе, одговара набоју електрона. Овај је једнак $4,80 \cdot 10^{-10}$ апсолутних електричних јединица*. Колико је мала ова величина, може се видети из тога, што за јачину струје од 1 ампера кроз жицу мора сваке секунде проћи око $6,25 \cdot 10^{18}$ електрона.

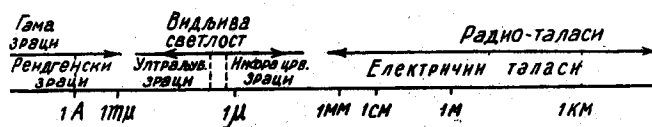
* Апсолутна електростатичка јединица је набој који на одстојању од 1 см делује на исти такав набој силом од 1 дина (приближно једнака тежини од 1 μ ер).

3) У таблници су наведени резултати испитивања скретања α -честица при пролазу кроз листић злата.

угао скретања ($^\circ$)	15	30	45	60	75	105	120	135	150
Број α -честица	130 000	7800	1435	477	211	70	52	43	33

§ 3. Атомски модели. Планетарни модел је имао велики принципијалини значај као иов и значајан корак унапред на путу познавања унутарње структуре атома. Али у почетку он није могао бити прецизно изражен, јер није био познат нити број електрона у атомима појединих елемената, нити њихов распоред.

Одговор на ово питање дали су радови са такозваним рендгенским зрацима. Године 1895 Рендгеи је, проучавајући особине катодних зракова, приметио да она места стаклене цеви на коју падају електрони, почињу да испуштају ико ново зрачење које делује на фотографску плочу,



Сл. 32. Електромагнетни спектар

лако пролази кроз стакло, дрво итд. али које већина метала јако апсорбује. Испитивање рендгенских зрака показало је, да су то електромагнетска треперења, аналогна видљивој светлости, али која имају много мању таласну дужину (0,05—20 А). У електромагнетском спектру (сл. 32) реидгенски зраци иалазе се између ултраљубичастих и радијумових γ -зрака, делимично належајући на ове последње. Захваљујући својој великој продориој моћи, реидгенски зраци имају велику примену у медицини, јер се помоћу прозривања и фотографисања могу видети различити дефекти у живом организму (пре-



Сл. 33. Снимак помоћу реидгенских зрака

ломи и напрлине костију, отоци итд.). Слика 33 приказује, као пример, један снимак шаке. Врло „тврди“ (тј. који имају врло малу таласну дужину) реидгенски зраци примењују се такође за испитивање металног лива у циљу проналажења унутарњих, шупљина.

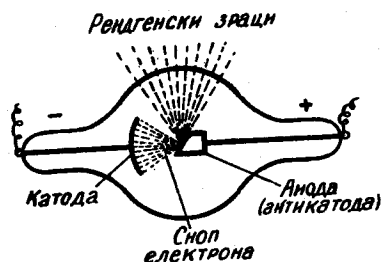
Рендгенски зраци постају ударима брзих електрона на атоме елемената који сачињавају стакло. Ако употребимо врло грубо упоређење, онда се ово може сравнити са ударом камена о мирну површину течности — при таквом удару по њој ће доћи таласи. Њихов карактер ће при датој маси камена, његовој брзини, димензији итд., зависити такође и од особина саме течности и мењаће се ако, на пример, воду заменимо уљем. Слично томе код дате брзине електрона карактер изазваних реидгенских зрака — њихова таласна дужина — мењаће се зависно од тога с атомом к а к в о г елемента се сударио електрон у кретању.

Како стакло има у свом саставу различите елементе, то услед судара са стаклом добијено зрачење садржи зраке разноврсних таласних дужина, што ствара велике незгоде приликом њихове употребе. Да би се то избегло, у реидгенској цеви (сл. 34) насупрот катоди поставља се пљосната анода („аитикатода“) израђена од иког хемиског елемента. Млаз електрона пада-

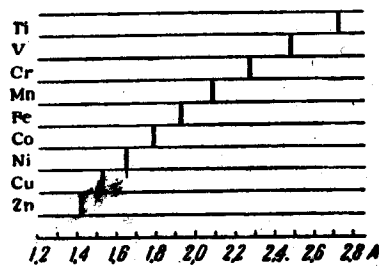
јући на њену хомогену површину изазива стварање рендгенских зракова који имају тачно одређену таласну дужину.

Мозли је 1912 год. поставио себи задатак, да систематски проучи карактер рендгенских зрака, добивених на антикатадама израђеним од разних хемиских елемената.

Показало се, да се таласне дужине мењају доста правилно као што се то види из сл. 35. После обраде резултата мерења показало се да је квадратни



Сл. 34. Схема рендгенске цеви



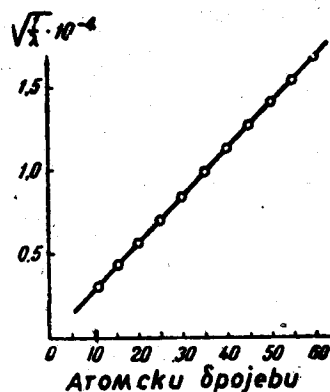
Сл. 35. Таласне дужине рендгенских зракова за елементе од Ti до Zn

корен из реципрочних вредности таласних дужина (такозваних „таласних бројева“) приближно линеарна функција атомског броја, тј. редног броја елемента у периодном систему (сл. 36).

Теориски требало је очекивати да таласна дужина треба да буде утолико мања (тј. њена реципрочна вредност утолико већа), уколико је већи набој атомског језгра одговарајућег елемента. Резултати Редерфордових радова су показивали, да набој језгра мора бити приближно једнак половици атомске тежине. Редни број, бар за не сувише тешке атоме, је баш приближно једнак половици атомске тежине. Све то, скупа узето, очигледно указује на то, да је *позициони набој језгра бројно једнак редном броју елемента у периодном систему*. Тим самим је био одређен и број електрона ма ког атома; пошто је атом неутралан, то овај број мора бити једнак величини позитивног набоја језгра.¹

Утврђивање броја електрона у атомима различитих елемената омогућило је, да се приђе питању о структури атомских модела. У главним потезима Бор је решио ово питање већ 1913 год. За хемију су најинтересантнији модели, које је поставио Косел 1916 год. Мада се при њиховом постављању узимао у обзир низ различних особина атома, ми се овде можемо ограничити на разматрање само хемиске стране расуђивања.

При прелазу од лаких ка све тежим атомима, набоји њихових језгара постепено расту. С друге стране, хемиске особине елемената при истом прелазу периодично се мењају (1 § 5). Из тога следује, да хемиске особине зависе не толико од

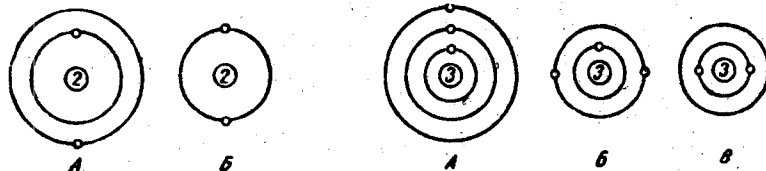


Сл. 36. Таласне дужине рендгенских зракова и редни бројеви

укупног броја електрона у атому, колико од њиховог међусобног распореда.

Али ако је то тако, онда је и обратно, полазећи од хемиских особина, могуће добити индикације о распореду електрона. Тако, на пример, треба очекивати извесну периодичност у промени овог распореда при поступном повећању набоја језгара.

Било је познато, да се при одређеним условима молекула, на пример, кухињске соли, може да распадне на натријум и хлор на тај начин, да први буде наелектрисан позитивно, а други негативно. Проучавање ових честица показало је, да је набој сваке од њих бројно једнак набоју електрона. Порекло оба ова набоја може се најприродније објаснити прелазом једног електрона са атома натријума на атом хлора. Али код кухињске соли и натријум и хлор су једновалентни; према томе, једна јединица валентности одговара једном предатом електрону. Онда у случају, на пример, двовалентног калцијума можемо очекивати прелаз два електрона. Доиста, оглед показује, да при истим условима добијена честица калцијума има два позитивна набоја. Исто тако и у другим случајевима валентност елемената одговара броју предатих



Сл. 37. Могући модели хелијумовог атома

Сл. 38. Могући модели литијумовог атома

електрона. Они електрони који најлакше могу да пређу на друге атоме — валентни електрони — могу бити само они електрони који су најудаљенији од позитивно наелектрисаног језгра.

Најзад важну улогу су играле претставе везане за особине инертних гасова: чињеница да елементи ове групе не ступају ни у једну хемиску реакцију, говори за нарочиту стабилност њихових електронских структура.

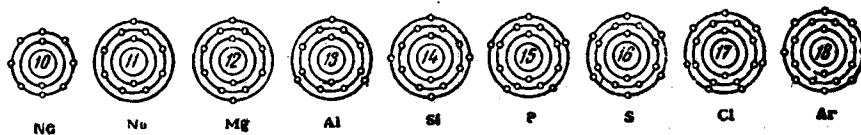
Конструкција најпростијег атомског модела — модела атома водоника — не претставља никакву тешкоћу: један се електрон креће у овом атому око језгра које има један позитиван набој — такозваног протона. За идући елемент — хелијум — могућа су већ два различита модела (сл. 37): два његова електрона могу да се крећу по путањама, које се налазе или на различитим отстојањима од језгра (А) или на истим (Б), што је схематски претстављено стављајући их на једну кружну линију. Избор између њих може се извршити већ на основу хемиских особина хелијума. Ако би модел А био тачан, онда спољни електрон не би смео бити јаче везан у хелијуму него у водонику. У вези с тим хелијум би морао бити сличан по особинама водонику. Међутим је он хемиски инертан. Ово говори за то, да се оба његова електрона налазе под једнаким условима и да су оба врло чврсто везана с језгром, што и одговара моделу Б.

Идући елемент — литијум — има већ три електрона. За њега се могу замислити три различита модела, показана на сл. 38. Литијум је метал, који је по својим хемиским особинама врло сличан натријуму и који је у свим својим једињењима једновалентан. На основу модела А требало би очекивати, да ће литијум у појединим једињењима бити и једновалентан и двовалентан,

па чак и тровалентан. Према моделу *B* он би морао бити претежно двовалентан, а по моделу *B'* — само једновалентан. Очигледно је, да трећи модел најбоље одговара особинама литијума. Принципијелно је важна чињеница, да је код њега сачувана постојана конфигурација хелијума од два електрона у првом слоју око језгра.

Елемент с редним бројем 4 — берилијум — увек је двовалентан. Ово показује, да су у њему валентна само два електрона, која се оба налазе у истим условима. Очигледно је, да је у берилијуму сачувана постојана хелијумова „двојка“, док су два остала електрона распоређена у идућем слоју.

Елемент број 5 — бор — је тровалентан. Његов модел је, према томе, саграђен аналогно моделу берилијума, само с том разликом, да се у другом слоју од језгра налазе већ три електрона. Елемент број 6 — угљеник — је четворовалентан и распоред његових електрона биће: два — у првом слоју и четири — у другом. Већ се види општа тенденција развоја атомских структура: у првом случају сачувана је хелијумова двојка, а други слој се постепено попуњава електронима. Ово попуњавање другог слоја продужиће се очигледно све дотле, док не буде постигнут број електрона, који одговара његовој максималној стабилности. Али онда би требало, да се добије атом

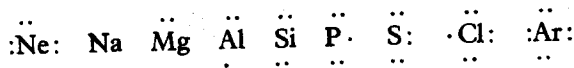


Сл. 39. Електронски модели атома

инертног гаса. Посматрајући елементе, који у систему долазе после угљеника, ми налазимо да су азот (2 и 5), кисеоник (2 и 6) и флуор (2 и 7) — хемиски активни. Само је елемент број 10 — неон — са структуром 2 и 8 аналогно хелијуму — инертан гас. Из тога се може извести закључак, да је други електронски слој стабилан онда, када има 8 електрона.

Идући даље, видимо да је елемент број 11 — натријум — једновалентан, магнезијум — двовалентан итд. Пошто је други електронски слој већ попуњен код неона, валентни електрони ових елемената распоређиваће се у трећем слоју. Сл. 39 показује електронске моделе за елементе од неона до аргона.

Пошто је употреба атомских модела за изражавање структура хемиских једињења компликована (с чисто графичке стране) обично се примењује упрошћени начин њиховог претстављања, при чему се приказује само број електрона у спољњем слоју:



Само се по себи разуме, да горе наведени атомски модели приказују њихову структуру само сасвим схематски. У стварности атомска структура у простору је много компликованија: електрони се крећу по разним елиптичним и кружним путањама, при чему се и саме путање померају у простору. Али познавање тих детаљних структура, неопходно за нека физичка испитивања, не може се засад искористити у хемији у некој већој мери. Напротив први ступањ у познавању структуре атома — распоред електрона по слојевима — од основног је значаја за разумевање хемиских особина и процеса.

Допуна

1) У главном тексту наведени закључак који је показао физички смисао редног броја, имао је тако велики принципијелни значај, да се показало, да је крајња потреба, да се он непосредно експериментално потврди. У ту сврху на основу усавршене методике брижљиво је било проучено расипање α -честица при пролазу кроз танке листиће бакра, сребра и платине (Чедвик, 1920 г.). Резултати појединих огледа дали су следеће бројеве за позитивне набоје језгра (у јединицима набоја електрона):

Cu — 27,8; 29,0; 29,6; 27,6; 29,6; 29,6; 30,0; 28,2; 30,4; 29,6—средња вредност 29,3

Ag — 46,0; 41,0; 44,0; 45,9; 46,5; 49,1 — средња вредност 46,3

Pt — 80,6; 79,4; 79,6; 76,0; 77,1; 78,5; 77,0; 76,5; 75,3; 76,5; 76,2—средња вредност 77,4

Редни бројеви ових елемената јесу 29, одн. 47, одн. 78. На тај начин резултати директног одређивања несумњиво потврђују тачност више поменутог закључка.

§ 4. Валентна веза. Питање о природи оних сила, које изазивају стварање хемиских једињења, било је постављено још у самом почетку савремене научне хемије. Али се у то време није могло одговорити задовољавајуће на ово питање.¹

Захваљујући развоју нашег познавања атомске структуре ми сада можемо донекле боље објаснити природу хемиских узајамних дејстава и њене узроке.

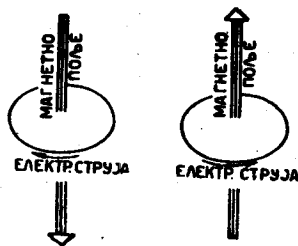
Као што је познато из елементарне физике, електрична струја, која тече у затвореном колу, ствара магнетско поље управљено по „правилу завртња“ (сл. 40). Потпуно аналогно се понаша и електрон који се креће по својој путањи. Истовремено постоји и његово обртање око сопствене осовине, такозвани *спин* електрона.

Пошто електрон није математичка тачка, већ има неке своје (ма да и сасвим незнатне) димензије, његово сопствено обртање ипак је везано за стварање магнетског поља. Свака електронска путања која постоји у атому јесте, према томе, један врло мали магнет.

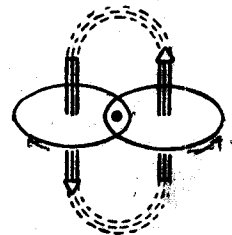
Али се два посебна магнета привлаче супротним половима, при чему се њихова поља затварају. Да би се она поново раздвојила, мора се утрошити извесан рад. Према томе, услед затварања магнетских поља систем постаје стабилнији.

Исто се то дешава и у случају електронских путања. На пример, за хелијум добијамо схему узајамног дејства магнетних поља приказану на сл. 41. Код сложенијих атома, на сличан начин, морала би бити затворена велика већина њихових електронских путања (увек по две). Полазећи од нарочите постојаности атомских структура инертних гасова, мора се претпоставити, да су код њих све путање чврсто *спарене*.

Када се два атома који имају у својим структурама неспарене (непарне) електроне, доста приближе, један другом, међу њиховим магнетским пољима почиње да делује узајамно привлачење. Услед тога се оба атома још више приближе и настаје затварање поља уз стварање електронског пара. У томе се и састоји по Луису суштина стварања валентних веза између атома.²



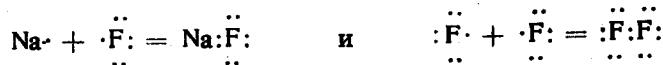
Сл. 40. Правило завртња



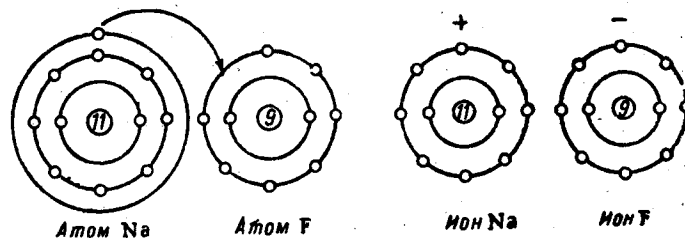
Сл. 41. Затварање магнетних поља у хелијумовом атому

За изградњу валентне везе електронског пара сваки од атома који се сједињује, даје по један електрон. Зато се валентност елемента у неком једињењу одређује бројем електрона његовог атома, који учествују у стварању таквих електронских парова. При томе је максимално могућа валентност елемента једнака целокупном броју непарних (или слабо спарених) електрона, који постоје у његовом атому. Овај број се, по правилу, увек слаже с бројем оне групе периодног система у којој се налази дати елемент.

Сам процес стварања, на пример, молекула NaF и F_2 може се схематски претставити на следећи начин:



Из схеме се види, да свакој валентној вези (цртици) обичних структурних формула одговара електронски пар. Принципијелно је важно питање распоред тог пара у односу на језгро атома који се сједињују. Овде су могућа два, битно различита случаја: путање спарених електрона могу или целе при-



Сл. 42. Схема стварања молекула NaF по Коселу

падати једном од њих, или бити, на један или други начин, везане за оба језгра.

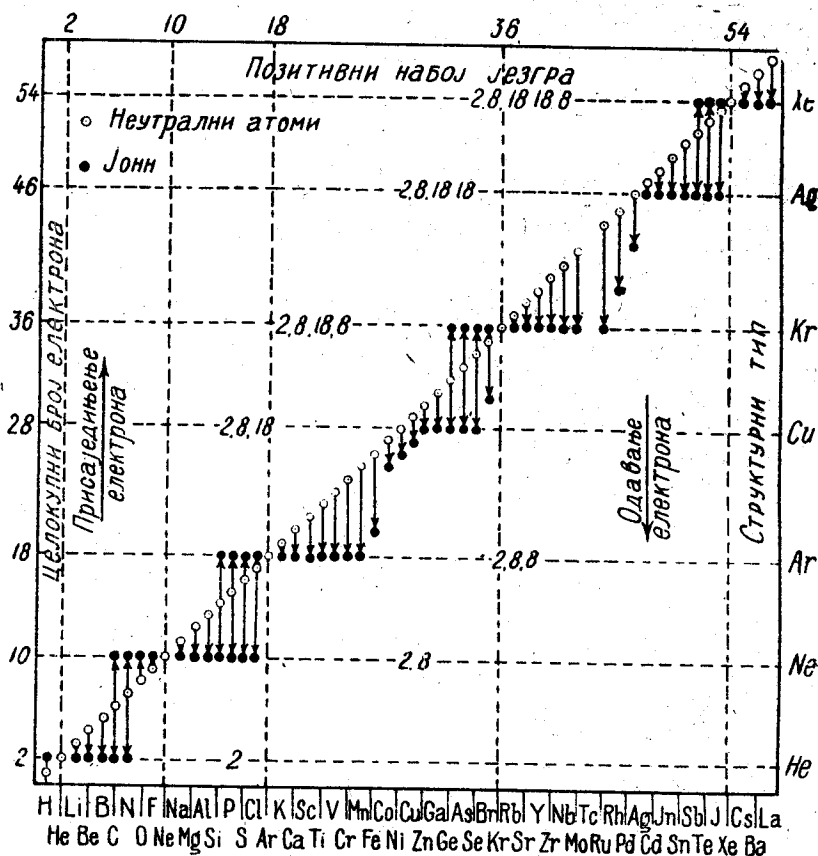
Први случај имамо онда, када један од атома привлачи остварену валентну везу електронског пара много јаче него други. Очигледно је, да при потпуном привлачењу електронског пара први атом везује један електрон, а други га губи. Према томе, оба атома добијају сувишне електричне набоје. Такве наелектрисане честице, које се стварају од атома (или атомских група) услед губитка или присаједињавања електрона, зову се *јони*. Баш тако бива, на пример, стварање молекула NaF , у коме је натријум после реакције наелектрисан позитивно, а флуор негативно.

Захваљујући својим супротним набојима, оба се јона узајамно привлаче. Али, привучени до извесне границе, они се заустављају на таквом отстојању, на којем је привлачење уравнотежено одбијањем њихових електронских омотача. На тај начин молекула NaF се састоји из супротно наелектрисаних јона, који се привлаче међу собом. Валентна веза, остварена потпуним привлачењем електронског пара од стране једног атома и даљим привлачењем створених јона зове се *јонска веза* (друкчије: електровалентна, хетерополарна). Сједињавање по типу јонске везе бива у оним случајевима, када атоми, који реагују, имају јако супротан хемиски карактер.

С чисто формалне стране јонска се веза (по Коселу) може сматрати као прост прелаз електрона с једног атома на други (сл. 42). Такав се

начин расуђивања, захваљујући својој једноставности, у многим случајевима показао као веома подесан. Очигледно је да он води истим крајњим резултатима, као и раније поменути начин.

Са гледишта Косела главни разлог хемиског узајамног дејства јесте „тежња“ атома, да постигну најпостојанију електронску конфигурацију. Посматрајући позната једињења различитих елемената у њиховим максималним валентностима он је добио схему, која је приказана на сл. 43 (у нешто измењеном облику), и из које се види да се неке електронске структуре ства-



Сл. 43. Најпостојаније електронске конфигурације

рају радије него друге. То су пре свега структуре инертних гасова, а затим оне које имају у спољнем слоју 18 електрона. Различити атоми, као што се то види из слике 43, „теже“ да достигну једну од најближих таквих структура путем одавања или присаједињавања електрона.

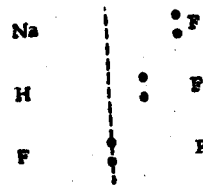
Позитивна валентност одговарајућих атома одређује се на основу броја изгубљених електрона, негативна валентност — на основу броја примљених. Посматрајући електронске схеме сл. 39, видимо, да Na, Mg и Al прелазе лако у структуру неона, а P, S и Cl — у њима ближу структуру аргона. Прва три елемента обично сматрамо као метале, друге — као неметале. Уопштавајући ову чињеницу, може се рећи, да се *металима* с електрохемиског гледишта зову они елементи, који у процесу реакције теже да изгубе

своје електроне, *неметалима* они, који теже да их добију. Али је познато, да многи елементи могу зависно од услова или дати или примити електроне. Из тога следује, да не постоји оштра граница између метала и неметала, већ ова подела подвлачи само претежну тенденцију дате врсте атома и никако није апсолутна.³

Главно преимућство Коселових претстава састоји се у њиховој једноставности и прегледности, а главни недостатак — у њиховој ограниченој примени. Доиста, сва органска и многа неорганска једињења нису изграђена по јонском типу и зато се не могу посматрати са гледишта јонске теорије без великог размимоилажења резултата с експерименталним подацима. Међутим, идеја Луиса о претходном стварању електронског пара допушта да се обухвате принципијелно истим формулсањем најразноврснији случајеви валентне везе.

Очигледно је, да при сједињавању два једнородна атома неће бити једностраног привлачења електронског пара, који ствара валентну везу. Према томе, сваки пар припадаће у истој мери и једном и другом атому. Путања електрона, који се на њој налазе, припадаће, према томе, и једном и другом језгру. Валентна веза, створена паром заједничких електрона, који припадају једнако обојим атомима, који се сједињавају — зове се *нејоларна* веза. На тај се начин, обично, међу собом једине они атоми, који су или једнородни, или врло слични по својим хемиским особинама.

Најзад је сасвим могућ и такав случај, када се оба атома, који се међу собом једине, знатно разликују један од другог по свом хемиском карактеру, али нису ипак толико супротни један другом, као флуор и натријум. Као пример може се узети једињење флуора с водоником, чије су металне особине несравњено слабије изражене него код натријума. Због тога ће електронски пар, који остварује валентну везу бити привучен флуору (тј. више неметалном елементу) много мање, него што је то био случај у реакцији са натријумом. Према томе, дати случај се налази између два горе наведена, као што се то види из слике 44.



Сл. 44. Схема разних типова валентне везе

Трећи тип валентне везе — *јоларна веза* — окарактерисан је тиме што је електронски пар мање или више једнострано привучен једним од атома, али не толико да би се могли створити самостални јони. Путање њених електрона остају при томе везане за оба језгра. Узимајући у обзир последњу чињеницу, поларне и неполарне везе називају се често заједничким именом — *ковалентне* (друкције: атомске, хомеополарне) везе.

Најважније карактеристике валентне везе јесу њена *енергија* и њена *јоларносћ*. Обе ове величине зависе у извесном степену од дужине везе (d), тј. од одстојања између језгра атома који је остварују.

Под енергијом везе подразумева се она енергија која се мора утрошити да би се веза раскинула. Енергија везе на тај начин изражава њену јачину. Обично се та енергија срачунава на грам-молекул (тј. на $6,02 \cdot 10^{23}$ веза) и изражава се у *ккал*. За поједине везе она може бити веома различита. Тако је, на пример, енергија везе H—H једнака 104 *ккал*, а енергија везе Cl—Cl једнака 58 *ккал*. Из тога следује, да је међуатомска веза у молекулу водоника много јача него у молекулу хлора.

Поларност везе карактерише ту везу са гледишта њене електричне симетрије. Као што се види из сл. 44, јонска и неполарна веза су уствари само гранични случајеви поларне везе. Ако се поларност (p) строго

неполарне везе обележи нулом, а чисто јонске (с једновалентним јонима) — јединицом, онда се ма који интермедијарни случај у принципу може обележити простим десетним разломком. На пример, $r_{HCl} = 0,17$, тј веза H—Cl је много ближа неполарном типу, него јонском. Оваква квантитативна карактеристика поларности везе може се засад дати само за мали број најпростијих случајева.⁴

Допуне

1) Као први покушај да се објасни природа сила хемиског узајамног дејства била је теорија Бертолеа, која их је изједначила са силама привлачења. Очигледно је, да су се с тог гледишта атоми морали међу собом привлачити утолико јаче, уколико је већа њихова маса. Тиме се принципијелно негирала специфичност узајамног дејства између различитих елемената.

Ову неспецифичност одбацила је електрохемиска теорија коју је разрадио Берцелијус. Према тој теорији сваки атом има два супротно наелектрисана пола — позитиван и негативан. У неким случајевима (код метала) јако преовлађује први, а у другима (код неметала) — други. На тај начин електрохемиска теорија поделила је све елементе на две потпуно различите групе, при чему су се могли међу собом јединити само атоми супротне електричне природе.

Електрохемиска теорија је била са своје стране одбачена, када се јасно доказало да се елементи једне исте групе могу такође међу собом сједињавати. Негирање ове теорије је било толико одлучно, да у току низа следећих година наука уопште није постављала питање о природи хемиског узајамног дејства, ограничавајући се само на формулисање експерименталних података. Теорија валентности која се развила под овим условима, принципијелно је допуштала могућност постајања везе између ма којих атома, али је узимала у обзир да се фактички неки елементи једине један с другим, а други не. Тиме је она признала специфичност хемиског међусобног дејства, али јој није дала онај апсолутни карактер, који јој је приписивала електрохемиска теорија.

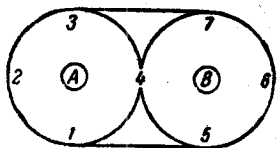
Покушаји да се поново постави питање о природи хемиског узајамног дејства и да се оно реши на основу електронских претстава учињени су тек у овом столећу (Томсон, 1904 год.). Овде нарочито долазе у обзир два правца електронске теорије валентности, чије су основе положили Косел и Луис 1916 год.

2) Као што је било утврђено квантитативним израчунавањима, затварање магнетских поља само по себи даје само врло мали део оне целокупне енергије која одговара стварању валентне везе између атома и која условљава јачину те везе. Главни значај имају оне електричне силе чије се настајање може протумачити помоћу даљег изнетог модела.

Узмимо као најпростији пример два атома водоника и обележимо њихова језгра са А и В, а електроне са а, односно са б. Пошто су оба електрона потпуно равноправна у односу један према другом, равноправне су такође и њихове комбинације са „својим“ и „туђим“ језгром:

$$Aa + Bb \equiv Ab + Ba$$

У молекулу водоника постоји усклађено кретање електрона, које се може представити на два начина (сл. 45). Претпоставимо да се електрони а и б налазе првобитно у тачкама 3, одн. 5. Онда оба могућа система њиховог усклађеног кретања могу бити представљена следећим редом промене положаја:



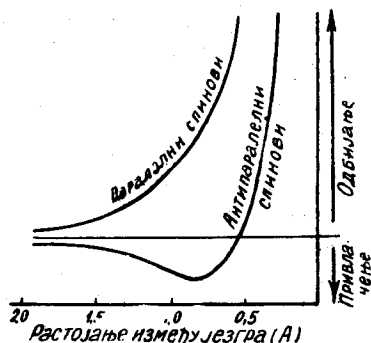
Сл. 45. Схема модела за објашњење валентних сила

I		II	
a:	3, 7, 6, 5, 1, 2, 3	a:	3, 4, 5, 6, 7, 4, 1, 2, 3
b:	5, 1, 2, 3, 7, 6, 5	b:	5, 6, 7, 4, 1, 2, 3, 4, 5

Избор једног или другог система одређује се узајамном оријентацијом електронских спина. Ако су они оријентисани у истом смеру (такозвани паралелни спинови), онда између електрона делују магнетне силе одбијања, што повољно утиче на стварање система I (кретање по елипси) са, за њега, карактеристичним, узајамним одбијањем атома код свих могућих комбинација положаја електрона (нарочито — 2 и 6). Напротив, ако су спинови оријентисани у супротном смеру један према другоме (такозвани антипаралелни спинови), то између електрона делују магнетне силе привлачења, што повољно утиче на стварање система II (кретање по осмици), који је окарактерисан скоро непроме-

вњеним отстојањима између оба електрона и низом комбинација њихових положаја (2 и 4, 4 и 6, 1 и 3, 5 и 7), код којих између атома дејствују силе привлачења. Пошто се промена положаја електрона врши изванредно брзо, то одбијање (систем I), и привлачење (систем II) остаје практично константно.

Квантитативно израчунавање за водоник (Хејтлер и Лондон, 1927 год.) дало је резултате приказане на сл. 46. Као што се из ње види код паралелних спина електрона између два атома увек постоји само одбијање, док код антипаралелних спина постепено зближавање атома води прво ка повећању привлачења, а које тек на врло малом одстојању прелази у одбијање. Максимално привлачење одговара минимуму енергије система и нормалном растојању између језгара у молекулу H_2 (0,74 Å)



Сл. 46. Енергија узајамног дејства при зближавању два водоникова атома

Према томе валентне силе имају не магнетну већ електричну природу. Али неопходан услов да се те силе испоље јесте присуство антипаралелних спинова оба електрона што одговара затварању њихових магнетних поља једнога другим. На тај начин основна идеја Луиса о улози образовања електронских парова при стварању валентних веза између атома потпуно је сачувала свој значај.

3) Поред за већину инертних гасова карактеристичног спољњег октета (осмице) и 18-електронског омотача, у многим случајевима показала се као веома постојана спољна електронска двојка. Тако, на пример, осим SO_3 где је кисеоник одузео свих шест електрона сумпору, постоји и други стабилан оксид, SO_2 , где су одузета само четири електрона. На сличан начин изграђена једињења позната су и са многим другим елементима.

4) Општа приближна метода теориског израчунавања поларности валентних веза је разрађена засад само за случајеве најпростијих молекула типа AB_x . Она се заснива на квантитативној процени електро-афинитета атома који улазе у састав молекула, а који се може одредити као енергија привлачења везујућих електрона од стране датог атома. Величина електро-афинитета (E) зависи много од структуре типа молекула, па према томе, она је уопште речено променљива за поједине елементе.

Ако се ограничимо на разматрање најпростијег случаја једновалентности атома B , то при прелазу елемента A од прве до седме групе периодног система за његов атом биће типичан следећи низ структура:



Стварне вредности електро-афинитета неких елемената за горње структуре дате су у табlici.

Скала електро-афинитета

Елемент	Cs	Na	Mg	Al	Si	H	P	C	S
Апсолутна (ккал/гр-атом)	89	118	173	218	259	312	354	370	405
Водонична (H = 1,00)	0,29	0,38	0,55	0,70	0,83	1,00	1,13	1,19	1,30
	Cl	N	O	F					
	446	535	635	721					
	1,43	1,71	2,03	2,31					

Полазећи од наведених вредности електро-афинитета (E_A и E_B) поларност валентне везе у неком посебном молекулу AB_x израчунава се према следећој једначини поларности:

$$p_{AR} = \rho \frac{E_B - E_A}{E_B + E_A} \quad \text{или} \quad p_{BA} = \rho \frac{E_A - E_B}{E_A + E_B}$$

где је ρ — мултипликитет (тј. у посматраном најпростијем случају јединица). — Позитиван знак поларности показује, да су електрони који остварују везу померени од првог атома ка другом у датој ознаци код p а негативан — обратно (тј. $p_{AB} = -p_{BA}$). На пример, за HCl добијемо:

$$p_{HCl} = \frac{446 - 312}{446 + 312} = \frac{1,43 - 1,00}{1,43 + 1,00} = 0,18$$

Упоредбе ове вредности са оном у главном тексту наведеном (0,17) показује да је израчунавање задовољавајуће.

§ 5. Типови најпростијих молекула. Сједињавањем два атома по разним типовима веза постају одговарајући двоатомни молекули, схематски приказани на сл. 47. Пошто су јонски и неполарни типови само екстремни случајеви поларног, ми ћемо код даљег излагања поћи баш од овог последњег.

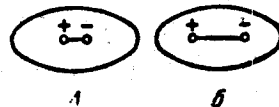


Сл. 47. Разни типови молекула

Полярни молекул, на пример HF, окарактерисан је неравномерношћу расподеле његових електричних набоја. Услед привлачења валентног електронског пара од стране флуора, онај део молекула у коме се он налази, показује изванредан вишак негативног набоја, а део, у коме се налази водоник — позитивног.

До исте претставе може се доћи полазећи с једног донекле друкчијег, општијег гледишта. Сваки молекул садржи у себи честице, наелектрисане негативно (електроне) и позитивно (атомска језгра). За све честице сваког типа може се наћи таква тачка, која ће се понашати као њихов електрични „центар теже“. Његов положај зависи, очигледно, и од распореда самих честица и од величине њихових набоја. Ако се електрични центар теже свих позитивних честица подударом с центром теже свих негативних, онда је молекул у целини окарактерисан равномерношћу расподеле електрицитета, тј. он је неполаран. Ако се електрични центри теже не подударују, онда добијамо поларни молекул. Најзад, у случају врло великог отстојања атома центара теже, имаћемо молекул јонског типа (тј. јонски пар). Такво обрађивање питања даје могућност да се говори о поларности не само двоатомних, већ и више атомних молекула.

Очигледно је, да је отстојање између центара теже супротних набоја код разних молекула различито. У вези с тим је различита и њихова поларност. Она се може окарактерисати квантитативно ако се уведе појам о такозваном *диполу*, под којим се подразумева систем од два по величини једнаких разноимених електричних набоја, распоређена на извесном отстојању један од другог. Ако се узме да је величина сваког набоја у свим случајевима једнака елементарној количини електрицитета (набоју електрона), онда ће растојање између њих, тј. дужина дипола и претстављати поларност молекула. Тако од молекула схематски претстављених на сл. 48, молекул Б биће више поларан. Бројне вредности дужина дипола молекула изражавају се обично у деловима онгстрема.^{1,2}



Сл. 48. Молекули различите поларности

Јача или мања поларност двоатомног молекула непосредно указује на карактер валентне везе између атома који стварају тај молекул.

Сама по себи поларност молекула може се у датом случају грубо оценити, ако се пође од температуре топљења или кључања дотичног једињења: код материја с јонским молекулима обе оне имају врло високе вредности, са неполарним — врло ниске. Једињења, изграђена по типу поларне везе, имају интермедијарне вредности. Тако, раније поменуте материје, имају следеће константе:

Једињење	NaF	HF	FF
Температура топљења (°C) ..	995	-83	-218
Температура кључања (°C) ..	1702	+20	-187

Код сложенијих случајева треба већ разликовати општи карактер молекула од карактера појединих веза. Одлучујући значај за први има обично присуство или отсуство јона. Ако су они ту, материја се у односу на топлјивост и испарљивост понаша аналогно оним, који су састављени од најпростијих јонских молекула, у противном случају — слично онима, који се састоје од најпростијих поларних или неполарних молекула. Тако, на пример, SO_2 нема јонских веза и његова тачка топљења се налази на 17° . Обратно, код Na_2SO_3 веза натријума са кисеоником је јонска и ова се со топи тек на 884° . Карактер појединих веза сложенијег једињења може се грубо одредити (на сличан начин као и у случају двоатомних молекула) ако су познате особине елемената који улазе у његов састав и ред, којим су његови атоми спојени један са другим.^{3,4}

Ма колико да структурна формула молекула (I § 6) показује распоред по коме су атоми спојени један са другим, ипак она ништа не говори о њиховом узајамном распореду у простору. Међутим, познавање овог распореда је веома важно у хемији. Данас постоји низ метода које дају могућност да се одреди *просторна структура* молекула и тиме се добија њихов много потпунији и тачнији опис.^{5,6}

На слици 49 дате су, као пример, структуре неких молекула типа AB и AB_2 , при чему су отстојања између језгара дата у онгстремима. За троугласте молекуле дате су и вредности угла (α).

Растојање d између атомских језгара које карактерише просторну структуру молекула, може се приближно сматрати као збир радијуса одговарајућих атома. Ови такозвани ковалентни радијуси, тј. радијуси атома у молекулима изграђени по типу ковалентне везе, дати су за низ елемената у доњој табели (у онгстремима):

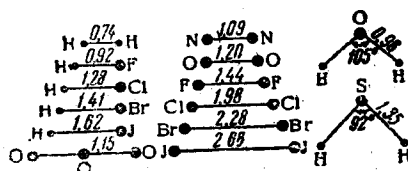
F	Cl	Br	J	O	S	Se	Te	N	P	As	C	Si	Ge
0,72	0,99	1,14	1,33	0,73	1,04	1,16	1,35	0,74	1,11	1,22	0,77	1,16	1,27

Величина ковалентног радијуса водоника је мање стална него код осталих елемената али је у већини случајева близу 0,30. Простим сабирањем два ковалентна радијуса добија се приближна вредност d каквог другог молекула. На пример, за HCl добијамо $d = 0,30 + 0,99 = 1,29 \text{ \AA}$, док директно експериментално одређивање даје $d = 1,28 \text{ \AA}$.⁷

Допуне

1) За карактеристику поларности молекула често се употребљава не непосредно дужина (l) већ такозвани момент дипола (μ), који представља производ те дужине с величином елементарног електричног набоја. Знајући момент дипола (који се обично и одређује експериментално), може се лако израчунати његова дужина (у cm): На пример, за молекул водоник-хлорида $\mu = 1,04 \cdot 10^{-18}$. Одатле $l = (1,04 \cdot 10^{-18}) : (4,80 \cdot 10^{-10}) = 0,22 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 0,22 \text{ \AA}$.

2) Знајући из огледа дужину дипола (l) двоатомног молекула и растојање (d) између језгара атома који га образују, може се дељењем прве величине с а другом добити квантитативна оцена поларности карактеристичне валентне везе за дату молекулу. На пример, за HCl имамо $l = 0,22 \text{ \AA}$ и $d = 1,28 \text{ \AA}$. Огуд се добија број 0,17, који смо навели у претходном параграфу. Нажалост, примена овакве методе директне оцене поларности ограничена је засад на онај мали број случајева, када су за дату везу истовремено познате вредности и l и d .

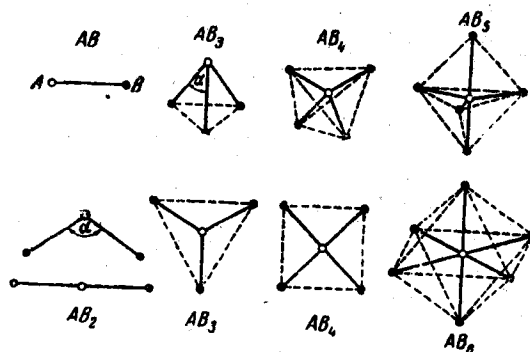


Сл. 49. Распоред атомских језгара у неким најпростијим молекулима

3) Карактер валентних веза у полиатомном молекулу обично се не може одредити на основу његове експериментално одређене поларности у целини. На пример, молекули типа AB_4 су неполарни, али то никако не доказује неполарност веза $A-B$. Стварни узрок целокупне неполарности сличних молекула стоји у вези са специфичношћу њихове просторне структуре (у којој се поларности трију веза тачно компензују поларношћу четврте).

4) Детаљна карактеристика расподеле електрицитета у унутрашњости молекули захтева одређивање степена електронске засићености сваког од атома који образују дати молекул, а која се може изразити помоћу његовог *ефективног набоја* (δ). Овај се бројно одређује (у e -јединицама) као алгебарски збир поларности веза, које везују дати атом са свим осталим атомима.

За случај молекула типа AB_x (види § 4, доп. 4) имамо: $\delta_B = p_{BA}$ и $\delta_A = x \cdot p_{AB}$. На пример, у молекулу воде $p_{HO} = 0,34$; откуд је $\delta_H = +0,34$ и $\delta_O = -0,68$. Директан рачун на основу експерименталних података (просторне структуре и диполног момента код пара) даје скоро исте вредности $\delta_H = +0,33$ и $\delta_O = -0,66$. Нажалост, теориско израчунавање ефективних набоја је засад могуће само за најпростије молекуле типа AB_x .



Сл. 50 Типови просторних структура молекула AB_x

5) Типови просторних структура најпростијих молекула AB_x приказани су на сл. 50. Пошто двоатомни молекул AB може бити само линиски, за његов потпуно тачан опис довољно је само знати растојање (d) између језгара оба атома. Ово растојање обично износи око 1—3 Å.

Троатомни молекули AB_2 имају најчешће облик равнокраког троугла с атомом A на врху. За њихов тачан опис потребно је познавати не само растојање d , већ и угао на врху троугла (α). Ређе се среће линиски облик молекула AB_2 који се може сматрати као специјалан случај троугла ($\alpha = 180^\circ$).

За молекул AB_3 најобичнији облик је тространа пирамида с атомом A на врху. Осим растојања d , за детаљан опис структуре мора се знати и угао α на врху или висина (h) пирамиде. Мање карактеристичан је за молекул AB_3 облик равног троугла с атомом A у центру који се може сматрати као специјалан случај обичне пирамидалне структуре ($\alpha = 120^\circ$ и $h = 0$).

Структура молекула AB_4 одговара у огромној већини случајева облику правилног тетраедра с атомом A у центру. Пошто се углови у правилном тетраедру међусобно једнаки и имају константну величину ($\angle BAV = 109,5^\circ$), довољно је за тачан опис његове структуре знати растојање d . Облик квадратне пирамиде с атомом A на врху није карактеристичан за молекул AB_4 , али се понекад среће њен граничан случај ($h = 0$) — раван квадрат с атомом A у центру. Слично правилном тетраедру, ова се структура може описати једном величином d јер су и овде углови међусобно једнаки и константни ($\angle BAV = 90^\circ$).

Релативно ретко се сусрећу атомске комбинације AB_5 које обично имају структуре тригоналне бипирамиде с атомом A у центру. Ова се просторна фигура да лако замислити, ако у мислима саставимо базама две правилне тростране пирамиде.

Супротно претходном случају, атомске комбинације типа AB_6 срећу се врло често. За све њих је карактеристичан облик правилног октаедра с атомом A у центру. Како су углови правилног октаедра увек међу собом, једнаки и константни ($\angle BAV = 90^\circ$) то је за тачну карактеристику просторне структуре довољно знати растојање d .

6) Ако други атоми везани за централни атом (A), нису једнородни, то малопроеписане просте структуре претрпе мање или веће промене; у вези с тим њихов опис постаје сложенији. Тако, у случају троатомног молекула ABC потребно је знати не једно већ два растојања $d(AB)$ и $d(AC)$, за четворатоми $ABCD$ — три растојања и три угла итд. Због ових компликација, просторне структуре оваквих молекула засад су проучене још релативно мало.

7) У главном тексту наведене вредности ковалентних радијуса одговарају пристој ковалентној вези између одговарајућих атома. Ако постоји двогуба веза, оне се смањују приближно за $0,1 \text{ \AA}$, ако постоји трострука — за $0,2 \text{ \AA}$. Адитивност ковалентних радијуса је мањевише строга само код слабо поларних веза.

§ 6. Међумолекулске силе. Као и свуда у природи, између молекула дејствују силе привлачења које су управо пропорционалне производу маса узајамно дејствујућих тела и обрнуто пропорционалне квадрату растојања између њихових центара (Закои гравитације). Али, због незнатне масе појединих молекула, ове силе су у датом случају тако мале, да се могу практично занемарити. Међутим, већ из чињенице да постоји чврсто и течно агрегатно стање материје произилази да несумњиво постоји узајамно привлачење молекула.

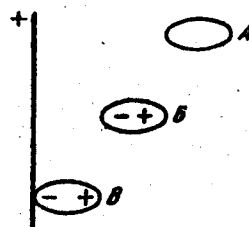
Објашњење природе међумолекулских сила постало је могуће тек на основи науке о унутарњој структури материје. Показало се, да су те силе електричног порекла и да су способне да се манифестују у разним облицима. Најпростији од тих облика одређен је основним законом електростатике (Кулои, 1785 г.): сила узајамног дејства између две наелектрисане честице управо је пропорционална производу њихових набоја и обрнуто пропорционална квадрату растојања између њихових центара.¹

Ове такозване кулоновске силе играју главну улогу у реакцији између јона. Али очигледно, да оне не могу деловати између неутралних молекула који немају сувишних електричних набоја. За разумевање суштине њиховог узајамног дејства неопходно је претходно одговорити на питање о односу молекула према спољњем електричном пољу.

Размотримо прво најпростији случај неполарног молекула (A , сл. 51). Ако се он у току свог хаотичног кретања довољно приближи извору електричног поља, то ће ово почети да делује на атомска језгра и на електроне који улазе у састав молекула: све са пољем истоимено наелектрисане честице биће од поља одбивене, све супротно наелектрисане — привучене. Услед тога, електрична тежишта позитивних и негативних набоја биће померена једно према другом и у молекулу створиће се дипол (B , сл. 51). Овај ће изазвати даље привлачење молекула од стране извора поља, при чему ће се његов дипол још повећати (B , сл. 51).

Стварање дипола у неполарном молекулу је непосредно везано са његовом деформацијом, тј. отступањем од оне нормалне унутарње структуре, која је у отсуству спољних утицаја најстабилнија. Према томе, дејством спољашњег поља изазвани (индуковани) дипол постоји само докле, док делује поље. Величина таквог индукованог дипола биће утолико већа, уколико је јаче поље и уколико се лакше деформише дати молекул, тј. уколико је већа његова деформациона способност (деформљивост).

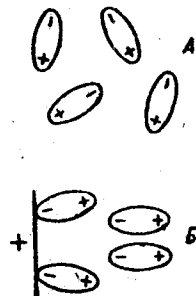
Ова је способност утолико већа, уколико се може лакше извести међусобно померање електрона и атомских језгара који граде молекул. Како су



Сл. 51. Поларизација неполарног молекула

најслабије везани с атомским језграма електрони који се налазе на периферији, то ће њихово померање под дејством спољњег поља играти главну улогу при деформацији.^{2,3}

У случају поларних молекула, који имају константан дипол, дејство спољњег електричног поља манифестује се нешто друкчије него у случају неполарних. Хаотично распоређени у отсуству електричног поља, поларни молекули (А, сл. 52) под његовим дејством окрећу према њему супротно наелектрисане крајеве својих дипола, тј. оријентишу се на одређени начин према електричном пољу (Б, сл. 52). Истовремено се врши мања или већа деформација молекула, због чега се њихови диполи повећавају. На тај начин *поларизација* поларног молекула, тј. целокупно дејство електричног поља, састоји се од два ефекта — оријентације молекула и његове деформације



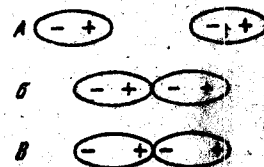
Сл. 52. Поларизација поларних молекула

$$\text{поларизација} = \text{оријентација} + \text{деформација}$$

При осталим једнаким условима оријентација молекула иде утолико лакше уколико је већи његов дипол. Зато ће релативно слаба електрична поља оријентисати и привлачити молекуле утолико јаче уколико су ови више поларни.

Са повећањем јачине поља све већи значај почиње да има деформљивост молекула. Индуковани дипол створен услед деформације, сабирајући се са перманентним, може да створи толико знатан резултативни дипол, да првобитно мање поларни молекули, али који се даје лакше деформисати, постаје више поларан и буде јаче привучен. При довољној јачини поља и већој деформљивости, ово се исто може применити и на неполарне молекуле чија се поларизација своди само на деформацију.⁴⁻⁶

На основу свега горе изложеног, сада можемо прећи на питање о међумолекулском узајамном дејству. Претпоставимо, да се два поларна молекула налазе доста близу један другоме. Пошто се истоимено наелектрисани крајеви (полови) њихових дипола узајамно одбијају, а супротно наелектрисани узајамно привлаче, то оба молекула теже да се оријентишу један према другоме на тај начин, да се баш разномени полови приближе један другоме. При таквом њиховом распореду (А, сл. 53) узајамно привлачење супротних полова само се делимично компензује узајамним одбијањем једноимених полова, који се налазе на већем растојању. Услед тога између молекула почињу да делују силе привлачења које су условљене узајамним дејством њихових перманентних дипола и које се зову *оријентационе силе*. Захваљујући тим силама оба се молекула приближују (Б, сл. 53) и мање или више чврсто се привуку један другоме.

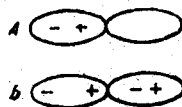


Сл. 53. Схема међусобног дејства два поларна молекула

Истовремено се дешава известна деформација сваког од њих под дејством приближеног поља суседног молекула. Индуковани диполи, створен на рачун ове деформације, узајамно дејствују један на други додатно перманентном и тим самим проузрокују такозване *индукционе силе*, које се такође манифестују узајамним привлачењем молекула. *Суперпозиција*

ових и оријентационих сила везана са повећањем дипола (В, сл. 53) води допунском појачавању међумолекулског дејства.

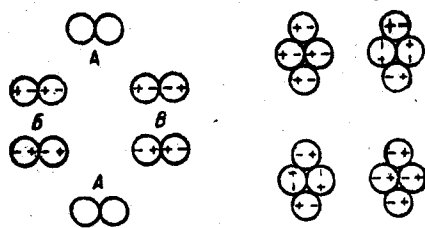
Случај узајамног дејства поларног и неполарног молекула (А, сл. 54) разликује се од малопре посматраног само у томе што се најпре у неполарном молекулу ствара индуковани дипол (В, сл. 54), који затим ступа у дејство са диполом поларног молекула. Напротив, случај узајамног дејства два неполарна молекула тражи већ принципијелно друго објашњење. Доиста, ако оба молекула немају перманентне диполе, то међу њима, чини се, не би требало да постоје никакве силе привлачења. Али познато је да, например, инертни гасови при довољном снижењу температуре прелазе у течно и затим у чврсто стање. Из тога следује, да између њихових неполарних једноатомних молекула ипак делују неке силе привлачења.



Сл. 54. Схема међусобног дејства поларног и неполарног молекула

Природу ових такозваних *дисперзионих* сила наука је објаснила тек релативно скоро, при чему се показало да је њихово постајање тесно везано са оним непрекидним кретањем у коме се налазе унутарњи саставни делови молекула — атомска језгра и електрони. Извесна схематска престава о дисперзионим силама може се добити помоћу сл. 55.

Претставимо себи два атома инертног гаса који се налазе близу један другог (А, сл. 55). Захваљујући непрекидном обртању електрона и осцилаторном кретању језгара, увек се може догодити да се у сваком од ових атома привремено помере делови електронских путања у односу на језгро и тиме проузрокује привремено стварање дипола. Али сваки од тих дипола својим набојима неминовно ће утицати на оријентацију сличног привременог дипола створеног у суседном атому; при томе ће утицати потпуно одређено: у смислу зближавања разноимених полова (В, сл. 55), а не: једноимених (В, сл. 55). Ма да на такав начин створени диполи могу постојати само врло кратко време, ипак извесна координација оријентације сачуваће се и код сваког њиховог поновног стварања (Г, сл. 55). Суседство њихових разно-



Сл. 55. Схема модела за објашњење дисперзионог узајамног дејства

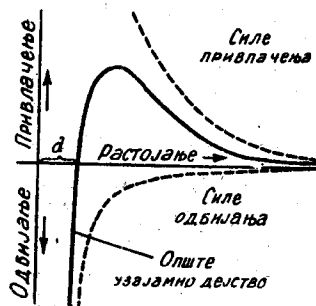
имених полова се практично непрекидно обнавља. Баш овим су и условљене силе привлачења које непрекидно делују између честица и које се зову дисперзионе силе.

Сви горе наведени облици међумолекулског узајамног дејства зову се заједничким именом *међумолекулске силе*. Релативан значај сваког облика ма за који случај зависи углавном од две особине молекула који се међусобно

привлаче — од њихове поларности и склоности ка деформацији. Са повећањем поларности расте улога оријентационих сила, са повећањем деформационе способности већа је улога дисперзионих сила. Индукционе силе зависе од оба фактора, али они обично имају само другоразредну улогу.⁷⁻⁹

Са становишта општег карактера, испољавања међумолекулске силе се принципијелно разликују од кулоновских сила својом једноставношћу. Док се дејство кулоновских сила испољава и у привлачењу (код супротно наелектрисаних честица) и у одбијању (код истоимених набоја) дотле се међумолекулске силе увек испољавају само у привлачењу.

Али код врло тесног контакта ма којих честица почиње оштро да се манифестује узајамно одбијање њихових спољњих електронских слојева.



Сл. 56. Схема сила привлачења и одбијања

Силе одбијања, које се на тај начин стварају, а које су изванредно јаке код непосредног контакта честица, слабе много брже него силе привлачења са повећањем растојања (сл. 56). Према томе, целокупно међусобно дејство честица при њиховом приближавању изражава се прво узајамним привлачењем које се стално повећава, затим почиње да се смањује и најзад прелази у одбијање. Растојање између центара честица (d), на којем се привлачење управо изједначаје с одбијањем, одговара стабилној равнотежи и карактеристично је за просторну структуру одговарајуће материје.

Допуне

1) Када се карактерише узајамно дејство честица, често се мора говорити не о силама, већ о енергији њиховог узајамног дејства (тј. о раду који је потребно утрошити да би се честице потпуно одвојиле једна од друге). У том случају у именитељу једначине основног закона електростатике не стоји квадрат већ први степен растојања.

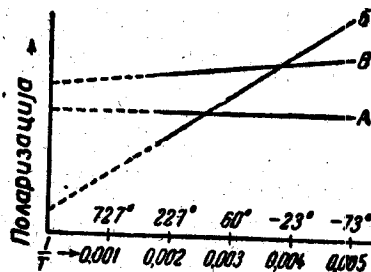
2) У случају атома истог хемиског типа (на пример инертних гасова), јачина везе спољашњих електрона одређује се пре свега њиховим растојањем од језгра, које се може грубо оценити према броју електронских слојева атома: са повећањем броја тих слојева постаје слабија веза између језгра и електрона, који су највише од њега удаљени. Према томе, са повећањем броја електронских слојева у атомима истог хемиског типа повећава се њихова деформљивост. На пример, ако пређемо од He (1 електронски слој) ка Xe (5 електронских слојева), она ће се двадесет пута повећати.

3) Због међумолекулског узајамног дејства склоност молекула ка деформацији није једнака простом збиру деформационих способности атома који га образују. Ипак, значај удаљености спољњег електронског слоја сваког од атома од језгра остаје на снази. Други важан фактор је сама атомност молекула: уколико је већи број атома у њему, уколико се при осталим истим условима повећава и његова целокупна деформљивост. Пошто повећање броја електронских слојева у сваком атому (везано са порастом атомске тежине) као и повећање броја атома у молекулу води неизбежно ка повећању његове масе, то се може сматрати да у низу хемиски сродних честица са повећањем молекулске тежине расте и склоност ка деформацији.

4) Пошто је склоност ка деформацији сложених честица у разним правцима различита, то индуковани дипол, који се ствара при деформацији поларног молекула, може имати други правац него перманентан. У том случају резултујући дипол јесте геометриски збир обе компоненте (који се изналази по правилу паралелограма сила).

5) Деформација молекула у електричном пољу везана је за савлађивање њихових отпора према промени структуре и практично не зависи од температуре. Напротив, оријентација се своди на савлађивање хаотичног распореда молекула, који зависи од њиховог топлотног кретања. Са повећањем температуре ово кретање постаје интензивније и тиме се све више отежава оријентација. У вези с тим, оријентациони део поларизације (а с тим и поларизација поларних молекула) смањује се са повећањем температуре, док деформациони део (и једино од тога зависна поларизација неполарних молекула) остаје непромењен.

6) Из изложених претстава проистиче принцип основне експерименталне методе проучавања поларности молекула и њихове деформационе способности. Ако се на дијаграм (сл. 57) на апсисну осу нанесу вредности реципрочне апсолутној температури ($1/T$)



Сл. 57. Зависност поларизације молекула од температуре

на којој се врши мерење поларизације, а вредности ове на ординату, онда се за сваку дату врсту молекула све експериментално одређене поједине тачке налазе по правилу на једној правој линији. Ако ова линија иде паралелно са апцисом (A , сл. 57), онда то значи да поларизација датог типа молекула не зависи од температуре, тј. да су ти молекули неполярни. Уколико је већи угао нагиба праве линије према апциси, утолико је већа зависност поларизације од температуре тј. утолико је већи оријентациони део поларизације молекула, а према томе и њихова поларност. Полазећи од бројне вредности угла нагиба, може се израчунати величина перманентног дипола датих молекула. С друге стране, отсеци добивени на ординати продужењем експерименталних правих, јесу непосредна мера деформације коју претрпе молекули у датом електричном пољу. Доиста, сама ордината одговара бескрајно високој температури на којој је оријентациони део поларизације једнак нули и она је цела условљена само деформационим ефектом. Према томе, на основу правих на сл. 57 може се извести електрична карактеристика молекула. Тако права B одговара молекулима са великим перманентним диполом и малом склоношћу ка деформацији, права B' — молекулима са малим перманентним диполом и великом склоношћу ка деформацији итд.

7) Све изложено у главном тексту може се лепо приказати помоћу наведених упоредних података за неке просте молекуле који су окарактерисани различитим поларностима и деформационим способностима.

Релативне вредности појединих компонената међумолекулских сила

Једињење	Релативна поларност молекула ($H_2O = 1$)	Релативна деформациона способност молекула ($H_2O = 1$)	Оријентационе силе %	Индукционе силе %	Дисперзионе силе %
H_2O	1,00	1,00	76,9	4,1	19,0
NH_3	0,80	1,49	45,0	5,3	49,7
HCl	0,56	1,78	14,4	4,2	81,4
HBr	0,44	2,42	3,3	2,2	94,5
HJ	0,21	3,65	0,1	0,4	99,5

Из таблице се види да оријентационе силе играју доминантну улогу само у случају молекула H_2O , који су јако поларни и тешко се деформишу. Мора се подвући, да вода заузима неки изузетан положај: по правилу је деформациона способност јако поларних молекула знатно већа, него код H_2O , а главну улогу у њиховим узајамним дејствима играју ипак дисперзионе силе. Ово се, утолико пре, односи и на слабо поларне и неполярне молекуле.

8) Важна особина дисперзионих сила јесте за њих карактеристична *ограниченост сфере дејства*. Док се енергија кулоновског узајамног дејства смањује пропорционално првом степену растојања, докле енергија дисперзионог узајамног дејства опада пропорционално шестом степену растојања. Друкчије речено, ако се растојање између честица удвостручи, кулоновско узајамно дејство постаје два пута слабије, а дисперзионо 64 пута слабије. Из тога следује, да је неопходно довољно зближавање честица које реагују, да би се дисперзионе силе приметно испољиле.

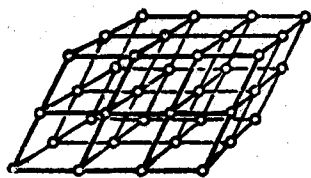
Друга важна особина дисперзионих сила јесте њихова *адитивност*: свака се честица може истовремено налазити у дисперзионом узајамном дејству ма с којим бројем честица, које се налазе у њеној непосредној близини. Уз то, сваки атом каквог молекула може мање-више независно ступати у дисперзионо узајамно дејство с атомима других молекула. Зато се целокупно дисперзионо узајамно дејство сложених молекула може грубо замислити као збир узајамног дејства појединих атома.

Трећа важна особина дисперзионих сила јесте њихова *универзалност*. Ако је за појаву кулоновских сила потребно присуство електричних набоја на узајамно делујућим честицама, а за појаву оријентисаних сила — присуство перманентних дипола, то за дисперзионе силе сва оваква ограничења отпадају; ако постоји само довољно тесан контакт, дисперзионо узајамно дејство јавља се између ма којих честица. Ма да су дисперзионе силе много слабије него кулоновске, ипак оне играју извесну улогу чак и при међусобном дејству јона.

9) Раније је већ било речено, да степен учешћа дисперзионог узајамног дејства зависи углавном од склоности одговарајућих молекула ка деформацији која у низу хемиски сродних једињења расте са повећањем молекулске тежине. Уједно с тим, баш ово диспер-

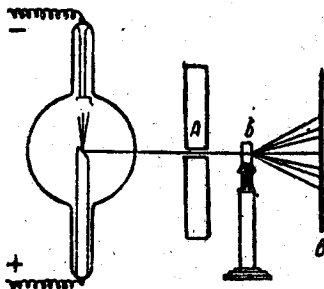
зионо узјајмно дејство одређује, по правилу, те опште силе привлачења које дејствују између молекула. Али уколико су оне веће, утолико се теже, тј. на све вишим температурама, остварује прелаз одговарајуће материје из чврстог у течно, а затим у гасовито стање (упореди II § 2). Баш зато се обично и примећује, да у низу хемиски сродних материја састављених од неполарних или поларних молекула, температуре топљења и кључања расту са повећањем молекулске тежине. Као добар пример ове опште правилности може да послужи ток промене обе константе у низу инертних гасова.

§ 7. Структура чврстих тела. Супротно честицама гасова и течности, које се могу мање-више слободно премештати, честице чврсте материје могу вршити само релативно незнатна осцилаторна кретања око одређених тачака. Теориски би требало очекивати да су ове тачке распоређене у простору по строго одређеном распореду и одговарају чворовима просторне решетке једног или другог типа (сл. 58).

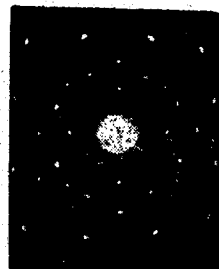


Сл. 58. Пример просторне решетке

Директна потврда овог теориског закључка огледом постала је могућа само после 1912 год., када се показало да рендгенски зраци скрећу при пролазу кроз кристал, при чему карактер скретања правилно зависи од распореда честица кристала. Схема употребљене апаратуре приказана је на сл. 59. Узани сноп рендгенских зрака, пропуштен кроз оловну дијафрагму (А), пролази кроз кристал (В) и даје на постављеној фотографској плочи (В) низ мрља, које су правилно распоређене око централне мрље (изазване нескупним зрацима), као што се то види на сл. 60.



Сл. 59. Схема апаратуре за рендгенско испитивање кристала



Сл. 60. Лауе-ов рендгенскогнрам кристала MgO

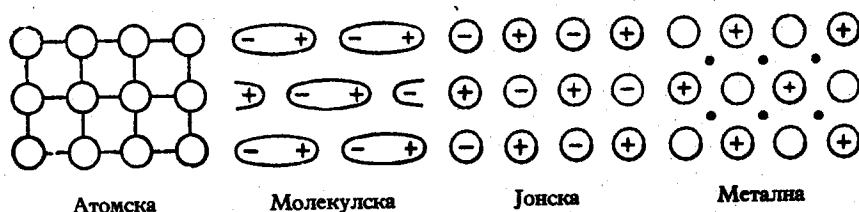
На основу оваквих фотографија извршена израчунавања омогућила су не само да се тачно одреди узјајмни просторни распоред честица, већ и да се добију индикације по питању о самој њиховој п р и р о д и. Са тог гледишта потребно је разликовати четири главна типа структуре чврсте материје схематски претстављена на сл. 61.

Као што показује сам назив, атомска структура је окарактерисана пре свега тим, да су у чворовима просторне решетке распоређени поједини а т о м и. Ови су међу собом сједињени обичним ковалентним везама (што је на сл. 61 схематски приказано спајним линијама). Због тога што су све ове везе потпуно равноправне међу собом, нема разлога да поједине атоме спајамо у засебне молекуле, већ цео кристал треба сматрати као једну једину цинновску честицу.

По атомском типу саграђене чврсте материје окарактерисане су обично високим температурама топљења и великом тврдоћом. Ове особине објашњавају се тиме да ковалентне везе сједињују атоме међу собом врло чврсто. Као типичан пример чврстих материја које имају атомску структуру може да послужи дијамант у коме је сваки атом угљеника непосредно везан за четири друга.

Особности молекулске структуре одређене су присуством, у чворовима просторне решетке, неполарних или поларних молекула који су везани међу собом само међумолекулским силама. Ма да ови молекули могу бити понекад и једноатомни (код инертних гасова), ипак по свим својим особинама решетка остаје молекулска. Према томе, разлика између молекулских и атомских структура зависи не толико од типа честица, колико од карактера њиховог узајамног дејства. Како међумолекулске силе привлаче честице једна другој само релативно слабо, чврсте материје молекулске структуре окарактерисане су обично ниским температурама топљења и малом тврдоћом.¹

Типична за чврсто стање материје, образоване од јонских молекула, јесте јонска структура, окарактерисана присуством појединих јона у чво-



Сл. 61. Главне структуре чврсте материје

ровима просторне решетке. Као што показује сл. 61, сваки од њих се налази у потпуно истоветном односу према свим јонима супротног знака који га непосредно окружују. На тај начин, при прелазу у чврсто стање, поједини молекули потпуно губе своју индивидуалност, цео кристал јонског једињења претставља једну циновску честицу.

Кулоновске силе које делују у јонским структурама условљавају много јаче привлачење међу честицама него међумолекулске силе. У вези с тим и температура топљења и тврдоћа јонских једињења је знатно већа, него код материја које су саграђене од поларних и неполарних молекула.²

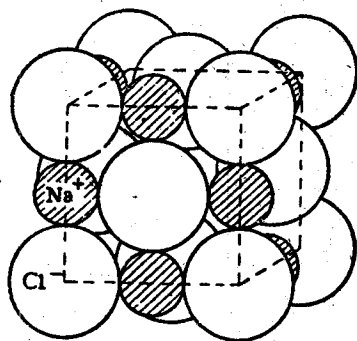
Метална структура, карактеристична за метале у њиховом чврстом (и течном) агрегатном стању, битно се разликује својом компликованом структуром од горе наведених. Према савременим претставама, ова структура садржи истовремено атоме како неутралне, тако и јонизоване, тј. такве, који су одвојили изврстан део својих валентних електрона. Пошто су сви атоми неког датог метала истоветни, сваки од њих има исту могућност да се јонизује. Друкчије речено, прелаз електрона од неутралног атома ка јонизованом може да се врши без утрошка енергије. Услед тога се у металној структури непрекидно врши измена електрона и увек постоји нека количина слободних електрона који у датом моменту не припадају неким одређеним атомима. На схеми сл. 61 ови слободни електрони приказани су тачкама.

Сасвим незнатне димензије електрона допуштају им, да се могу мање-више слободно кретати по целом металном кристалу. У вези с тим овај се

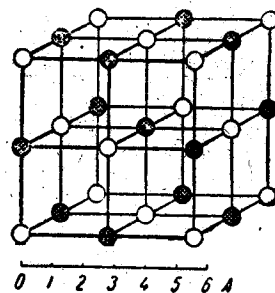
може схватити као просторна решетка, састављена од неутралних атома и позитивних јона и загњурена у атмосферу „електронског гаса“. Пошто сваки структурни елемент металног кристала није нарочито везан ни за један други, то овакав кристал претставља једну циновску честицу.

Присуство слободних електрона у свим металним структурама условљава постојање општих особина метала. Ту долазе пре свега такви за њих карактеристични спољни знаци, као што су непровидност, метални сјај и у већини случајева сива боја. Са слободом кретања електрона је непосредно везана електропроводљивост метала и њихово добро провођење топлоте. Све ове особине веома одликују метале од чврстих материја с атомском или јонском структуром као што су дијамант и NaCl .^{3,4}

Као што се из изложеног види, опште особине метала су на један или други начин везане за присуство слободних електрона. Уколико је њихова концентрација већа, утолико су јасније изражене особине металног стања.



Сл. 62. Паковање јона у кристалу NaCl



Сл. 63. Схема структуре кристала NaCl

Али код појединих метала концентрација слободних електрона може бити врло различита. С друге стране, иеминовно се морају појављивати индивидуалне особине неутралних атома и позитивних јона, који се налазе у чворовима просторне решетке. Због тога, и поред општих особина, сваки метал има и низ сопствених особина које су специјално карактеристичне за њега. На пример, врло јако варирају температуре топљења појединих метала и њихова тврдоћа. Тако, натријум се топи на 100° , а хром на око 1800° , натријум је по тврдоћи близак воску, а хром дијаманту.⁵⁻⁷

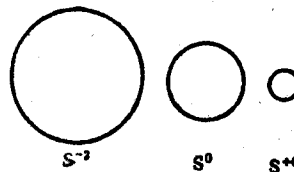
После разматрања чврстог агрегатног стања потребно се је мало зауставити на унутарњој структури течности. „Морамо признати, да различито од гасова честице течности су зближене, а различито од чврстих тела лако покретљиве“ писао је Д. И. Мендељејев (1887 г.). До релативно недавног времена рачунало се, да су течности, слично гасовима, окарактерисане отсуством ма каквог уређеног распореда честица. Али у самој ствари то није тако: имајући могућности да се слободно крећу, честице течности заузимају претежно неки одређени положај једна према другој. Стање течности може се врло грубо упоредити са стањем велике балске сале у којој велики број парова, без обзира на поједина приближавања и разилажења која настају услед сталне промене места, у целини ипак чува изврстан распоред.

Према томе, постоји изврстан ред у узајамном распореду честица течности. Када се она приближава температури мржњења (тј. чврстом стању)

ова уређеност унутарње структуре јасније се изражава. Напротив, када се течност приближава температури кључања (тј. гасовитом стању), све се више повећава неред у узајамном распореду честица. На тај начин, са становишта унутарње структуре, течно агрегатно стање је уствари п р е л а з н о између чврстог и гасовитог.⁶

У почетку параграфа већ је примећено, да испитивање материје помоћу рентгенских зрака допушта да се тачно одреди просторни распоред честица. Тим самим створена је за хемију изузетно важна могућност одређивања димензија (тачније — сфере дејства) појединих атома и јона. На пример, радијус јона Na^+ једнак је $0,98 \text{ \AA}$, јона Cl^- — $1,81 \text{ \AA}$. Оба јона могу грубо да се претставе као лопте спаковане у кристалу NaCl као што је приказано сл. 62. Обично се кристалне структуре материје, приказују схематски, не обзирајући се на димензије честица, већ показујући само њихов узајамни распоред (сл. 63).

Радијуси (сфере дејства) неутралних атома Na и Cl једнаки су $1,86 \text{ \AA}$, односно $0,99 \text{ \AA}$. Из упоређења величина јонских и атомских радијуса види се, колико јак утицај на димензије има одавање или присаједињавање електрона од стране атома. За један исти елемент тај утицај је прегледно приказан на сл. 64, где су дате, повећане 50 милиона пута, размере атома сумпора у неутралном (S^0), негативно дво-валентном (S^{2-}) и позитивно шестовалентном (S^{6+}) стању. Код даљег проучавања имаћемо често посла са димензијама атома и јона, јер од њих јако зависе многе особине материје.⁹

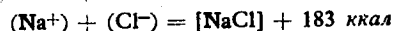


Сл. 64. Утицај валентног стања на димензије атома

Допуне

1) Свака молекулска решетка може се рашчланити на решетке појединих атома, које ју сачињавају. Такво рашчлањавање (тј. тачно одређивање положаја сваког атома) даје могућност, да се изведу важни закључци о унутарњем склопу с а м и х м о л е к у л а. Напротив, при разматрању особина кристала, ово у већини случајева није неопходно, јер су растојања између појединих атома у молекулу обично знатно мања, него растојања између суседних молекула. Због тога, у својству п р и м а р н о г с т р у к т у р н о г е л е м е н т а кристала молекул се може сматрати као целина.

2) Силе привлачења између јона у кристалу окарактерисане су величином е н е р г и је кристалне решетке, под којом се подразумева енергија која се може издвојити при стварању грам-молекулске количине кристала од слободних гасовитих јона. Тако за NaCl ($58,5 \text{ гр}$) имамо:

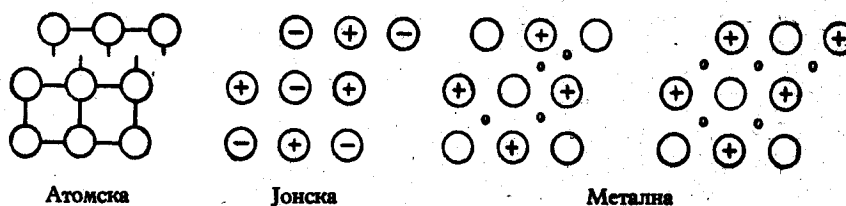


Очигледно је, да се при разлагању кристала на слободне гасовите јоне мора апсорбовати иста количина енергије.

3) Веома важна особина типичних метала јесте њихова релативно велика м е х а н и ч к а д е ф о р м љ и в о с т, која омогућује да се металу да потребни облик путем одговарајуће обраде на хладно („хладна обрада“) или на високим температурама („врела обрада“). Према дефиницији М. В. Ломоносова „металом се зове сјајно тело, које се може ковати“. Напротив, чврсте материје сличне дијаманту и NaCl јесу крте, тј. при покушају да се механички обраде оне се ломе.

Узроци такве велике разлике особина могу да се објасне на основу сл. 65. Резултат сваког механичког дејства на чврсту материју састоји се у померању појединих слојева његове просторне решетке. Код таквог померања у а т о м с к о ј с т р у к т у р и губи се повезаност између слојева услед кидања валентних веза, у ј о н с к о ј — услед узајамног одбијања једноимено наелектрисаних јона. Потпуно друкчије стоји ствар код м е т а л н е структуре; због могућности слободног премештања електрона, веза између слојева остаје све време сачувана.

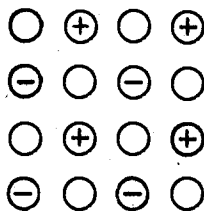
4) Када метал садржи примесе (нарочито елементе који се знатно разликују од њега по свом хемиском карактеру), ове проузрокују поремећај његове структурне хомогености и тим самим отежавају клизање појединих слојева просторне решетке једног према другом. Њихов утицај на механичку деформацију може бити грубо упоређен са дејством песка који је присут испод шина саоница које се крећу по леду. С друге стране примесе такође смањују и слободу кретања електрона, с чиме у вези стоји обично и опажено смањење проводљивости електрицитета и топлоте метала када они садрже нечистоће. Овај утицај примесе је практички искоришћен за добијање различитих технички важних легура, чије се особине обично јаче или слабије разликују од одговарајућих особина полазних метала.



Сл. 65. Схема померања слојева у разним типовима структура

5) Већ у главном тексту наведени примери показују да силе привлачења, које делују у металима, морају имати сложену природу. Вероватно метална веза која сумарно претставља ове силе своди се углавном на истовремену суперпозицију обичних ковалентних веза (између неутралних атома) и кулоновског привлачења (између јона и слободних електрона). Релативна вредност сваке од ових компоненти баш и одређује карактер испољавања „металних“ особина у чврстом и течном стању. Напротив, паре метала састоје се од појединих молекула (обично једноатомних) и понашају се аналогно осталим гасовитим материјама. Према томе, метална веза је карактеристична само за чврсто и течно стање: она је особина не појединих честица, већ њиховог агрегата.

6) Метална структура се може сматрати као прелазна између атомске и јонске. Дојста, присаједињују слободне електроне металне структур (сл. 61) њеним позитивним јонима или неутралним атомима, добијамо одговарајућу атомску или јонску структуру. Друкчије речено, металну структуру можемо замислити као да одговара таквом стању, у коме су се електрони већ издвојили из појединих атома, али се нису још спојили са другим. Постојаност таквог интермедијарног стања баш и чини карактеристичну особину метала.



Сл. 66. „Безелектронска“ схема структуре метала

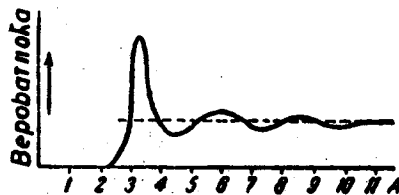
7) Осим већ изложених, постоје такође и два друга схватања о унутарњој структури метала. Према једном од њих (старијем), сви атоми метала су јонизовани, тј. он је састављен само од позитивних јона и слободних електрона. Према другом схватању (које је недавно предложено) сматра се да се метал састоји од неутралних атома, позитивних и негативних јона датог елемента, тј. слободни електрони су искључени при оваквом разматрању. Структура метала са овог „безелектронског“ гледишта приказана је помоћу схеме на сл. 66. Пошто између појединих атома постоји стална измена стања (условљена изменом електрона), добра проводљивост метала и њихова деформљивост не налазе се у контрадикцији са овим схватањем. Али заједничке оптичке особине метала указују на то да у њима вероватно постоји „електронски гас“.

8) Све што је у главном тексту изложено, по питању унутарње структуре течности може се добро илустровати експерименталним подацима за живу (сл. 67). Ако би у течной живи сви атоми били распоређени један према другом по неком строго одређеном распореду (као у чврстом телу), крива вероватноће налажења неког атома који се налази на извесном растојању од полазног (стављеног у почетку координатног система) морала би имати низ јасно изражених максимума и минимума. Напротив, ако би у распореду атома постојао неред, карактеристичан за гасове, то би на свима растојањима која прелазе границу могућег међусобног зближења атома, вероватноћа налажења била истоветна (што на сл. 67 одговара испрекиданој линији). Као што се из слике види, помоћу рентгенских зрака добијена експериментална крива показује извесно интермедијарно стање: иако се неки атом може налазити ма на ком растојању већем, на пример, од 2,5 Å од полазног, ипак вероватноћа за његово налажење на неким одређеним растојањима (при-

ближно 3; 6 и 8,5 Å) jeste najveća, a na nekim drugim (približno 4,5; 7,5 и 10 Å) — najmaња. Друкчије речено, за чврсте материје карактеристичан, строго правилан распоред честица, рекло би се, да већ донекле постоји код течности.

9) Као што се види из свет изложеног у овој глави удбеника, атомски модели пружају могућност да се цео низ различитих појава и процеса систематски и прегледно претстави. Њихова практична примена за тумачење

хемизма показује да су они у основи правилно постављени. Ипак је ова примена ограничена принципијелним недостатком самих постојећих данашњих модела утолико што су они у целини конструисани по законима механике и науке о електрицитету. Захваљујући последњој чињеници, овакви модели не могу и никад неће моћи обухватити цео хемиски материјал и потпуно га објаснити, иако дају и даваће и даље драгоцене индикације о појединим важним питањима. „Свако кретање садржи у себи механичко кретање, премештање великих или најситијих делова материје; упознати ово механичко кретање jeste *први* задатак науке, али тек *први*. Но ово механичко кретање не исцрпљује кретање уопште. Кретање није само промена места; оно се у ванмеханичким сферама испољава и променом квалитета“ (Е н г е л с). Хемија је једна од таквих ванмеханичких сфера. Баш због тога се она не може потпуно свести само на науку о електрицитету и механици.



Сл. 67. Распоред атома у течној живи

Но ово механичко кретање не исцрпљује кретање уопште. Кретање није само промена места; оно се у ванмеханичким сферама испољава и променом квалитета“ (Е н г е л с). Хемија је једна од таквих ванмеханичких сфера. Баш због тога се она не може потпуно свести само на науку о електрицитету и механици.

IV. ВОДОНИК ВОДА

§ 1. Водоник. Водоник је један од најраспрострањенијих елемената — целокупна његова количина износи око 1% од тежине сва три омотача земљине коре (атмосфере, хидросфере и литосфере), што срачунато на атомске проценте износи 17,0.

Главна количина овог елемента налази се у везаном стању — у облику различитих једињења. Тако вода садржи око 11% тежинских, глина око 1,5% итд. Сједињен с угљеником водоник улази у састав нафте, различитих природних гасова и свих живих организама.

Слободан водоник се обично налази у вулканским гасовима. У природи се он такође ствара при разлагању неких органских остатака. Незнатне количине водоника издваја зелено растиње. Атмосфера на нивоу мора садржи око 0,00005 запреминских процената водоника.^{1,2}

Водоник се може добити на различите начине. Најпростији је разлагање воде дејством неких метала, при чему се поред водоника ствара и одговарајући хидроксид (или оксид). Тако, натријум и калцијум разлажу воду већ на обичној температури, магнезијум — при загревању, цинк — при загревању са воденом паром, гвожђе — при још јачем загревању.

Много је енергичније издвајање водоника при реакцији истих метала са разблаженим киселинама; натријум и калцијум реагују с експлозијом, магнезијум — веома бурно, цинк и гвожђе — нешто спорније. Дејство Zn на разблажену сону (1 : 2) или сумпорну (1 : 10) киселину јесте обична метода лабораториског добијања водоника.³⁻⁵

Водоник је гас без боје и без мириса. Он је најлакши гас и у вези с тим његови се молекули крећу брже него сви остали. Зато водоник има највећу брзину дифузије, тј. шири се у простору знатно брже него остали гасови, пролази кроз разне ситне поре, пукотине судова итд. Тим самим је условљена и његова релативно велика моћ провођења топлоте. Тако, хлађење загрејаног предмета врши се помоћу водоника скоро шест пута брже него ваздухом.⁶⁻⁹

Температуре топљења и кључања водоника су врло ниске (т. топ. —259° т. кљ. —253°). У води се раствара у незнатним количинама —2 : 100 по запремини. За водоник је веома карактеристична његова знатна растворљивост у многим металима.^{10,11}

Хемиска улога водоника је врло разноврсна а његова једињења — *хидриди* — познати су за многе елементе. Атом водоника може или изгубити свој једини електрон стварајући при томе позитиван јон (који је голи протон), или везати један електрон прелазећи у негативан јон који има електронску конфигурацију хелијума (сл. 68). Али се први случај у потпуности не оства-

рује јер се при реакцији са типичним неметалима стварају не јонске већ поларне везе.

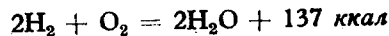
Обратно, јонске структуре које садрже у свом саставу H^- познате су. Једињења овог типа настају директним дејством најактивнијих метала (Na, Ca и др.) на водоник при загревању. По свом карактеру то су типичне соли, које су веома сличне одговарајућим једињењима флуора и хлора. Али су оне тако непостојане према води и према ваздуху, да скоро никад човек с њима нема посла.

Стварајући једињења са мање-више поларном везом водоник се једини с низом различитих неметала: кисеоником, хлором, сумпором, азотом и др. Сва ова једињења, осим кисеоничних, биће разматрана код одговарајућих елемената.

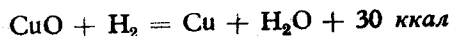
Водоник не потпомаже сагоревање обичних сагорљивих материја (угљавном једињења угљеника). Тако, запаљена свећа се гаси у водонику. Али, на пример, кисеоник гори у атмосфери водоника. Одатле се види релативност појма „потпомаже“ и „не потпомаже“ сагоревање. Обично се то односи специјално на сагоревање угљеникових једињења.

Сам водоник гори и у чистом кисеонику и на ваздуху, при чему као продукт сагоревања постаје вода. Много енергичније — с експлозијом — тече реакција водоника са кисеоником при паљењу њихове смеше („праскави гас“). Ако се та смеша, уместо да се запали, доведе у додир са малом количином сунђерасте платине (која игра улогу катализатора), онда реакција тече брзо али мирно.

Реакција стварања воде из водоника и кисеоника је јако егзотермна:



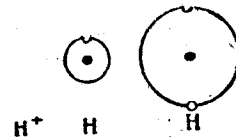
Осим непосредног сједињавања са кисеоником, водоник га може одузимати од многих других елемената: Cu, Pb, Hg итд. Тада се из оксида добија слободан метал по једначини, на пример:



Такве реакције, у којима водоник иступа као редукционо средство, могу да се остваре само на високим температурама. При великим притисцима водоника овај потискује неке метале такође из раствора њихових соли.¹²

Као што огледи показују, хемиска активност водоника понекад се јако повећава. То се дешава онда, када се материја која с њим ступа у реакцију, налази на оном истом месту, на коме се помоћу неке друге реакције (на пример дејством цинка на киселину) добија водоник. Повећана активност таквог водоника „у моменту стварања“ објашњава се тиме да овде реагују не његови молекули, већ атоми. Доиста, код реакције добијања водоника првобитно треба да се издвоје баш посебни атоми. Ако би на месту њиховог издвајања била нека материја способна да с њим реагује онда се таква реакција дешава без претходног стварања молекула H_2 .

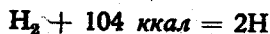
Ова претстава је била индиректно потврђена, када је пошло за руком да се добије атомски водоник у гасовитом стању и проучи његова реакциона способност. Показало се, да је он много активнији, него молекулски. Тако, атомски водоник се већ на обичној температури једини са сумпором, фосфором, арсеном итд., редукује оксиде многих метала, истискује неке ме-



Сл. 68. Схема атома и јона водоника

тале (Cu, Pb, Ag и др.) из њихових соли и ступа у друге хемиске реакције, за које је под тим условима обичан молекулски водоник потпуно неспособан.¹³

Повећана активност атомског водоника може се објаснити на следећи начин. У хемиским реакцијама са обичним водоником његов молекул мора најпре да се распадне на атоме. Али сама реакција таквог разлагања (дисоцијација на атоме) јако је ендотермна:



Очигледно је, да се енергија, која се троши на ову реакцију (енергија дисоцијације) мора компензовати енергијом која се издваја при узајамном дејству атома водоника и материје која суделује у реакцији. Према томе, може да се очекује, да реакције с водоником, код којих се издваја мање од 104 ккал топлоте на свака два грам-атома, не могу тећи спонтано. У случају деловања атомског водоника на материју, овакав утрошак енергије на дисоцијацију није више потребан. Зато је овде и могућ много већи број спонтаних реакција.

Велика количина енергије издвојена при стварању молекула водоника, објашњава његову стабилност под обичним условима. Уједно, она наводи на мисао о могућности *термичке дисоцијације* (дисоцијација при загревању) молекула H_2 , ако му се дода довољна количина топлоте. Оглед показује, да приметна термичка дисоцијација водоника почиње приближно на 2000° и све се више повећава, уколико се повећава температура. Обратно, при смањењу температуре поједини атоми водоника поново се спајају у молекуле.¹⁴⁻¹⁶

Практична примена водоника је доста разноврсна: у хемиској индустрији он служи као сировина за добијање многих веома важних производа (амонијака итд.), у индустрији горива — за добијање вештачког бензина из каменог угља, у електротехничкој — при изради жица за сијалице итд. Висока температура (до 2500°) која се постиже при сагоревању водоника у кисеонику, искоришћује се за топљење различитих тешко топљивих метала, кварца и сл. На дневном реду се налази проблем искоришћења водоника као горива за моторе с унутарњим сагоревањем.¹⁷

Водоник се у техници добија углавном дејством угљен-моноксида на водену пару на високим температурама (по реакцији $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$) или из коксног гаса издвајањем помоћу јаког хлађења. Понекад се такође искоришћује дејство водене паре на усијано гвожђе или разлагање воде електричном струјом. Битно преимућство последњег процеса састоји се у томе да водоник може да се јако сабије већ при самом процесу добијања. Водоник се транспортује у челичним цилиндрима, у којима се он налази под великим притиском.

Допуне

1) Водоник је већ био познат Парацелзусу који га је добио дејством гвожђа на сумпорну киселину. Елементарна природа овог гаса била је установљена тек 1783 год.

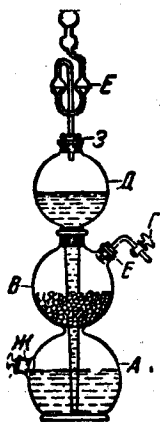
2) Ако се говори не само о земљиној кори, већ о васиони у целини, онда је водоник најраспрострањенији елемент. У међузвездавом простору његови се атоми сусрећу неколико стотину пута чешће него атоми свих осталих елемената узетих заједно. Он знатно преовлађује над другим елементима и у атмосфери звезда и, на пример, је главни саставни део сунчане атмосфере, чији састав у главном може да се изрази следећим подацима (у атомским процентима):

H	He	O	Mg	N	Si	S	C	Fe	Ca	Na	Ni	Al
81,75	18,17	0,03	0,02	0,01	0,006	0,003	0,003	0,0008	0,0003	0,0003	0,0002	0,0002

Температура атмосфере сунца је око 6000° .

3) При добијању водоника дејством Zn на киселину за убрзање процеса корисно је киселини додати мало раствора $CuSO_4$. Реакција се већином врши у апарату за добијање гасова који је приказан на сл. 69 („Кипов апарат“). Овај је необично zgodан, јер омогућује да се струја водоника по вољи зауставља или поново пушта. Пуњење апарата се врши на следећи начин: лопта B се кроз отвор B напуни комадићима цинка (који не пропадају у резервоар A због бакарне мреже која се налази на дну лопте B). Отвор B се затвори гуменим запушачем кроз који пролази одводна стаклена славина Γ и при отвореној славини сипа се кроз отвор $З$ разблажена киселина све дотле, док не попуни резервоар A и не покрије сав цинк у лопти B . После тога, затвори се славина и на отвор $З$ намести се левак с водом E који задржава паре водоник-хлорида. На тај начин апарат је спреман за рад; када се отвори славина, киселина из лопте D прелази у A , а одатле — у B , где реагује са цинком. Када је славина затворена, киселина под притиском водоника, који се издваја, бива потиснута из кугле B и A , а затим у D и реакција престаје. Отвор $Ж$ који је затворен запушачем, служи за ис прање апарата, када киселина буде утрошена.

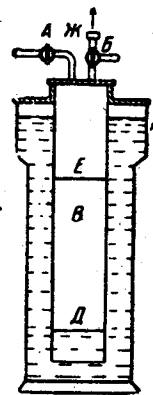
4) Водоник који се добија дејством метала на киселине, садржи обично још неке друге гасове. Да би се очистио од њих, он се пропушта кроз алкални раствор перманганата



Сл. 69. Кипов-Апарат за добијање гасова



Сл. 70. Водоникова фонтана



Сл. 71. Апарат за мерење релативних брзина дифузије гасова

ната ($KMnO_4 + KOH$) или кроз хромну смешу (раствор K_2CrO_4 у концентрованој сумпорној киселини). Од водене паре водоник се ослобађа пропуштањем кроз јаку (али не концентровану) H_2SO_4 или анхидровани $CaCl_2$. Ако је потребан нарочито брижљиво осушен водоник, онда се он пропушта кроз испираницу са фосфор-пентоксидом (P_2O_5).

5) Најчистији водоник се добија на катоди при разлагању воде закипељене са H_2SO_4 , једносмисленом електричном струјом. Од других метода лабораториског добијања водоника треба поменути ове:

а) дејство алуминијума у праху на кључалу воду; у присуству неколико капи разблаженог раствора $KMnO_4$ почиње да се енергично издваја водоник.

б) дејством цинка или алуминијума на концентровани раствор $NaOH$ (водоник, који се при томе издваја, јесте обично много чистији, него када на те исте метале дејствује киселина).

6) Пошто је у гасу само један врло незнатни део запремине попуњен самим молекулима, то се један гас практично шири у другоме као у вакуму. Ако се порозни суд од глине A (сл. 70) покрије великом чашом која је напуњена водоником, овај ће дифундовати у суд пре него што ће гасови ваздуха зићи напоље. Због тога ће се у суду A , а према томе и у простору B , створити повећани притисак који ће истерати воду кроз цевчицу B . Ако сада скидамо чашу, у судовима A и B створиће се смањени притисак, па ће ваздух почети да улази у облику мехурића кроз цев B .

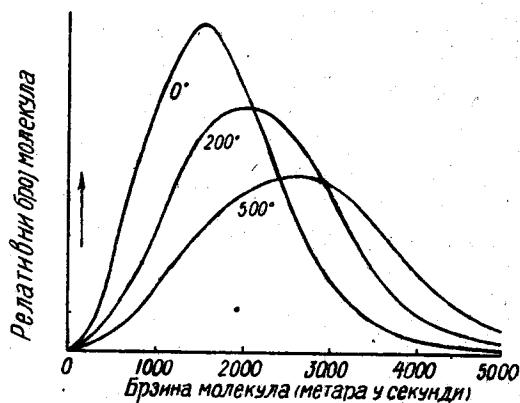
7) Сагласно кинетичкој теорији општи израз за средњу брзину честица гаса изгледа:

$$v = 14\,530 \sqrt{\frac{T}{M}} \text{ cm/сек,}$$
 где је T — апсолутна температура, а M — молекулска тежина. Из тога следује, да су под истим условима средње брзине молекула различитих гасова обрнуто пропорционалне квадратном ко-

рену њихових молекулских тежина. Знајући из експеримента релативне брзине дифузије два гаса (управо пропорционалне средњим брзинама њихових молекула) и молекулску тежину једног од њих, може се из односа $v_1 : v_2 = M_2 : M_1$ лако израчунати молекулска тежина другог.

8) На сл. 71 приказан је апарат који се често примењује за мерење релативних брзина дифузија гаса. Кроз славину *A* унутарњи суд *B* напуни се гасом који се испитује, до ознаке *D* а у спољни суд се сипа вода до ознаке *Г*. Затим се окретањем славине *Б* успоставља веза гаса који се испитује са спољашњим простором кроз врло млини отвор *Ж*. Под притиском стуба воде спољњег суда гас излази кроз тај отвор, при чему се мери време за које се унутарњи суд напуни водом од ознаке *Д* до ознаке *Е*. Резултати мерења брзина дифузије различитих гасова потпуно потврђују закључке кинетичке теорије.

9) Брзине молекула о којима је била реч јесу средње брзине. Стварне брзине појединих молекула могу се знатно разликовати међу собом, при чему се са повећањем температуре гаса опажа не само целокупно повећање брзина, већ и њихова равномернија расподела између појединих молекула (сл. 72). Ма да у свим случајевима огромна већина честица има брзине, које су приближно мање-више једнаке средњој брзини, ипак се у гасу увек налазе молекули, који имају много већу брзину, која понекад достиже 11,3 км/сек, а то је брзина која је потребна за савлађивање земљине теже. Ова чињеница условљава стални губитак водоника у горњим слојевима атмосфере.



Сл. 72. Криве расподеле брзина молекула водоника

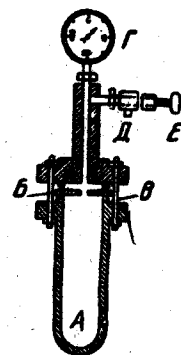
10) Водоник се добро раствара, на пример, у никлу, платини и паладијуму, при чему једна запремина паладијума може да апсорбује неколико стотина запремина водоника. Обратно, неки други метали (на пример *Ag*) нимало га не растварају. Са растворљивошћу водоника у баку и гвозђу мора се рачунати при ливењу предмета од њих, јер дејством овог гаса на трагове оксида који се налазе у металу, настаје стварање водене паре што изазива стварање пукотина и шупљина код изливених објеката. Уједно с тим, особина водоника да пролази кроз загрејане металне делове апаратуре, ствара велике техничке тешкоће при раду са њим на високим температурама и притисцима.

11) Растворљивост водоника у гвозђу зависи од температуре на следећи начин (запремина водоника на једну запремину гвозђа):

500°	700°	900°	1100°	1200°	1350°	1450°	1550°
0,05	0,14	0,37	0,55	0,65	0,80	0,87	2,05

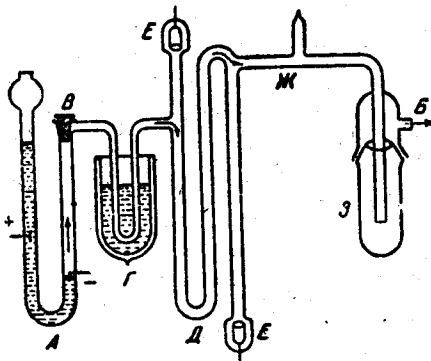
Нагли скок растворљивости између 1450° и 1550° проузрокован је променом агрегатног стања гвозђа (т. топ. 1539°). Растопљено, гвозђе садржи растворени водоник у атомском стању.

12) Проучавање реакција које теку под високим притиском, врши се у специјалној, нарочито јакој апаратури. Једна таква која се у ту сврху примењује приказана је на сл. 73. Реагујуће материје или судови у којима се оне налазе, смештају се у унутрашњи простор челичног цилиндра *A* који има лоптасто дно и углачане ивице. Између ових и исто тако углачаних ивица горњег дела апарата налази се бакарни прстен *Б*, који обезбеђује, ако се довољно затегну завртњим, да гасови не могу излазити на местима споја. У горњем делу апарата налази се манометар *Г*, отвор за сабијање или испуштање гасова *Д* и вентил *Е* који регулише овај отвор. Максимални притисак, који може издржати описана бомба зависи од квалитета материјала и дебљине зидова.



Сл. 73. Схема апаратуре за проучавање реакција под великим притисцима

13) Атомски водоник се најлакше добија дејством тамног електричног пражњења на обичај водоник. При томе се један део молекула распада на атоме, који се под смањеним притиском не једине моментано поново у молекуле, захваљујући чему су се могле и проучавати хемиске особине атомског водоника. Једна од могућих апаратура за ту сврху приказана је на сл. 74. Водоник који се ствара у електролизеру *A*, усисава се пумпом постављеном иза *B*, кроз метални вентил *B*, који регулише притисак (у границама 0,1 — 1 мм), и кроз цевчицу *Г*, потопљену у течан ваздух (да би се ослободио водене паре) у простор *Д* у коме се између електрода *Е* врши тамно електрично пражњење. Добијени атомски водоник реагује у цеви *Ж* са материјом која се испитује, при чем се производи реакције скупљају у простор *З* који се по потреби хлади. Под притиском 0,2 мм живиног стуба атомски водоник може да постоји око 1 сек.



Сл. 74. Схема апаратуре за добијање атомског водоника

Аналогно водонику могу се добити у атомском стању и други гасови (азот, кисеоник и др.). Њихова хемиска активност при томе се такође знатно повећава.

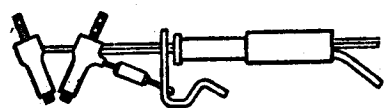
14) Ниже су наведени подаци термичке дисоцијације водоника (под обичним притиском):

Апсолутна температура (C°)	2000	2500	3000	3500	4000	5000
Дисосовани део (%)	0,088	1,31	8,34	29,6	63,9	95,8

15) Сједињавање атома водоника у молекул врши се знатно брже на површини разних метала, него у самом гасу. При томе метал прима сву ону енергију, која се издваја при стварању молекула и загрева се до врло високих температура. Ово омогућава техничко искоришћење атомског водоника за заваривање метала.

Схема апарата који служи за ову сврху приказана је на сл. 75. Између две шипке од волфрама ствара се електрични лук, кроз који се путем цеви које се налазе око електрода, пропушта струја водоника. При томе се један део молекула H_2 разлаже на атоме, који се поново једине на металној површини која је смештена на малом растојању од лука. Метал се, на тај начин, може загрејати изнад 3500° . Под овим условима настаје брзо и врло чврсто заваривање посебних његових комада. Велико преимућство „пламена атомског водоника“ јесте изванредна равномерност загревања које омогућује заваривање чак врло танких металних делова.

16) Чињеница да се сједињавање атома водоника врши много лакше на чврстој површини, него у самом гасу, постаје разумљива на основу следећих претстава. При реакцији по схеми $H + H = H_2$ молекул водоника садржи у себи како кинетичку енергију атома који се сједињују, тако и енергију њиховог узајамног дејства. Ово даје резерву енергије, која је више него довољна за дисоцијацију молекула H_2 на атоме.



Сл. 75. Електрични лук за добијање атомског водоника

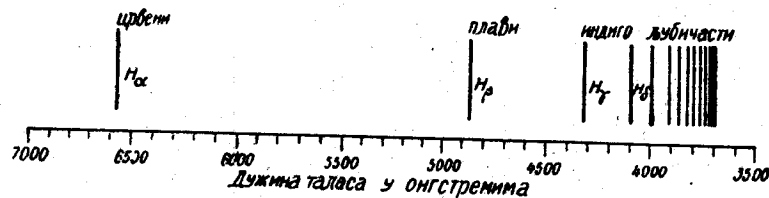
Таква се дисоцијација неће десити само у том случају, ако се молекул брзо ослободи вишка енергије предајући га ма којој другој честици. У самом гасу то се може остварити путем тројног судара молекула по схеми $H + H + X \rightarrow H_2 + X$ где је X — нека честица која прима вишак енергије. Али је вероватноћа тројног судара неупоредиво мања од вероватноће двојног и због тога у гасу рекомбинација (обратно сједињавање) атома H иде релативно споро. Напротив, на чврстој површини до стварања молекула може довести сваки двојни судар атома H , пошто је трећа честица која има да прими вишак енергије увек присутна (у облику атома или молекула саме површине).

17) Као гориво за моторе с унутрашњим сагоревањем водоник показује читав низ веома драгоцених особина. Водонични мотор (напајан из балона са компримираним гасом) лако се стваља у покрет ма под којим температурним условима и допушта високи степен компресије. Коefицијент његовог корисног дејства је већи него код безазинских мотора или мотора са нафтом. При раду с водоницом нема штетних испусних гасова, а у циљин-

дрима се не ствара чађ (што смањује абакне ових). Битно је, да се за пуњење моторног резервоара водоником може искористити рад електричних централа у време, када су оне најмање оптерећене.

§ 2. Атом водоника. Мада је питање о структури најпростијег атома — атома водоника —, рекло би се, било решено 1911 г. планетарним моделом Редерфорда, ипак су се у самом том моделу скривале унутарње противречности. Доиста, према претставама класичне електродинимике електрон, који се окреће око језгра, морао би стално зрачити енергију у облику електромагнетских таласа. Отуд би проистекле две важне последице: 1) Због сталног зрачења енергије радијус путање електрона требало би да се непрекидно смањује: на крају електрон би морао упасти у језгро, што би проузроковало уништење атома као таквог. 2) Услед постепене промене брзине обртања електрона, електромагнетно зрачење атома морало би се састојати од непрекидног низа зрака различите таласне дужине. Друкчије речено, спектар водоника морао би бити непрекидан, тј. садржавати линије које одговарају свим могућим таласним дужинама.

Али ни једна, ни друга последица није била потврђена огледом. Уништавање водониковог атома није било примећено, а његов видљиви спектар



Сл. 76. Видљиви спектар водоника (Балмерова серија)

показао се не као непрекидан, већ као састављен из низа појединих линија које одговарају извесним одређеним таласним линијама, као што се види из сл. 76.

Према томе, или планетарни модел, или сама теорија заснована на класичној електродинамички морали су бити нетачни. У самој ствари и једном и другом су биле потребне веома озбиљне исправке.

Још пре појаве планетарног модела атома била је оспорена поставка класичне електромагнетске теорије светлости о непрекидности зрачења. „Тези која тврди да скокови не постоје, већ да постоји само континуалност, може се спуним правом супротставити антитеза, по којој се уствари промене увек дешавају у скоковима, али се само низ ситних скокова, који брзо следе један за другим, слива за нас у један „непрекидан процес“ (Плеханов). *Квантна теорија* је била таква антитеза (Планк, 1900 г.).

Сагласно овој теорији, енергија се не зрачи непрекидно, већ у одређеним количинама које су умношци извесног „кванта дејства“ (h). Величина излученог кванта енергије је утолико већа, уколико је већа фреквенца зрачења, тј. уколико је мања његова таласна дужина (упор. II § 2). На пример, љубичасти зраци имају већу енергију него црвени. У електромагнетном спектру (види сл. 32) највећу енергију имају γ -зраци, најмању — таласи радиостаница. Величину кванта енергије (E у *ерговима**) ма за које електро-

* Величина ерга, приближно одговара енергији пада 1 мр са висине од 1 см.

магнетно зрачење може да се израчуна из одиоса $E = h\nu$, где је h = квант дејства ($6,62 \cdot 10^{-27}$ ере. сек), а ν — фреквенца догичиог зрака. Теорија кванта је потврђена великим експерименталним материјалом и данас је опште призната.

Полазећи од планетарних претстава и квантне теорије, Бор је 1913 год. конструисао модел водониковог атома, који више није садржавао оне противречности о којима смо горе говорили. Овај модел је био разрађен на основу следећих претпоставки.

1) Електрон се може кретати око језгра не по свим могућим, већ само по неким одређеним путањама. По свим тим „допуштеним“ путањама електрон се креће без зрачења енергије.

2) Језгру најближа путања одговара најмањој енергији електрона и условљава најстабилније („нормално“) стање атома. Када се овоме споља доведе енергија, електрон може прећи на једну удаљенију путању, при чему ће резерва енергије бити уколико већа уколико се путања на коју је он прешао, налази даље од језгра. Друкчије речено, такав електрон се налази на вишем енергетском нивоу. Атом који садржи електрон на једном од високих енергетских нивоа, за разлику од нормалног, зове се „надраженим“. Као што показује експеримент, обратни прелаз из надраженог стања у нормално врши се веома брзо; средња „дужина живота“ већине надражених атома мери се величинама реда 10^{-8} секунда.

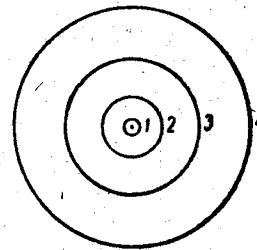
3) Апсорпција и зрачење енергије од стране атома бива само приликом скока електрона са једне путање на другу. При томе се разлика у енергији почетног (E_p) и крајњег (E_k) стања прима или издваја у облику кванта зрачне енергије (фотона) који одговара зраку фреквенце одређене односом: $h\nu = E_p - E_k$.

Горе изложене претпоставке омогућиле су израчунавање радијуса различитих, квантним условима „допуштених“ путања електрона у атому водоника. Показало се, да се они односе један према другом као: $1^2 : 2^2 : 3^2 : 4^2 : \dots : n^2$. Величина n је била доцније названа „главним квантним бројем“. Као што се из горе наведеног види, n може имати различите вредности, које одговарају природном реду целих бројева.

Радијус језгру најближе путање ($n = 1$) износи код водоника $0,53 \text{ \AA}$. Електрон се по њој креће брзином од 2200 км у секунди (средња брзина кретања земље око сунца износи свега 32 км у секунди). На сл. 77 схематски су претстављене могуће путање за атом водоника, при чему су нацртане само прве четири. Брзина кретања електрона на другој путањи два пута је мања него на првој, на трећој — три пута мања итд.

Рад, који је потребно угроштити да се електрон водониковог атома удаљи са неке путање, обрнуто је пропорционалан квадрату њеног главног квантног броја. Зато је, на пример, девет пута лакше померити електрон са треће путање, него са прве. Из тога следује, да је разлика енергетских нивоа две путање $E_n - E_k$ пропорционална односу: $\frac{1}{n_k^2} - \frac{1}{n_n^2}$, где је n — одговарајући главни квантни број.

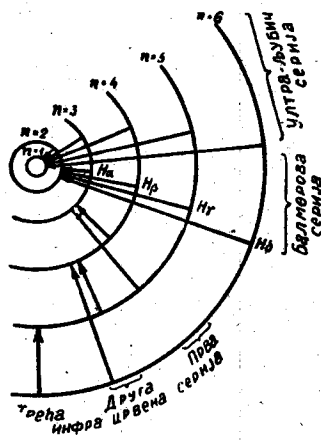
Израчунате фреквенције зрака које постају приликом скока електрона с једне путање на другу, скоро се тачно подударају са фреквенцијама линија



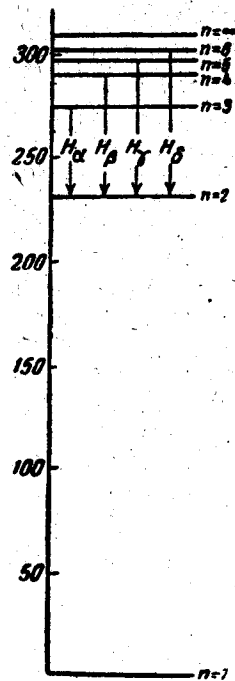
Сл. 77. Могуће електронске путање водониковог атома по Бору

огледом добивеног водониковог спектра. Као што се из сл. 78 види, скоковима са различитих, од језгра удаљенијих путања на ону, за коју је $n = 1$, одговарају линије серије која се налази у ултраљубичастом делу спектра, скоковима са путања $n = 2$ — линије Балмерове серије (сл. 76), а скоковима са путања $n = 3, 4$ и 5 — три серије које се налазе у инфрацрвеном делу спектра. Две последње су биле експериментално пронађене тек после постављања теорије водоничног атома и то баш на основу њених претсказивања.

Ако се атому саопшти довољна енергија, настаје његова јонизација — распадање атома на електрон и позитивно наелектрисани јон (у случају водоника — протон). Енергија, која се за то мора утрошити, одговара $n = \infty$ (сл. 79), и зове се енергија јонизације (\mathcal{J}). Она је одређена из спектра и за нормално стање атома водоника износи 312 ккал на грам-атом:



Сл. 78. Схема порезла линија водониковог спектра



Сл. 79. Нивои енергије у водониковом атому

$$H + 312 \text{ ккал} = H^+ + \ominus$$

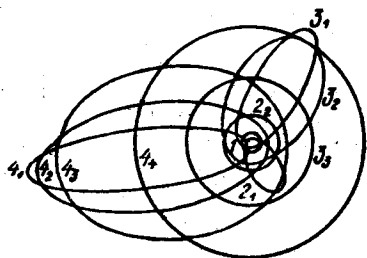
Из односа $\mathcal{J} = 312/n^2$ енергија јонизације се може лако израчунати и за свако друго надражено стање атома водоника.²⁻⁴

Зомерфелд је (1916 год.) даље развио теорију водониковог атома, показавши да се осим по кружним путањима електрон може кретати и по елиптичним, при чему скоро једном истом нивоу енергије одговара толико могућих типова путања, колико има јединица у главном квантном броју. Овај последњи одређује размере велике полуосе дате групе елипса (у специјалном случају круга — његов радијус). Величина мале полуосе одређује се „с п о р е д н и м“ квантним бројем (k), који такође може имати вредности постепеног низа целих бројева, али не може бити већи од главног.

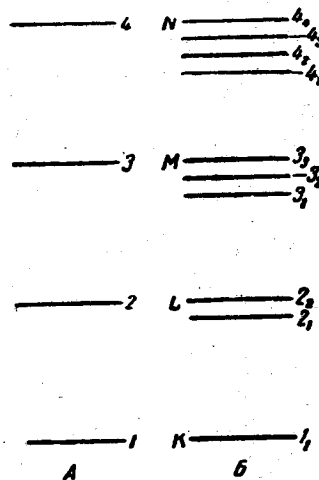
За велику полуосу постоји однос $a = n^2 r$, а за малу $b = nkr$, где је r — радијус путање при нормалном стању атома (0,53 Å). На пример, за главни квантни број 3 могуће су три врсте елипсе које су окарактерисане ознакама $3_1, 3_2$ и 3_3 и које показују да се мала полуоса односи према великој као $1 : 3, 2 : 3$ и $3 : 3$. У последњем случају имамо специјалан случај елипсе — круг, који је јединог првобитна теорија узела у обзир. Модел свих могућих електрон-

ских путања водониковог атома по Зомерфелду приказана је на сл. 80. Енергетски нивои (Б) који одговарају свакој од њих схематски су упоређени са нивоима с одговарајућим кружним путањима (А) на сл. 81.

Из сл. 81 види се да је најмањи енергетски ниво карактеристичан за најиздуженије елиптичне путање. Баш због тога оне ће се прве попуњавати електронима при стварању сваког новог слоја у атомима са више електрона. Сами ови електронски слојеви (тј. скуп електрона са истим главним квантним бројем) су често означиени по реду њиховог удаљавања од језгра словима К, L, M, N, O, P, Q. Ова допуна коју



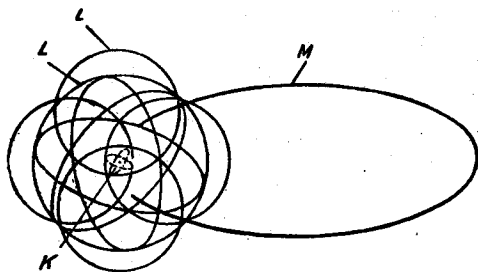
Сл. 80. Могуће електронске путање водониковог атома по Зомерфелду



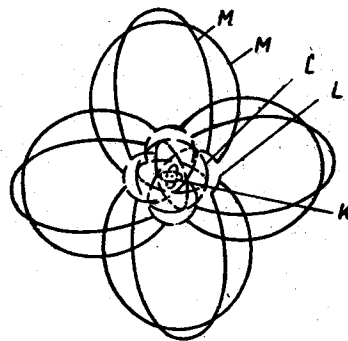
Сл. 81. Схеме енергетских нивоа за кружне и елиптичне путање

је дао Зомерфелд, омогућила је да се објасни фина структура спектралних линија.

Слика 82 схематски показује на основу наведених претпоставки конструисани модел атома натријума, у којем су слојеви К и L довршени и по-



Сл. 82. Модел натријумовог атома



Сл. 83. Модел аргонског атома

чије попуњавање слоја М. Једини електрон овог слоја је везан с језгром много слабије него остали и у вези с тим функционише као „валентан“. На слици 83 приказан је модел атома аргона, у коме је слој М већ попуњен са 8 електрона. Идући елемент — калијум — има у слоју N такву исту издужену путању, као и натријум у слоју М.

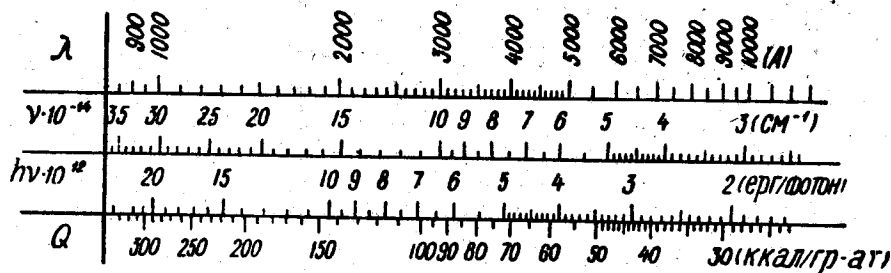
Код тешких атома линије видљивог спектра одговарају скоковима само периферних електрона, док код скокова у дубљим слојевима добијају се ли-

није које одговарају ултраљубичастим зрацима или рендгенским зрацима. Енергија јонизације за ове атоме сматра се она енергија, која је неопходна за издвајање најслабије везаног електрона, какав је баш један од оних, који се налази на перифериским путањама.⁵⁻⁸

Горе размотрене претставе нису у супротности с упрошћеним атомским моделима (сл. 39) већ их само прецизирају. Доиста, распоред електрона по слојевима сачуван је у моделима Бора-Зомерфелда и потпуно одговара горе наведеној расподели. Разуме се, да ни једни, ни други модели не дају тачну слику структуре одговарајућих атома у свој њеној сложености. Али је јасно да они ипак дају у основним цртама правилну слику те структуре. Бар тако их и треба разумети. „Претстављање теорије фотографијом, приближном копијом објективне стварности, — у томе се и састоји материјализам“ (Л е њ и н).⁹⁻¹¹

Дошуме

1) Бројна веза између величина таласних дужина, фреквенце и енергије електромагнетног зрачења за видљиви део спектра (4000—7000 Å) и њему најближих делова показана је прегледно на сл. 84. Овде су такође приказане и величине одговарајућих енергија,



Сл. 84. Таласне дужине и енергије зрачења

које се најчешће употребљавају приликом израчунавања хемиских проблема у вези са дејством светлости, срачунате у ккал на грам-атом (тј. на $6,02 \cdot 10^{23}$ фотона). Као што се јасно види из слике 84, енергија зрачења, идући од почетка до краја видљивог спектра приближно је удвостручена.

2) Услов равнотеже за кружно кретање јесте једнакост центрифугалне и центрипеталне силе. Прва од тих сила одређена је код водониковог атома енергијом кретања електрона и радијусом кружне линије по којој се он креће, друга електростатичким привлачењем електрона ка језгру. Ако је m — маса електрона ($9,11 \cdot 10^{-28}$ гр), e — његов набој ($4,80 \cdot 10^{-10}$ апсолутних електростатичких јединица), r — радијус путање и v — брзина електрона, услов равнотеже за водоников атом биће изражен односом:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \quad \text{или} \quad mv^2 = \frac{e^2}{r}$$

Имајући ову једначину с две непознате v и r , не би се могло још ништа одређено рећи о унутрашњој структури водониковог атома.

Бор је решио ово питање, узевши на основу теорије кванта, да се моменат количине кретања (mvr) електрона може мењати само у скоковима према једначини:

$$mvr = \frac{h}{2\pi} \cdot n \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

Комбинујући ову другу једначину с претходном, могу се сад потпуно одредити обе непознате:

$$r = \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m} \cdot n^2 \quad \text{и} \quad v = \frac{2\pi e^2}{h} \cdot \frac{1}{n}$$

Замењујући познате величине константа (π , h , e , m) добијамо баш у главном тексту наведене бројне вредности за радијусе „допуштених“ путања и брзине кратања електрона.

3) Као што је познато из елементарне физике, потенцијална енергија два бројно једнака супротна набоја, који се налазе на растојању r један од другог, дата је изразом $-\frac{e^2}{r}$. С друге стране, кинетичка енергија $\left(\frac{mv^2}{2}\right)$ електрона у водониковом атому једнака је $\frac{e^2}{2r}$ (види доп: 2). Како се целокупна енергија (E) састоји из кинетичке и потенцијалне, то за атом водоника добијамо:

$$E = \frac{e^2}{2r} - \frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{2r}$$

Величина светлосног кванта ($h\nu$), који одговара скоку електрона у водониковом атому с једне путање на другу, одређује се разликом енергија његовог почетног (E_n) и завршног (E_k) стања:

$$h\nu = E_n - E_k = -\frac{e^2}{2r_n} + \frac{e^2}{2r_k} = \frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{r_k} - \frac{1}{r_n} \right)$$

Ако заменимо r његовим општим изразом (доп. 2) добијамо:

$$h\nu = \frac{2\pi^2e^4m}{h^2} \left(\frac{1}{n_k^2} - \frac{1}{n_n^2} \right) \quad \text{или} \quad \nu = \frac{2\pi^2e^4m}{h^2} \left(\frac{1}{n_k^2} - \frac{1}{n_n^2} \right)$$

Замењујући константе њиховим бројним вредностима добијамо једначину за фреквенцу у следећем облику:

$$\nu = 3,30 \cdot 10^{15} \left(\frac{1}{n_k^2} - \frac{1}{n_n^2} \right)$$

Најзад, однос $\lambda\nu = c$ (упор. II § 2) пружа могућност, да се од фреквенце пређе на таласне дужине. Ако ове изразимо у онгстремима, добијамо следећи облик једначине:

$$\lambda = 909 \left(\frac{1}{n_k^2} - \frac{1}{n_n^2} \right)$$

Као пример доле смо упоредили по последњој формули израчунате вредности са експериментално одређеним вредностима таласних дужина главних линија Балмерове серије:

Линија	H_α	H_β	H_γ	H_δ
Теорија:	6544	4848	4329	4091
Оглед:	6563	4861	4341	4102

Наведено упоређење показује, да теорија водониковог атома, чак у свом најпростијем облику, даје резултате који се одлично слажу с огледом.

4) Горе наведен теориски израз за $h\nu$ пружа могућност да се изведу различити приближни рачуни у вези са променом енергетског стања водониковог атома. Уводећи у једначину коефицијент $1,44 \cdot 10^{15}$ који служи да се ергови (на један атом) преведу у ккал на грам-атом, добијамо:

$$E = 1,44 \cdot 10^{15} \frac{2\pi^2e^4m}{h^2} \left(\frac{1}{n_k^2} - \frac{1}{n_n^2} \right) = 314 \left(\frac{1}{n_k^2} - \frac{1}{n_n^2} \right)$$

Израчунајмо, на пример, енергије надражаја које одговарају линијама Балмерове серије ($n_n = 2$). Вршећи у једначини sukcesивно замену $n_k = 3, 4, 5, 6$, добијамо

Линија	H_α	H_β	H_γ	H_δ
Енергија надражаја (ккал).	44	59	66	70

Као што се види из наведеног низа бројева, уколико се електрони удаљују од језгра, утолико се разлика између енергија надражаја брже смањује. Тиме је и проузроковано брже приближавање појединих линија идући граници серије (види сл. 76).

Сама та граница одговара $n_k = \infty$, тј. потпуном одвајању електрона од језгра или јонизацији атома. Зависно од n_k одговарајуће вредности енергије биће очигледно различите. Најважнија од њих је енергија која одговара нормалном почетном стању атома ($n_k = 1$) која се обично и назива енергијом јонизације. Њено експериментално одређивање у граници ултраљубичасте серије даје бројну вредност 312 ккал, која се скоро не разликује од вредности израчунате према наведеној теориској формули (314 ккал).

5) Да би се последњи (периферни) електрон одвојио од атомског језгра са набојем Z потребно је утрошити Z^2 пута више енергије, него за јонизацију атома водоника. При израчунавању за грам-атом ова енергија износи $312 Z^2$ ккал. Радијуси K -слоја код сложених атома односе се један према другоме као обратне вредности набоја језгара, тј. са повећањем редног броја елемента sukcesивно се смањују. Али, чак и код најтежијих атома, они су ипак неколико стотина пута већи од сопствених димензија атомских језгара.

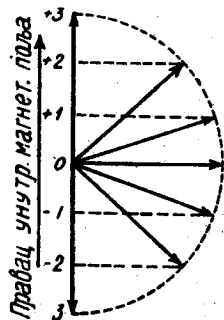
6) Електрон има три степена слободе померања у простору (што одговара трима координатним осама) и један допуњски степен слободе условљен његовом сопственом ротацијом. Према томе за потпуну карактеристику електрона је потребно и довољно имати четир п квантна броја.

У вези с тим за детаљније описивање атома био је разрађен систем четири квантна броја — n , l , m_l и m_s . Главни квантни број n сачувао је своје првобитно значење, а l је уведено на место споредног квантног броја k с којим је везан простим односом: $l = k - 1$. Како је првобитни споредни квантни број могао узимати све вредности целих бројева пореду $k = 1, 2, 3, \dots, n$, то су за l (које је задржало назив споредног квантног броја), могуће све вредности целих бројева пореду $l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$.

Такозвани *магнетни* квантни број m_l стоји у вези с магнетним моментом електрона који је проузрокован његовим кретањем по путањи. Величина оваквог орбиталног момента зависи од карактера путање и одређује се односом $[m_l] = [m_0] \sqrt{l(l+1)}$, где је $[m_0]$ — јединица магнетног момента (такозвани магнетон). Према теорији кванта електронске путање под дејством спољњег магнетног поља могу се у простору поставити само тако да пројекције орбиталних магнетних момената у правцу поља буду цели бројеви. У вези с тим m_l може имати све вредности целих бројева од $-l$ до $+l$, тј. може имати $2l + 1$ разних вредности. На пример, ако је $l = 3$, онда за m_l имамо следеће вредности: $-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$. За овај случај одговарајући „допуштени“ правци орбиталног момента показани су схематски на сл. 85 стрелицама.

Такозвани *спинов* квантни број m_s исто тако се налази у вези са магнетним моментом електрона, али не с орбиталним него са спиновим, тј. проузрокованим сопственим обртањем електрона — његовим спином. Величина спиновог магнетног момента код свих електрона је иста: $[m_s] = 1,75 [m_0]$. Сам спинов квантни број може имати само две вредности: $+1/2$ и $-1/2$.

Постоји и други систем квантних бројева, у којем су m_l и m_s замењени са „унутарњим“ квантним бројем (j) и њему одговарајућим магнетним (m_j). Од њих $j = l + 1/2$, а m_j може имати све могуће вредности од $-j$ до $+j$, које се међу собом разликују за јединицу.



Сл. 85. Схема квантовања магнетног момента путање

7) При класификацији спектара усвојена је подела електрона сваког слоја, који је условљен главним квантним бројем n , на поједине подгрупе које одговарају неком споредном квантном броју l . Његове бројне вредности се обично замењују при томе овим словима:

вредност за l	0	1	2	3	4
спектроскопски знак	s	p	d	f	g

За карактеристику неке групе електрона се прво напише главни квантни број, а затим словом — споредни. На пример, симбол $3d$ означава да је реч о подгрупи електрона која се налази у трећем слоју, а окарактерисана је величином $l = 2$. Број електрона ове подгрупе обележава се на тај начин што се он у виду степена бележи код одговарајућег слова. На пример, симбол $3d^{10}$ значи да се у подгрупи $3d$ налазе 10 електрона.

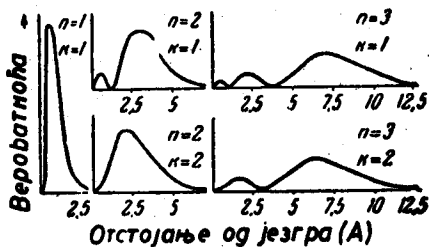
Спектроскопски опис електронске структуре атома садржи у себи све посебне симболе које карактеришу његову подгрупу, при чему се они распоређују прво по повећању n , а затим l . На пример, за Ne са његових 10 електрона имамо: $1s^2, 2s^2, 2p^6$.

Дати опис показује да се два електрона несва налазе у првом слоју и окарактерисани су величином $l = 0$, а од осам електрона који се налазе у другом слоју, два су окарактерисана величином $l = 0$ а шест са $l = 1$.

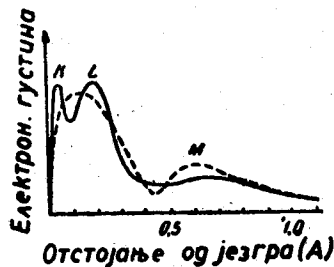
8) Различно од атомских спектра који садрже поједине линије, молекулски спектри се састоје из низа трака насталих од великог броја линија блиских једна другој. Свака трака одговара прелазу молекула из надраженог стања у нормално (или у друго надражено са мањом енергијом). Исто тако као и код атома, и овде се може одредити енергија јонизације, када се ствара позитивно наелектрисан „молекулски јон“. На пример, за молекул водоника имамо: $H_2 + 358 \text{ ккал} = H_2^+ + \ominus$. У јону H_2^+ [$d(HH) = 1,07 \text{ \AA}$] између два језгра ствара се једноелектронска веза. Ова је много слабија (енергија кидања 61 ккал/мол); него обична двоелектронска веза у неутралном молекулу H_2 [$d(HH) = 0,74 \text{ \AA}$, енергија кидања 104 ккал/мол]. Могуће је, да у гасовитој фази релативно постојан молекулски јон H_2^+ садржи једноелектронске везе.

Цепање поједине линије спектра проузроковано је сопственим обртањем молекула и осцилаторним кретањем атома у њему. Из података анализе тракастих спектра може се у најпростијим случајевима израчунати енергија дисоцијације молекула и извести одређени закључци у вези с његовом просторном структуром. Баш на тај начин била је, на пример, утврђена структура молекула приказаних на слици 49.

9) Почевши од средине 20-тих година овог века у развоју науке о структури атома осетио се прелом, проузрокован утицајем нове физичке концепције коју је 1924 г. дао де-



Сл. 86. Распореда вероватноће налажења електрона у водониковом језгру



Сл. 87. Распореда електронске густине у аргоновом атому

Брољи. Ако је још из саме теорије кванта изишло и путем проучавања судара фотона с електронима било експериментално потврђено да сваки електромагнетски талас има истовремено особине честице, то се према де-Брољију може и обратно тврдити да свака честица у кретању има истовремено и особине таласа.

Квантитативну узајамну зависност између таласних и корпускуларних (тј. које одговарају честицама) особина материје даје једначина де-Брољија: $\lambda = h/mv$, где је h — квант дејства, m — маса честице, v — њена брзина и λ — одговарајућа дужина таласа. Помоћу ове једначине може да се израчуна маса кванта зрачне енергије $\nu = c = 3,00 \cdot 10^{10} \text{ см/сек}$ која одговара ма којој таласној дужини. Уједно се може израчунати дужина таласа која је карактеристична за честице материје ма које дате масе и брзине. На пример, фотон који одговара линији $H\alpha$ Балмерове серије ($\lambda = 6563 \text{ \AA} = 6,563 \cdot 10^{-5} \text{ см}$) има масу $m = 3 \cdot 10^{-28} \text{ гр}$, тј. он је приближно 300.000 пута лакши од електрона. С друге стране, електрон који има брзину, на пример, од $6 \cdot 10^6 \text{ см/сек}$ окарактерисан је таласом $\lambda_{\text{см}} = 1,21 \cdot 10^{-6} \text{ см} = 1,21 \text{ \AA}$, тј. таласом типа рендгенских зрака (упор. сл. 32).

Ускоро је ова последица теорије добила директну експерименталну потврду: показало се, да сноп електрона управљен на кристал подлеже дифракцији потпуно исто као и рендгенски зраци. Мало касније то исто је било потврђено за атоме водоника и хелијума. Како је дифракција карактеристична особина таласа, то изложени резултати убедљиво потврђују правилност изложених схватања.

10) Таласна механика која се развила на основу ових схватања, прилази питању о структури атома са њу карактеристичног гледишта принципа неодређености (Хајзенберг, 1925 г.). Сагласно овом принципу карактер кретања електрона принципијелно се не може тачно фиксирати. Атомски модел с његовим одређеним путањима електрона мора се заменити описивањем, при чему се осећује само, колика је вероватноћа, да ће се електрон у даном моменту налазити у некој тачки простора. Сва оцена ове вероватноће врши се, ма да и на бази структурних података, чисто математичким путем, помоћу такозване таласне једначине (Шредингер, 1926 г.).

Слика 86 показује распоред вероватноће налажења електрона на неком растојању од језгра при различитим квантним стањима водониковог атома. Као што се из слике види,

у случајевима једнакости главног и споредног квантног броја ($n = k$) положаји максималних вероватноћа приближно одговарају радијусима кружних путања теорије Бор—Зомерфелда. За случајеве који одговарају елиптичким путањима ($k < n$), на одређеним растојањима од језгра појављују се не само максимуми, него и минимуми вероватноће, тј. у атому се стварају посебне зоне с различитом густином електронског облака.

Овакав начин изражавања вероватноће налажења електрона помоћу његове „расплетности“ и оцене густине на тај начин добијеног хомогеног „електронског облака“ нарочито је погодан при таласно-механичком разматрању атома са више електрона. Непрекидна линија на сл. 87 даје теориски израчунати распоред за аргонев атом. Као што се из слике види, одређеним електронским слојевима (K, L, M) теорије Бор-Зомерфелда одговарају максимуми криве. Али знатна густина електронског облака (тј. вероватноћа налажења електрона) постоји и између слојева. На тај начин између ових не постоји никаква оштра граница. Испрекидана линија показује резултате контроле теориског распореда путем изражавања електронске густине на бази експерименталних података о дифракцији рендгенских зрака од стране аргона. Ма да се први минимум не показује на тачкастој линији, ипак се њен општи карактер добро слаже са захтевима теорије и тим самим је потврђује.

Таласно-механичко проучавање атомских проблема омогућило је да се реши низ питања, која су дотада остала нејасна, а такође омогућило је да се добију неки квантитативни резултати са много већом тачношћу, него што је то раније било могуће. Ипак за таласну механику карактеристично одрицање од физичке претставе знатно смањује објективну вредност ове методе и постоји опасност да пређе ка таквим схватањима свемира при којима „материја нестаје, а остају саме једначине“ (Ленин).

§ 3. Хемиска равнотежа. Ако се помешају гасовити водоник и кисеоник, међу њима под обичним условима практично не настаје реакција. Тек при загревању смеше гасова почињу да се стварају приметне количине воде. На основу експеримента утврђено је да је на 400° за потпуно сједињавање водоника са кисеоником потребно 80 дана, на 500° — 2 часа, а на 600° реакција тече експлозивно, тј. тренутно.

На тај начин брзина стварања воде из елемената, тј. брзина реакције, знатно зависи од спољних услова. Да би се омогућило квантитативно проучавање ове зависности, неопходно је пре свега установити тачно саме јединице мерења. *Брзина хемиске реакције мери се њеном концентрацијом реагујућих материја у јединици времена.* При томе се концентрација најчешће изражава бројем мола у литру, време — у секундима, минутима итд. већ према брзини посматране реакције.

При проучавању ма ког објекта ми га на неки начин одвајамо од простора који се око њега налази. Материја или смешана материја у одређеној ограниченој запремини (на пример у запремини неког суда) назива се у хемији *систем*. У даљем излагању претпостављаће се да је посматрани систем гас или раствор.

Молекули који се налазе у неком систему могу реаговати само при судару. Уколико ових буде више, утолико ће брже ићи реакција. Али број судара зависи у првом реду од концентрације материја које реагују: уколико су оне веће, утолико је и већи број судара. Као пример, који показује утицај концентрације, може да послужи врло различита брзина сагоревања материја у ваздуху (око 20% кисеоника) и у чистом кисеонику.

Опште формулисање утицаја концентрације на брзину хемиских реакција даје **закон о дејству маса**: *брзина хемиске реакције управо је пропорционална производу концентрација реагујућих материја.* Тако, за реакцију $A + B = C$ имаћемо: $v = k[A] \cdot [B]$, где је v — брзина, k — коефицијент пропорционалности (константа брзине), $[A]$ и $[B]$ — концентрације материја A и B . Ако у реакцију ступа не једна, већ одмах неколико честица неке материје, то њена концентрација мора бити степенована бројем, једнаким броју честица које улазе у једначину реакције. На пример, израз за брзину реакције по схеми $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ имаће облик: $v = k[H_2]^2 \cdot [O_2]^{1-4}$

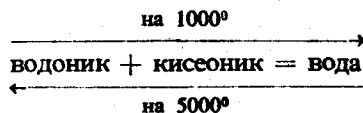
Осим концентрације материје које реагују, на брзину реакција мора такође утицати и *шмјерајура*, јер при њеном повишењу порасте и брзина кретања молекула, а у вези с тим повећава се и број судара између молекула.

Оглед показује, да се са повишењем температуре за сваких 10° брзина већине реакција повећава приближно три пута. Међутим, према кинетичкој теорији повећање броја судара при повишењу температуре је веома мало и никако не одговара оваквим убрзањима реакције.

Ипак је ово размислажење теорије и огледа само привидно. Доиста, хемиска реакција не мора да се деси при сваком судару честица материја које реагују — могу се десити и такви судари после којих се молекули разилазе непромењени. Само онда, када се сударе довољно активни молекули, тј. они који имају довољну резерву енергије, они ступају у хемиско узајамно дејство.

Релативни број таквих „успешних“ сусрета у првом реду зависи од природе самих реагујућих материја. Зато при истом целокупном броју судара молекула брзине појединих реакција могу бити веома различите. С друге стране, при повишењу температуре повећава се не само целокупни број судара, већ и део успешних — због тога се тако брзо повећавају брзине реакција при загревању. При томе се за различите материје број активних молекула не повећава у истом степену — отуда разлика у убрзавању појединих реакција.⁶⁻⁸

Док се на температурама од $600-1000^\circ$ водоник и кисеоник једине с експлозијом, стварајући воду, дотле се обратно на $4000-5000^\circ$ вода с експлозијом разлаже на водоник и кисеоник. Ако то претставимо схематски, добићемо:



Очигледно је, да су при извесним температурама могуће обе реакције: и стварање воде и њено разлагање. Ово стварно бива у температурном интервалу од 2000 до 4000° , када се истовремено дешава и стварање молекула воде из водоника и кисеоника и разлагање других молекула воде на водоник и кисеоник. Према томе, под тим условима реакција између водоника и кисеоника приметно је **реверсивна**. Уопште, оне реакције које се врше истовремено у два супротна правца, зову се реверсивне реакције. При њиховом забележавању често се уместо знака једнакости употребљавају стрелице супротног правца:



Брзине ових обеју супротних реакција које одговарају датој схеми могу бити изражене следећим једначинама:

$$v_1 = k_1[\text{H}_2]^2[\text{O}_2] \quad \text{и} \quad v_2 = k_2[\text{H}_2\text{O}]^2$$

Ако је v_1 веће него v_2 , онда ће се у јединици времена створити више молекула воде, него што ће се разложити. Ако је $v_1 < v_2$ онда ће се више молекула распасти, него створити. Најзад, ако је $v_1 = v_2$, онда ће број разложених и створених молекула у јединици времена бити подједнак.

Претпоставимо, да се смеша водоника и кисеоника загрева на 3000° . У првом моменту још нема молекула воде и $v_2 = 0$. Напротив, брзина v_1 је велика, јер има много молекула водоника и кисеоника. У идућем тренутку,

када је један њихов део успео да се сједини, брзина v_2 постаје већ приметна, а брзина v_1 унеколико се смањује (јер концентрације водоника и кисеоника постају мање). У току даљег стварања воде v_2 продужује да се повећава, v_1 — да се смањује. Најзад, долази тренутак када се обе брзине изједначају.

Ако се пође не од водоника и кисеоника већ од воде, долази се на сличан начин до истих резултата. И у једном и у другом случају када су брзине обе реакције једнаке, успоставља се **хемиска равнотежа**, која је према споља окарактерисана тиме, што концентрације водоника, кисеоника и водене паре под непромењеним условима цело време ма колико дуго оно било остају константне.

Из изложеног очигледно је, да је *хемиска равнотежа динамичка равнотежа*: она је условљена не тим да се, када се она постигне, процес прекида, већ тиме да обе супротне реакције теку **ј е д н а к и м брзинама**. Цело време врши се и стварање молекула воде и њихово разлагање, али је број молекула створених у јединици времена једнак броју распаднутих. Због тога нама се чини да у систему не настају никакве промене.⁹

Користећи се више изведеним једначинама за брзине првобитне и обратне реакције, може се доћи до веома важног појма о *константи равнотеже*. Пошто је у равнотежи $v_1 = v_2$, то имамо:

$$k_1[\text{H}_2]^2[\text{O}_2] = k_2[\text{H}_2\text{O}]^2$$

Делећи обе стране једначине са $k_2[\text{H}_2\text{O}]^2[\text{O}_2]$, добијамо:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2[\text{O}_2]}$$

Резултат дељења две константе (под датим спољним условима) величина — k_1 и k_2 — јесте такође константна величина. Она се зове константа равнотеже и обележава се словом K . Према томе, имамо:

$$\frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2[\text{O}_2]} = K$$

Из наведеног изилази **практично правило за састављање израда константа равнотеже**: у бројитељу разломка се пише производ концентрација материја десне стране једначине, у именитељу — леве стране (или обратно). При томе је концентрација сваке материје степенована бројем, који је једнак броју њених честица, које учествују у реакције. Бројна вредност константе одређује положај равнотеже на датој температури и не мења се с променом концентрације материје које реагују.¹⁰

Квантитативна израчунавања у вези са константом равнотеже доста су сложена и чине предмет једног од најважнијих делова физичке хемије. Али чак и у квалитативном облику израз за константу равнотеже даје важне индикације по питању узајамног утицаја концентрација појединих материја равнотежног система.

Претпоставимо, да је равнотежном систему $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ додат вишак водоника, што би повећало именитељ у наведеном изразу за константу равнотеже. Ова последња може да остане непромењена само у том случају ако се на одговарајући начин смањи концентрација кисеоника и повећа концентрација водене паре. Ово практично значи, да ако се жели под датим спољним условима да се што потпуније искористи кисеоник, то се може постићи ако се повећа концентрација водоника. С друге стране, да би се што је могуће више искористио водоник, потребно је у систем увести вишак кисеоника.

Исти ефекат — боље искоришћење једне од реагујућих матерња — може се понекад постићи и смањењем концентрације другог учесника реакције. Претпоставимо, да се систем $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ налази у суду који непропушта водену пару и кисеоник али пропушта водоник. Онда ће овај одлазити из система, услед чега ће се смањити именитељ у изразу за константу равнотеже. Пошто је K константно, настаће неминовно даље разлагање водене паре, а у суду ће се нагомилавати слободан кисеоник.

Досада су равнотежне системе посматране под непроменљивим спољним условима. Опште формулисање утицаја промене ових услова даје **принцип померања равнотеже**, (Лешателе, 1884 г.), који се може изразити на следећи начин: *ако се на систем, који се налази у равнотежи, врше спољни утицаји, то се равнотежа помера у правцу овог утицаја и то све докле, док се сујројно дејство, које се све више и више повећава у систему, не изједначи са спољним дејством.*

Опште формулисање принципа померања равнотеже може се згодно илустровати на примеру следећег механичког система. Замислимо једну опругу учвршћену у непокретном ослонцу. Остављен сам себи, тај се систем очигледно налази у стању равнотеже. Ако помоћу какве одређене спољне силе скупљамо или истежемо опругу, равнотежни систем ће се померити у правцу овог спољњег утицаја, — опруга ће се скупљати, односно истезати. Али при томе ничу и у току деформације опруге све се више повећавају силе еластичитета, тј. у систему се ствара супротно дејство. Најзад наступа такав момент, када супротно дејство постаје једнако спољњем дејству: успоставља се ново равнотежно стање, које одговара скупљеној или растегнутој опрузи, тј. десило се померање од полазног стања на ону страну коју одређује спољни утицај.

Принцип померања равнотеже је необично широк и обухвата како хемију, тако и физику. Баш зато је његово формулисање некако расплинуто. Ми ћемо овде расмотрити овај принцип у односу на, за хемију најважније спољне утицаје — у односу на температуру и притисак.

Једначина $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 137 \text{ ккал}$ показује да је сједињавање водоника са кисеоником праћено издвајањем топлоте, а разлагање воде на елементе — апсорпцијом топлоте. Уколико више топлоте се доводи систему, утолико то повољније утиче на разлагање воде, тј. на ендотермну реакцију. Обратно, одузимањем систему топлоте путем хлађења отежаваће се распадање воде и тим самим потпомагаће се што потпуније сједињавање водоника са кисеоником, тј. егзотермна реакција.

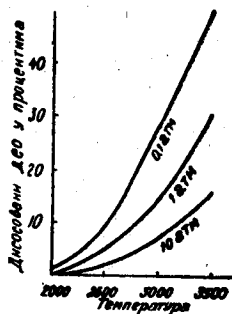
Ако се овај систем на некој температури налази у равнотежи, а затим загрева, то ће се равнотежа на одговарајући начин померати у страну стварања већих концентрација слободног водоника и кисеоника. Али се по закону о дејству маса истовремено убрзава и реакција њиховог сједињавања, која иде с издвајањем топлоте, тј. у систему расте супротно дејство — он с а м почиње да издваја у јединици времена све веће и веће количине топлоте. Очигледно је, да ће се нова равнотежа успоставити тек онда, када концентрације слободног водоника и кисеоника толико порасту, да количина топлоте која се издваја при њиховој узајамној реакцији, буде једнака оној која се за исто време доводи споља. Значи, уопште, при загревању у равнотеженог система равнотежа се помера на страну ендотермне реакције, при хлађењу на страну егзотермне.

У гасовитом систему $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ имамо с леве стране 3 молекула, с десне — 2 молекула. Примењујући Авогардов закон налазимо да ако би се сва водена пара разложила на водоник и кисеоник, то би систем морао заузети 3 запремине, а ако не би уопште било разлагања на водоник

и кисеоник — 2 запремине. Запремина коју стварно заузима систем, требала би бити нека између ове две, зависна од положаја равнотеже, при чему померање ове у правцу стварања водене паре изазива смањење запремине, у правцу њеног разлагања — повећање.

Промена спољњег притиска на гасовити систем треба да изазове одговарајућу промену запремине. При повећању притиска, ова ће се смањити, при смањењу — повећати. Претпоставимо, да је притисак у систему повећан. Равнотежа се при томе помера у правцу стварања водене паре, тј. расте њена релативна концентрација. Али се по закону о дејству маса на одговарајући начин убрзава разлагање водене паре које настаје са повећањем запремине, на елементе. Због тога у систему расте супротно дејство — систем сам ствара повећани притисак. Очигледно је да ће се ново стање равнотеже успоставити само при оној релативној концентрацији водене паре, када се притисак који је створен самим системом, изједначи с оним који се на систему споља врши.

На тај начин при повећању спољњег притиска на систем $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ равнотежа ће се померити на страну стварања воде, при смањењу — на страну њеног разлагања. На сл. 88 приказана је равнотежа *дисоцијације* (тј. реверсивног разлагања) воде на водоник и кисеоник на различитим температурама и притисцима. Упоредијући дисоцијације на некој произвољној температури, може се видети утицај повећања и смањења притиска.



Сл. 88. Равнотежа термичке дисоцијације воде

Слично малопре наведеном случају дисоцијације воде, спољни притисак утиче и на положај равнотеже свих осталих реверсивних реакција између гасова, које теку са променом запремине. Ова промена условљена је различитим бројем молекула на левој и десној страни једначине реакције.

Из тога произилази формулисање принципа померања равнотеже, примењеног на утицај притиска на равнотежу *реверсивних гасовитих реакција*: повећање притиска помера равнотежу на страну стварања мањег броја молекула, смањење — на страну већег. Очигледно је, да ако је збир молекула на левој и на десној страни једнак, то промена притиска неће утицати на положај хемиске равнотеже.

Пошто се запремине, које заузимају чврсте и течне материје, обично само незнатно мењају у процесу реакције, то промена притиска скоро не утиче на померање равнотеже оваквих („кондензованих“) система. У мешовитим случајевима, када се у равнотежи налазе једињења различитог агрегатног стања, то за одређивање утицаја притиска на равнотежу практични значај има само број молекула материја које се под условима огледа налазе у гасовитом стању.¹¹

Ако се равнотежа неке реверсивне реакције јако помера на једну страну, то је она за нас при датим условима *иреверсивна*, тј. може ићи само у једном правцу. На пример, када се водоник једини са кисеоником на 600° , има се чини да слободних молекула водоника и кисеоника уопште и нема. У самој ствари они ипак постоје у незнатно малим количинама, при чему се у јединици времена они исто толико створе из воде, колико ће се њих сједини у воду.

На тај начин, ова и друге реверсивне реакције јесу уствари такве у целом температурном интервалу у којем уопште могу да постоје материје

које посматрамо. Практично се ова реверсивност примећује само у неком узаном интервалу, например за реакцију стварања воде (под обичним притиском) између 2000 и 4000°.

При таквом ширем посматрању, огромна већина хемиских реакција припада типу реверсивних реакција, али често толико помереним на једну страну равнотеже, да се њихова реверсивност практично не примећује све дотле, док се на одговарајући начин не измене спољни услови. Баш ова распрострањеност реверсивних реакција чини да су проучавања равнотежа и услова њихових померања нарочито важни за хемију.

Допуне

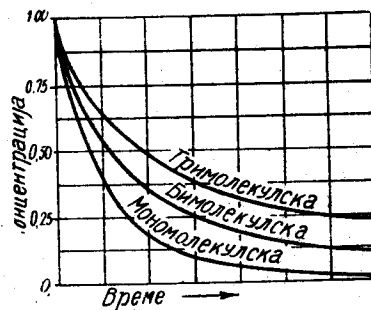
1) Идеје, блиске закону о дејству маса, налазиле су се још у радовима Бертолеа. Али он их није могао уопштити и правилно изразити, јер у то време није била јасна разлика између концентрације и целокупне количине материје. Услед пораза Бертолеа у полемци са Прустом, као што често бива, заједно са свим нетачним било је одбачено и све што је било тачно у његовим идејама. Због тога се закон о дејству маса појавио у науци тек релативно касно: његово прво формулисање је дао Н. Н. Бекетов (1865 г.), а дефинитивно које је наведено у главном тексту — Гулдберг и Воге (1867 г.).

2) Закон о дејству маса може се извести на основу следеће поставке *теорије вероватноћа*: вероватноћа истовременог остварења независних догађаја једнака је производу вероватноћа сваког од њих. Да би се извршила хемиска реакција неопходан је судар реагујућих молекула, тј. молекули се морају истовремено налазити у датој тачци простора. Вероватноћа (w) таквог налажења за молекуле сваке од материја управо је пропорционална њиховим концентрацијама, тј. $w_A = a[A]$, $w_B = b[B]$ итд., где су a , b итд. — одговарајући коефицијенти пропорционалности. Отуд целокупни број судара у јединици времена $u = w_A w_B \dots = a[A] \cdot b[B] \dots$. Али успешни, тј. они који доводе до хемиске реакције, неће бити сви судари, већ само један њихов део, чија величина (α) под датим спољним условима зависи само од природе реагујућих материја. Зато је брзина реакције $v = \alpha \cdot u = \alpha \cdot a[A] \cdot b[B] \dots$. Уједињујући све константе (α , a , b итд.) у једну, добијамо закон о дејству маса. Бројна вредност константе брзине (k) изражава брзину реакције у моменту када је производ концентрација материја које реагују једнак јединици.

3) Могућност остварења хемиске реакције мора бити, уопште говорећи, утолико већа, уколико мањи број појединих честица у њој учествује. Овај број честица одређује *молекуларност* реакције. Тако, реакција која води на спонтаном распадању једног молекула је мономолекулска, она која је проузрокована сударом две честице — бимолекулска, три честице — тримолекулска итд. Мономолекулске реакције су веома ретке. Напротив, бимолекулске су најчешће. Тримолекулске су већ много ређе, а тетрамолекулске скоро се и не срећу. Као што се види из сл. 89, молекуларност реакције битно утиче на ток промена концентрације реагујућих материја са временом.

Треба приметити, да стварна молекуларност хемиског процеса не одговара увек оној привидној молекуларности, која се може очекивати на основу збирне једначине реакције. „Емпириске једначине процеса налазе се приближно у истом односу према правом току реакција, као и емпириске формуле органских једињења према њиховим структурним формулама“ (Н. А. Шилов, 1904 г.). Размислимо лажење између стварне и привидне молекуларности настаје у свим оним случајевима, када процес не иде непосредно по збирној једначини реакције, већ преко интермедијарних стадијума. Ток целог процеса одређује у таквим случајевима онај његов стадијум који тече најспорије. Експериментално одређивање карактера тока реакције са временом даје могућност да се установи њена стварна молекуларност, и према томе, да се изведу важни закључци по питању хемизма посматраног процеса.

4) Док се у гасним смешама или растворима могу сударити ма које честице, дотле се друкчије одигравају хемиски процеси у којима учествује *чврста* материја: очигледно је,



Сл. 89. Зависност карактера тока реакције од њене молекуларности

да она може ступити у реакцију само честицама своје ц о в р ш и н е. Зато у овом случају брзина процеса не зависи од запреминске концентрације, већ од величине површине. Према томе, услови за ток реакције биће утолико повољнији, уколико је више иситњена чврста материја.

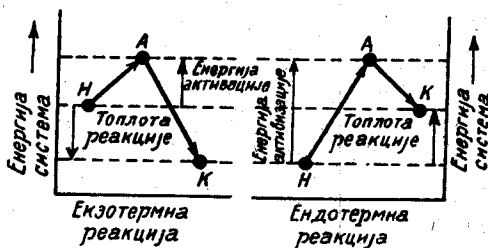
5) Број који карактерише убрзање реакције при загревању за 10° , често се назива њен температурни коефицијент брзине. За огромну већину реакција вредности ових коефицијената под обичним условима налазе се у границама 2—4. Са повећањем температуре они се постепено смањују и постепено приближавају јединици.

Ако се пође од средње у главном тексту наведене вредности температурног коефицијента брзине (3), онда при загревању реагујућих материја од неке почетне температуре (t_1) до неке завршне (t_2) настаје убрзање реакције за 3^w пута, где је $w = t_2 - t_1 : 10$. На пример, при загревању за 100° , она постаје 59 хиљада пута бржа. Међутим број судара молекула за јединицу времена расте пропорционално \sqrt{T} , где је T — апсолутна температура. Ако је загревање вршено, на пример, од 0° до 100° , то се број судара повећао свега за $\sqrt{373} : \sqrt{273} = 1,2$ пута.

6) На обичним температурама средња кинетичка енергија молекула је свега око 0,85 ккал/мол, а време трајања додир молекула при њиховим сударима цени се величинама реда 10^{-12} сек. За такво кратко време успевају да ступе у реакцију само оне честице, које су довољно способне за реакцију. Треба приметити, да јој број судара молекула у растуру много већи, него у гасу при истој концентрацији.

Нарочито за реакцију способни, а к т и в н и молекули јесу они молекули који су „најбржи“, који имају у тренутку судара знатну кинетичку енергију (упор. сл. 72). Исто тако то могу бити надражени молекули чији се поједини електрони налазе не на нормалном, већ на неком већем енергетском нивоу. Најзад, активни биће сви они молекули, чија се унутарња структура (растојање између атомских језгара итд.) у моменту судара разликује од најпостојаније. У свим тим случајевима сувишна енергија молекула усвољава његову повећану хемиску активност.

7) Размотрене претставе имају велики принципијелни смисао, јер показују одрицање од признања а п с о л у т н е једнакости свих молекула даје материје. „Већина природњака још увек уображавају да су једнакост и разлика непомирљиве супротности, а не да су истородни полови који претстављају нешто стварно само у свом узајамном дејству, у укључивању разлике у једнакости“ (Е и г е л с). Као што из горе изложеног следује, данас



Сл. 90. Схеме тока активисаних реакција

се ни на који начин несме тврдити, да су све честице исте материје чак и под једним истим спољним условима апсолутно једнаке у с в а к о м погледу.

8) Енергија потребна за активирање полазних честица зове се *енергија активације* одговарајуће реакције. Као што се види из схема приказаних на сл. 90, енергија утрошена на превођење полазних производа (H) у активно стање (A), допније се потпуно или делимично поново издваја при прелазу ка завршним производима (K). Зато т о п л о т а реакције која се одређује разликом енергија почетних и крајњих производа, не зависи од енергије активације. У вези с тим енергија активације која у појединим случајевима може бити врло различита, главни је фактор који одређује б р з и н у реакције: уколико је она енергија већа, утолико мање молекула поседују ову енергију на датој температури и утолико она иде спорије. По правилу, процес с енергијама активације мањим од 10 ккал/мол теку на обичним температурама неизмерно брзо, а с енергијама активације већим од 30 ккал/мол — неизмерно споро.

Исто тако од величине енергије активације непосредно зависи и температурни коефицијент брзине. Његовим вредностима 2, 3 и 4 на обичним температурама одговарају енергије активације од 14, 21 и 28 ккал/мол.

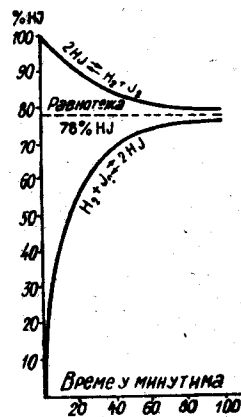
9) За проучавање хемиских равнотежа примењује се низ различитих метода. Једна од најопштијих метода је „замрзавање“ равнотеже. Ова се метода заснива на томе, да је на довољно ниским температурама брзина реакције практично једнака нули. Ако се, на пример, тешко топљива метална цев напуни смешом водоника и кисеоника и загрева извесно време на 2000° , онда се између полазних гасова и водене паре успоставља у цев равнотежа, која одговара овој температури. При нагом хлађењу цеви равнотежа не стигне да се помери, а и даље се не помера због крајње малих брзина реакције на ниским температурама. Захва

љујући томе, анализа садржаја цеву даје резултате који одговарају стању равнотеже на 2000° . Контроле ради, експеримент се обично понавља, достижући равнотежу с друге стране реакције — цев се у почетку пуни водом; а не смешом водоника и кисеоника. Резултати оба огледа морају се подударати јер се до истог положаја равнотеже може доћи подједнако с обе стране реакције.

10) Као најпростији пример експерименталног одређивања константе равнотеже могу да се наведу резултати реакције $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ добивени на 445° . Сл. 91 показује да ако се овај систем посматра са обе стране онда се приближно кроз два сата постиже једно исто стање равнотеже (78% HI, 11% H_2 и 11% паре јода по запремини). Доле су наведене експериментално одређене вредности равнотежних концентрација (у молима на литар) при различитим нееквивалентним односима реагујућих материја, као и помоћу њих израчунате вредности константа равнотеже:

$$\frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = K$$

$[\text{H}_2]$	0,0268	0,0099	0,0032	0,0017	0,0003
$[\text{I}_2]$	0,0002	0,0020	0,0078	0,0114	0,0242
$[\text{HI}]$	0,0117	0,0328	0,0337	0,0315	0,0202
$[K]$	0,017	0,018	0,022	0,020	0,018



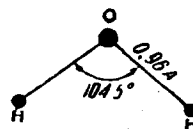
Сл. 91. Прилажење ка равнотежи са две стране

Као што се из наведених података види, без обзира на врло знатне варијације релативних концентрација H_2 и I_2 , сталност константе очувана је доста добро. Њена средња вредност може да се сматра да је једнака 0,02.

11) Уколико више мењамо температуру (или притисак), утолико ће се више померити хемиска равнотежа. Уједно с тим, при промени температуре за бескрајно малу величину, равнотежа ће се померити за одговарајућу бескрајно малу величину. На тај начин процес померања равнотеже изгледаће нам континуалним. Али је ова континуалност само привидна, она је проузрокована тиме што је чак и најнезнатнија за нас једва приметна хемиска промена везана за претварање милијарде молекула. Очигледно је, да не може бити мањег померања равнотеже него оно што је везано за хемиску промену јединог молекула, а свако друго треба да одговара целом броју молекула. Према томе, померање равнотеже, уствари, иде у скоковима, али толико малим, да се за нас низ таквих скокова слива у један непрекидан процес.

§ 4. Вода. Природне воде увек садрже примесе. Неке од њих се налазе у суспендованом стању, друге — у раствореном. Од великог дела суспендованих честица вода се може ослободити избистравањем при стајању или, брже, цеђењем кроз дебелу слој песка и томе сл. У лабораторији се у ту сврху обично употребљава хартија за цеђење (негумирана). Од растворених материја вода се ослобађа дестилацијом. На тај начин пречишћена вода зове се дестилисана.^{1,2}

Вода се састоји од 11,11 тежинских % водоника и 88,89% кисеоника. При њеном стварању из елемената једна запремина кисеоника се једини са две запремине водоника. У истом односу стоје и запремине добијених гасова при разлагању воде на елементе.

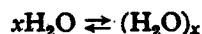


Сл. 92. Положаји атомских језгра у молекулу воде

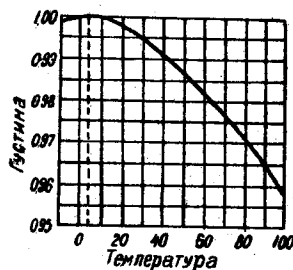
Као што се из сл. 92 види, оба атома водоника у молекулу воде распоређена су сваки на другу страну од атома кисеоника. Захваљујући томе и због знатне поларности везе $\text{O}-\text{H}$ (0,33), молекул H_2O је у целини окарактерисан знатном поларношћу (дужина дипола 0,39 Å).

Резултати одређивања молекулске тежине водене паре показују да њој одговара најпростија формула — H_2O . Напротив, у течном стању вода је асована, тј. поред простих молекула садржи и сложеније творевине, које одговарају општој формули $(\text{H}_2\text{O})_x$. Слични молекулски агрегати стварају се

све време и поновно распајају, што се може претставити следећом схемом:



При загревању воде степен њене асоцијације се смањује.³⁻⁵



Сл. 93. Промена густине воде са температуром

Течна вода је у танким слојевима безбојна, у дебљим има плаво-зелену боју. Супротно скоро свим другим, материјама чија густина при хлађењу стално расте, вода има највећу густину на $+4^\circ$ (сл. 93).

Чиста вода скоро не проводи електричну струју. Она има од свих чврстих и течних материја највећу специфичну топлоту, тј. за загревање воде потребно је утрошити више топлоте, него за загревање исте количине неке друге чврсте или течне материје за исти број степена. Обратно, при хлађењу вода издваја већу количину топлоте, него иста количина ма које друге чврсте или течне материје.⁶⁻¹⁰

На ниским температурама вода се испарава релативно споро, али при загревању напон њене паре брзо се повећава:

Температура ($^\circ\text{C}$)	0	5	10	15	20	25	30	40	50	75	100
Притисак паре (у мм живиног стуба)	4,6	6,5	9,2	12,8	17,5	23,8	31,8	55,3	92,5	289,1	760,0

Ако се у неком затвореном простору изнад течне воде налази ваздух, онда парцијални притисак водене паре у њему одговара наведеним бројевима. Такав ваздух биће засићен воденом паром — више паре на датој температури не може се у њему задржавати. Обично ваздух садржи 30 до 70% максимално могуће количине водене паре.¹¹

При хлађењу таквог воденом паром незасићеног ваздуха постепено се долази до стања засићености, после чега се сувишна водена пара почиње да издваја у облику магле, или — при наглом хлађењу — кише. Ако



Сл. 94. Облици снежних пахуљица

се цео процес врши на нижим температурама добија се слана или снег. На сл. 94 показано је неколико дивних облика појединих снежних пахуљица.

Када напон паре течности постаје једнак спољњем притиску, течност почиње да кључа. За воду под атмосферским притиском (760 мм) температура кључања једнака је 100° . Очигледно је да ће се она са смањењем притиска снижавати, а са повећањем — повишавати. Неки подаци за блиске обичним и за високе притиске дате су у таблица:

Атмосферски притисак (мм)	730	740	750	760	770	780
Температура кључања воде ($^\circ\text{C}$)	98,9	99,3	99,6	100,0	100,4	100,7
Притисак (ат)	2	4	6	8	10	20
Температура кључања воде ($^\circ\text{C}$)	120	143	158	170	179	211

Наведени бројеви показују, да се са повећањем притиска температура кључања воде врло брзо повишава.¹²⁻¹⁴

Ако се вода охлади на 0, она прелази у чврсто стање — лед. Специфична тежина леда је 0,92, тј. он је лакши од воде. Ова чињеница има огроман значај за живот природе, јер захваљујући њој створени лед остаје на површини воде и штити њене дубље слојеве од даљег хлађења. Ако би лед био тежи од воде, све реке, језера и мора умереног и хладног појаса били би једна маса леда која би се топила у лето само по површини. Слично густини воде, њене особине су и у овом случају ненормалне (тј. не покоравају се општем правилу), јер код огромне већине материја густина у чврстом стању је већа, неголи у течном.¹⁵⁻¹⁷

Слично води може и лед да се испарава. Добро је познато на пример, да се мокро рубље суши чак и на великим мразевима. Исто тако је утврђено, да у зимском периоду испари до 30% од целокупног снега који је нападао. Али процес испаравања леда иде много спорије, него код воде, јер је напон његове паре на ниским температурама веома мали.

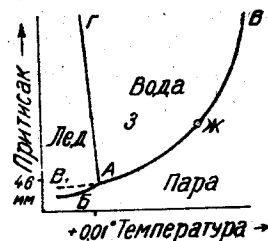
Температура (°C)	— 50	— 30	— 20	— 10	— 8	— 6	— 4	— 2	0
Напон паре (у мм Нг).....	0,03	0,3	0,8	1,9	2,3	2,8	3,3	3,9	4,6

Испаравање леда није никаква изузетна појава. Известан (обично врло незнатан и који се не даје непосредно мерити) напон паре постоји изнад сваке чврсте материје. У појединим случајевима, он је толико велики, да се да приметити. Као пример може да послужи нафталин који се употребљава за чување одела од мољаца.

Пошто је у равнотежном систему $\text{вода} \rightleftharpoons \text{лед}$ запремина леда већа од запремине исте количине воде, може се очекивати да ће се при повећању притиска равнотежа померити налево. Ово практично значи да ће се под великим притисцима лед топити испод 0°. Доиста, оглед је показао да притисак сваке даље атмосфере снижава температуру топљења леда приближно за 0,01°. Према томе је померање тачке топљења веома незнатно. Ово се објашњава тиме, да је запремина леда само незнатно већа од запремине исте количине воде.¹⁸⁻¹⁹

На основу горе наведених података за испаравање воде и леда и топљења леда може се нацртати *дијаграм стања* воде. При томе се на апсисној оси обично означавају температуре, на ординатној оси притисци. Схематски (тј. без обзира на размере) је дијаграм стања воде дат на сл. 95. Крива А—В одговара напону паре течне воде, А—Б — напону паре леда, А—Г — зависности температуре топљења леда од притиска.

Као што је било раније поменуто (§ 3), материја или смеша материја у одређеној, ограниченој запремини зове се у хемији систем. Систем може бити *хомоген* и *хетероген*. Први случај имамо онда када он цео представља једини по саставу и унутрашњој структури скуп честица, било истих, било различитих али потпуно међусобно измешаних. Такав је хомогени систем, на пример, вода, раствор шећера или соли, смеша гасова, хомогена чврста материја и сл. Напротив, систем је *хетероген*, ако се у њему истовремено налазе по саставу или унутрашњој структури различити скупови честица, одвојени један



Сл. 95. Дијаграм стања воде

од другог граничним површинама. Хетерогени систем је, на пример, систем од две течности које се међусобно не мешају, систем од леда и воде, смеша чврстих материја итд.

Саставни делови хетерогеног система који су један од другог одвојени зову се фазе. На тај начин *фазом* се зове хомогени део хетерогеног система. На пример, систем од две течности које се међусобно не мешају, биће двофазни систем: смеша неколико чврстих материја имаће толико фаза, колико има тих материја итд. Очигледно је, да је сваки хомогени систем једнофазан.

Ако ми сада погледамо слику 95, видећемо да је цела површина дијаграма подељена на три дела, од којих сваки одговара области постојаности једног агрегатног стања воде, тј. једној од фаза трофазног система *лед* — *вода* — *водена пара*. Линије које деле те области, одговарају оним условима температуре и притиска, под којима се у стабилном стању налазе две фазе:

Линија	<i>AB</i>	равнотежа	вода	⇌	пара
„	<i>AG</i>	„	лед	⇌	вода
„	<i>AB</i>	„	лед	⇌	пара

Све три линије секу се у тачки *A*. Према томе, на одговарајућој температури ($+0,01^\circ$) и притиску (4,6 мм) биће у стабилној равнотежи све три фазе произвољно дуго време. Због тога се ова тачка зове *тројна тачка*.

Пслежај тројне тачке у дијаграму стања неке материје одређује за њу типичан карактер промене агрегатног стања под обичним условима притиска. Ако ова тачка лежи испод 760 мм, то постепено загревање чврсте материје преводи је прво у течност, а тек затим у гас (пару). Напротив, ако се тројна тачка налази изнад 760 мм, то посматрана материја прелази непосредно из чврстог стања у гасовито, тј. при загревању *сублимише*. Из горе наведеног следује да, ако се материја која сублимише жели добити у течном стању, њено загревање се мора вршити под доста повећаним притиском.²⁰

Дијаграм стања може бити израђен ма за коју материју (или смешу материја). Он је врло zgodан, јер омогућује да се одмах одреди, под којим ће условима бити постојана дата фаза или равнотежа фаза. Слични дијаграми налазе зато широко практичну примену.²¹⁻²⁵

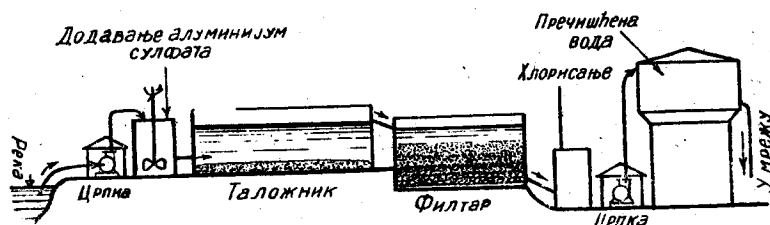
Са хемискога гледишта, вода је веома активна материја. Она се једини са многим оксидима метала и неметала, енергично реагује са најактивнијим металима и ступа у различите друге реакције најразноврснијег карактера. Зато ћемо ми у току целог курса хемије имати посла са разним реакцијама у којима се испољавају хемиске особине воде.

Допуне

1) Схема пречишћавање речне воде која се обично употребљава у градском водоводу, приказана је на сл. 96. Прва операција састоји се у додавању води мале количине алуминијумсулфата, који издваја волуминозан талог алуминијум-хидроксида; овај повлачи собом у води суспендоване честице и тим потпомаже њихово таложење у таложницима. Вода из које су се таложиле нечистоће, цеди се кроз дебели слој песка, затим стерилизује хлорисањем и тек после тога пушта у водоводну мрежу.

2) Дестилисана вода је ослобођена само од испарљивих састојака. Од испарљивих се она може ослободити, ако се јој пре дестилације додаду различите материје које хемиски реагују с тим примесима и дају с њима испарљиве продукте реакције. Ипак, и поред свега тога, прве количине дестилисане воде увек садрже растворене гасове ваздуха. У оним ретким случајевима, када присуство ових последњих смета, прве се количине не скупљају.

Како при самој дестилацији у стакленим судовима, тако и при дугом стајању у овима, дестилисана вода раствара мале количине алкалија. У огромној већини случајева ове растворене алкалије не сметају, јер је њихова количина незнатна. Само за неке најтачније

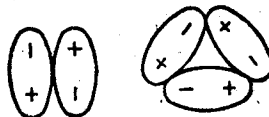


Сл. 96. Схема пречишћавања речне воде

научне огледе потребна је вода, потпуно ослобођена примеса. У том случају дестилисана се вода добија и чува у судовима од кварца, калаја или сребра.

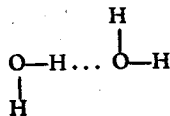
3) Одређивање густине водене паре на температури кључања воде даје за молекулску тежину вредност 18,64, што одговара само око 3,5% удвојених молекула присутних у пари. Постајање таквих молекула — $(H_2O)_2$ — веома је карактеристично за воду растворену у многим органским течностима.

4) Уопште речено, узрок асоцијације молекула може бити њихова велика поларност. Као што се из слике 97 види, молекули који имају константне диполе, могу се на рачун узајамног привлачења супротних полоа комбиновати по два, три итд. Али су силе привлачења које делују при томе, врло мале и у случају воде слична диполна асоцијација има само другоразредну улогу.



Сл. 97. Схема асоцијације поларних молекула

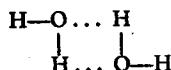
5) Главни значај за асоцијацију молекула воде има стварање такозваних *водоничних веза*. Ове се стварају на рачун привлачења јона водоника једног молекула воде од стране кисеоника другог молекула по схеми:



Могућност сличног привлачења условљена је присуством знатних ефективних набоја и код водоника ($\delta = +0,33$) и код кисеоника ($\delta = -0,66$) у молекулима воде.

Пошто се при томе првобитна веза водоника са својим „сопственим кисеоником“ не губи, то је он истовремено везан са два кисеоника и тиме оба молекула воде бивају везана један за други. На сличан начин, на рачун стварања водоничне везе, могу се узајамно привући три, четири итд. молекула воде.

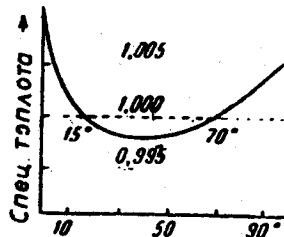
Јачина водоничне везе је много мања него јачина обичних валентних веза (њена енергија је једнака свега око 5 ккал за грам-атом). Због тога се молекули, који су се привукли, могу поново разићи, затим се поново привући у неким новим комбинацијама итд. Услед тога течна вода, истовремено поред простих молекула H_2O , садржи увек и сложеније молекулске агрегате $(H_2O)_x$, где је x једнако 2, 3, 4 итд. Најстабилнији су удвојени молекули $(H_2O)_2$, који постају, изгледа, услед истовременог стварања две водоничне везе према датој схеми:



Неопходан услов за стварање водоничних веза јесте довољна поларност валентних веза водоника код полазних молекула. Како овај услов најбоље испуњују везе $F-H$, $O-H$ и $N-H$, то се обично међу једињенима, која их садрже у своме саставу и налазе материје за које је карактеристична асоцијација на рачун стварања водоничних веза. Мора се приметити, да се те везе могу створити и између р а з н и ч и молекула (на пример између воде и алкохола).

6) Узрок аномалије густине воде засада још није тачно утврђен. Претпоставља се, да се вода на 0° у знатној мери састоји од $(H_2O)_3$, при загревању пак до $+4^\circ$ троструки молекули прелазе у $(H_2O)_2$, што је праћено повећањем специфичне тежине. Код даљег загревања број простих молекула се стално повећава, а специфична тежина се смањује. Било је предложено, да се прост неасосовани молекули воде — H_2O — назове „хидрол“. Покушава се, да се аномалија густине објасни највећом специфичном тежином „дихидролне“ воде, што може потицати од истовременог присуства две водоничне везе.

Друго могуће објашњење аномалије густине воде је да у њој на ниским температурама постоје сићушни кристали леда. Претпоставља се, да на 0° вода садржи 0,6% таквих кристалића, а с повећањем температуре њихова се количина врло брзо смањује.



Сл. 98. Промена специфичне топлоте воде са температуром

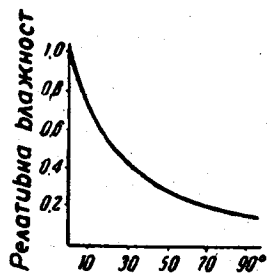
Најзад треће могуће објашњење аномалије густине воде полази од тога да у структури течности постоји изванредан поредак (III, § 7). Претпоставља се, да се при загревању од 0° до 4° карактер овом поредаку у води мења и да настаје тешње зближеније честица.

7) Као и густина, специфична се топлота воде абнормално мења са температуром. Супротно редовној појави повећања специфичне топлоте, код воде она најпре опада и тек после поново почиње да расте (сл. 98).

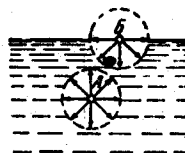
8) Вискозитет воде се брзо смањује при загревању (сл. 99). Због тога се врући водени раствори цеде много брже него хладни.

9) Пошто се молекули воде узајамно јако привлаче, њена површина окарактерисана је знатним површинским напоним. Порекло његово је разумљиво из сл. 100. Молекул А у унутрашњости течности налази се под подједнаким утицајем привлачења суседних честица са свију страна. Напротив, молекул Б, који се налази на површини, привлачен је само с доње површине и тиме се увлачи у течност. Зато се и цела површина налази у стању извесног напона.

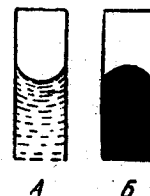
Под утицајем површинског напона мале количине воде теже да заузму облик лопте који одговара најмањој могућој површини за дату количину материје. Приближавањем облику лопте постиже се у утолико већем степену, уколико се мање испољава дејство зем-



Сл. 99. Промена вискозитета воде са температуром



Сл. 100. Схема стварања површинског напона



Сл. 101. Облици мениска

љине теже, тј. уколико је мања тежина капљице. На тај начин, облик врло мале капљице воде врло је близак лопти. Овој је још ближи облик по величини одговарајућих капљица материје са већим површинским напонем него код воде, на пример код живе.

10) При додиру течности са неком, у њој нерастворљивом чврстом материјом, на пример стаклом, могу постојати два случаја. Ако је привлачење између молекула течности и молекула чврстог тела јаче него сопствено међусобно привлачење, мениск (тј. гранична површина између течности и ваздуха) течности, која се налази у стакленој цеви, биће угнуто (А, сл. 101); у противном случају — испупчен (Б). Први случај постоји, на пример, код воде, други — код живе. Обично се каже, да вода „к в а с и“ стакло, а жива га „н е к в а с и“. Ако се унутарња површина стаклене цеви прекрије парафином, вода је неће квасити и облик мениска биће испупчен.

11) Релативна влажност ваздуха је однос стварне количине водене паре и оне количине која одговара засићеном стању на датој температури изражен у процентима. За човечији организован најповољнији услови реалтивне влажности у случајевима обичне собне температуре (t) могу се добро изразити једначином: $50 - 3(t - 20)$. Као што се из ове види, уколико је виша температура, утолико је мања релативна влажност.

12) Да би течна материја прешла у гасовито стање потребно је утрошити рад на савлађивању узајамног привлачења молекула (и спољњег притиска). Величина овог рада, изражена у калоријама, назива се топлота испаравања дате материје. Ова зависи од температуре под којом се дешава испаравање, при чему се она смањује са повишавањем температуре и на критичној температури (за воду 374°) постаје једнака нули. За воду на 100° имамо: $\{H_2O\} + 9,7 \text{ ккал} = (H_2O)$. При прелазу паре у течност издваја се иста количина топлоте. Кључала вода не може да се загреје изнад 100° под атмосферским притиском, јер се сва сувишна топлота која се доводи, троши на испаравање. Треба приметити да од свих познатих течности вода се одликује највећом топлотом испаравања.

13) Делењем вредности топлоте испаравања течности са њеном моларном запремином (на истој температури) добија се приближна вредност такозваног *унутарњег напона* дате течности (P), која може да послужи као мерило сила везе између њених молекула. На пример, за воду на 100° моларна запремина је $18,8 \text{ см}^3$ а $P = 9,7 : 18,8 = 0,516 \text{ ккал/см}^3$. При превођењу ове вредности у јединице притиска помоћу механичког еквивалента топлоте ($1 \text{ ккал} = 427 \text{ кгм} = 42700 \text{ кгсм}$) даје $0,516 \cdot 4270 = 22000 \text{ кг/см}^2 = 22000 \text{ ат}$. Према томе је унутарњи напон воде врло велик. Баш због тога је њена способност сабијања веома мала. Огромна већина других течности има унутарњи напон реда од $2000 - 5000 \text{ ат}$, тј. много мањи него код воде.

14) Ако се вода пажљиво ослободи од растворених гасова, а затим се равномерно загрева, чувајући је од потреса, то се може постићи температура виша од 100° , а да при томе вода не почне да кључа. Ако се таква прегрејана вода промеша, она одједном почиње бурно да кључа. Практично је пошло за руком да се вода прегреје до температура изнад 200° . Појава прегрејавања често се сусреће при кључању различитих течности — ове у том случају кључају „немирно“. Да би се спречило прегрејавање и појаве везане с тим, течности се понекад додају врло танке („капиларне“) стаклене цевчице, јер ваздух који се у њима задржава, потпомаже равномерност кључања.

15) Ако се врло чиста вода хлади, чувајући је пажљиво од потреса, она се може преохладити, тј. може се постићи температура испод нуле а да се не створи лед. Али се таква прехлађена вода налази у нестабилном стању — ако се у њу унесу кристалићи леда (понекад се само промућка) она се одмах стврдне. Практично је пошло за руком да се добије температура прехлађења воде до -72° .

16) Под обичним условима стање течне воде је стабилно. Напротив, прехлађена или прегрејана вода налази се у такозваном метастабилном стању. Ово је охарактерисано тиме, што је оно само по себи мање-више стабилно, али се ова стабилност лако мења под утицајем неких фактора. Ако се замисли конус чији је врх мало одсечен паралелно бази, онда стабилно стање одговара конусу који стоји на својој бази, а метастабилно — оном који стоји на свом врху.

17) Мала специфична тежина леда условљена је тиме, што у његовој кристалној структури постоје знатне празнине. Кристална структура састоји се од великих шестоугаоника састављених од атома кисеоника који су међусобно везани помоћу водоничних веза [$d(OO) = 2,76 \text{ \AA}$]. Ови шестоугаоници (који делимично имају заједничке ивице) такође су везани један за други помоћу водоничних веза. Услед тога је сваки водоник везан са два кисеоника, а сваки кисеоник — са четири водоника.

18) Као код испаравања, тако и при топљењу леда температура се не диже изнад 0° , јер се сва сувишна топлота која се доводи споља, троши на топљење (*Шойлоја Шойљена*): $[H_2O] + 1,4 \text{ ккал} = \{H_2O\}$. При смрзавању воде ослобађа се иста количина топлоте.

19) Из изложеног произилази, да при топљењу леда (или снега), ако се споља и е доводи топлота, температура се мора снизити. Да је тај закључак тачан, може се уверити на тај начин, што се мала количина снега полије алкохолем: услед стварања раствора настаје брзо топљење снега које је праћено јаким хлађењем течности. Пошто се при мешању алкохола са течном водом смеца приметно загрева, то је хлађење које се опажа при раставању снега, условљено баш његовим топљењем.

20) Количина топлоте, коју је потребно утрошити за сублимацију материје, зове се топлота сублимације. На пример, за јод имамо: $[J_2] + 15 \text{ ккал} = (J_2)$. Као температура сублимације (т.субл.) сматра се таква температура код које напон паре материје која сублимише достиже 760 мм живиног стуба.

21) Као што се види из слике 95, у делу дијаграма који одговара постојању једне фазе (течне воде), у тачки з могу се до извесне границе произвољно мењати и температура и притисак, а да се не поремети стабилност те фазе. Као што се обично у таквим случајевима

говори, систем у тачки *z* има два *степенна слобода*. У тачки *ж*, која одговара стабилној равнотежи двеју фаза (течне воде и паре) може се, не уништавајући ову равнотежу, произвољно мењати само један фактор: *или* температура *или* притисак. Одређеној промени једног од спољних услова у овом случају одговара потпуно одређена (одговарајућа карактеру криве *AB*) промена другог. Према томе, овај систем има само један степен слободe. Најзад у тачки *A*, без поремећаја за њу карактеристичне равнотеже све три фазе, не може се променити *ни* температура, *ни* притисак — према томе је у овој тачки број степена слободe једнак нули.

22) Да би се изложено уопштило, потребно је увести још појам о *броју компонената*. Број компонената је *најмањи* број материја које учествују у стварању система, а која је потребан да би се могао изразити хемиски састав свих фаза. Број компонената за воду једнак је јединици, јер се састав сваке фазе изражава једном истом формулом — H_2O . У компликованијем случају за равнотежни систем $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$ број компонената је једнак два, јер узимајући *макоје* две материје које улазе у равнотежу, може се помоћу њих изразити састав сваке фазе (у овом случају имамо две чврсте — $CaCO_3$ и CaO — и једну гасовиту — CO_2). Тако

за компоненте CaO и CO_2	имамо $(CaO + CO_2), CaO, CO_2$
„ „ $CaCO_3$ и CO_2	„ $CaCO_3, (CaCO_3 - CO_2), CO_2$
„ „ $CaCO_3$ и CaO	„ $CaCO_3, CaO, (CaCO_3 - CaO)$

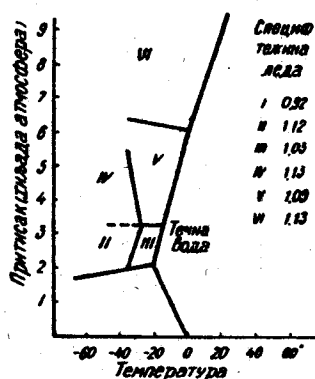
Уопште у случају равнотежних хемиских процеса број компонената је за јединицу мањи од укупног броја материја које улазе у једначину реакције.

23) Број фаза, степена слободe и компонената *маког* равнотежног система *везан* је *правилном фазом* (Гибс, 1878 г.). Ако су спољњи услови који утичу на стање равнотеже само температура и притисак, то се ово правило може изразити на следећи начин; број степена слободe више број фаза једнак је броју компонената више два. Или скраћено: $C + \Phi = K + 2$.

Помоћу правила фазе, можемо, ако су познате две карактеристике система (број фаза, степена слободe или компонената), одмах одредити трећу. На пример, одређујући број степена слободe по броју фаза и компонената, добијамо (сл. 95):

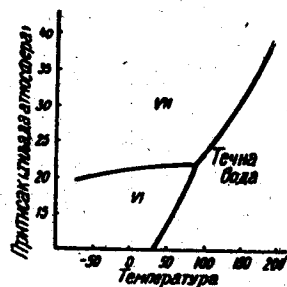
за тачку <i>z</i>	$C + 1 = 1 + 2$	$C = 2$
за тачку <i>ж</i>	$C + 2 = 1 + 2$	$C = 1$
за тачку <i>A</i>	$C + 3 = 1 + 2$	$C = 0$

На сличан начин налазимо, да равнотежни систем $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$ има само један степен слободe ($C + 3 = 2 + 2$). Систем чији су степени слободe, једнаки нули, зову се *коваријантни*, за $C = 1$ *моноваријантни*, за $C = 2$ *диваријантни* итд.



Сл. 102. Дијаграм стања воде под великим притисцима

24) Осим обичног леда под великим притисцима могу се добити још друге његове модификације. Слика 102 показује дијаграм стања воде на високим притисцима. Римски



Сл. 103. Дијаграм стања воде под ултрависоким притисцима

бројеви на њему означавају области стабилности различитих облика леда. На њему су такође дате његове специфичне тежине, које су у свим случајевима, осим обичног леда I, *вече* од јединице.

25) Тек релативно недавно је експериментално утврђено, да под још већим притисцима постоји и лед VII. Област у којој је ова модификација стабилна види се на слици 103. Тројна тачка у систему лед VI — лед VII — течна вода налази се на $+82^{\circ}$ и 22 хиљаде *аи*. Постојање леда VII било је праћено до притиска од 39 хиљада *аи*, када се он топи на $+192^{\circ}$. Специфична тежина овог леда скоро је једнака 1,5.

§ 5. Улога воде у природи. У почетку постајања земље, када је температура на њеној површини достигавала неколико хиљада степена, од водоника и кисеоника почела се стварати вода. Даља историја земљине коре је тесно везана са водом. Минерали, постали из течне растопљене масе, делимично су је укључили у свој хемиски састав, а делимично су је, шчврснути под великим притиском, задржали као водену пару (заједно са другим гасовима) у облику раствора. Ако се парче гранита, на пример, загрева изнад 1000° , оно издваја гасове чија је запремина много пута већа од његове сопствене запремине, при чему већи део тих издвојених гасова јесте водена пара.*

При даљем клађењу земљине коре вода, која је остала невезана, прешла је у течну стању и покрила око $\frac{3}{4}$ целе земљине површине (510 млн. км^2). Створена топла мора послужила су као средина за почетак живота: баш у њима, изгледа, створиле су се и у току дугих геолошких епоха развијале прве грудвице живе материје. Доцније је живот делимично прешао на копно, али је вода остала главна, за његово одржавање неопходна, материја.

Целокупна количина воде на земљи цени се на $2 \cdot 10^{18}$ *и*. Око $\frac{2}{5}$ од ове количине налази се у морима и океанима. Од остале $\frac{2}{5}$ један релативно мали део долази на воду и лед на земљи и на водену пару у ваздуху, већи пак део улази у састав чврстих материја земљине коре.

Главни део (око 23 млн. км^3) слатких вода земљине површине долази на ледене масе континентална (углавном на територији Антарктика и Гренланда). Количина воде река и извора износи укупно само око 250 хиљада км^3 . Приближно исто толико воде долази и на део језера. Атмосфера садржи око 13 хиљада км^3 воде у облику паре. Ако саберемо све слатке воде на земљи добићемо приближно 24 млн. км^3 , тј. количину која износи свега 2% од масе воде океана.

У току нама познатих геолошких периода количина слободне воде је остала приближно иста. Мада и данас теку неки процеси у којима вода ступа у трајна једињења, ипак постоје и обратни процеси који компензују овај губитак. У дубинским слојевима земљине коре, услед хемиских реакција које теку на високим температурама и притисцима, стварају се „јувенилне“ воде, које затим излазе на површину у облику врућих и хладних извора. И једни и други се могу стварати и на рачун обичних подземних вода и често садрже растворене соли и гасове. Онда се они називају минералним изворима и делимично се искоришћавају у медицинске сврхе.

Велики топлотни капацитет воде (приближно 3300 пута већи од топлотног капацитета ваздуха) одређује улогу океана у погледу климе. Моћне топле и хладне струје условљавају климу оних делова континента поред којих они протичу. На пример, клима Европе је тесно везана за Голфску струју, која циновском струјом (25 млн *и*, на 28° загрејане воде у секунди) полази из Мексиканског залива, сече Атлантски океан, обилази обалу Енглеске и Норвешке и губи се у Северном Поларном мору. Њен завршетак пролази код полуострва Кола. Захваљујући томе Мурманско пристаниште се не смрзава, док се, знатно јужније Лењинградско пристаниште зими замрзава. Блага клима западне Европе проузрокована је баш утицајем Голфске струје, која у току целе године проноси око њене обале велике масе топле воде која ублажава оштрину температурних промена. Супротно таквој „морској“ клими, „континентална“ клима земаља удаљених од океана, окарактерисана је оштром променом температура у току једне године. Из истог узрока — великог топлотног капацитета воде — разлика у температури дана и ноћи, која је врло оштра у земљама са континенталном климом, постаје скоро не приметна на острвима океана.

Растварајући гасове атмосфере и преносећи их струјањима на велика отстојања, океан заједно са ветровима игра улогу регулатора састава ваздуха. У том погледу је врло важна његова улога у односу на угљен-диоксид који се у океану налази приближно у 8 пута већој количини, него у атмосфери.

Услед испаравања, огромне количине воде свакодневно прелазе у атмосферу. Осим директног стварања паре на слободној воденој површини океана, река, језера и др., за овај

* Овде и у даљем излагању дате геохемиске претставе о првим етапама историје земљине коре одговарају класичној космогоничној теорији, према којој се земља створила од усипане гасне масе која се откинула од сунца. О. Ј. Шмит је 1942 г. покренуо теорију стварања земље од хладних честица прашице уз даље њено загревање на рачун распадања радиоактивних елемената. Геохемиске претставе које одговарају овој новој теорији још нису разрађене.

процес велики значај има и живот биљака. На пример, велика бреза помоћу свог корена извлачи из земље и испарава са површине лишћа око 70 ведро воде дневно.

Било је израчунато да се на целој земљиној лопти годишње испарава 380 хиљада км^3 воде. Водена пара која се налази у ваздуху (пored угљен-диоксида) игра огромну улогу у топлотном билансу земљине површине: она пропушта на земљу већи део сунчевих зрака, али у знатном степену задржава обратно топлотно зрачење земље и на тај начин потпомаже јој да сачува своју топлоту.

Налазећи се у горњим хладним слојевима ваздуха, водене паре се кондензују у ситне капљице (дијаметра 0,001 — 0,01 мм), које стварају облаке. Премештајући се заједно са ваздушним струјањима, они односе воду далеко од места првобитног испаравања и на крају је враћају земљи у облику кише или снега. Израчунато је, да би целокупна количина годишњег воденог талога прекрила целу земљину лопту слојем воде дебљине од 74 см . (док би кондензација целокупне влаге која се налази у атмосфери дала слој само од 25 мм).

Баш киша омогућује развиће живота скоро на целој чврстој земљиној површини. У појединим сувим областима њихову улогу преузимају на себе реке које се стварају од снега и глечера високих планина. Искористићући воду ових река и примењујући вештачко наводњавање, могу се оживети огромне области пустиње, као што се то и ради у СССР, на пример, у Средњој Азији, где се помоћу вештачког наводњавања пустиње претварају у богате баште и памучна поља: С друге стране, реке могу да се искористе за добијање огромних количина електричне енергије. Тако, целокупни израчунати енергетски капацитет река СССР превазилази 200 млн. квт . Чак и врло велике Кјубишевска и Сталинградска хидроелектрична станица чине само 2% од овог капацитета.

Падајући на планинске масиве, воде киша се делимично задржавају у њиховим пукотинама. Зими, лед који се ствара при смрзавању воде шири ове пукотине, разваљује стене и у току векова претвара их у гомилу парчади. Налазећи се под сталним дејством воде, ваздуха и промене температуре ова парчад све се више и више дробе. Кише извлаче из њих све растворљиве саставне делове и односе их заједно са суспендованим нераствореним честицама (углавном песак и глина) у реке. Овде се суспендоване честице распоређују по специфичној тежини, прво се таложи песак, док се глине таложе даље, на оним местима где је ток реке спорнији. У току векова дуж корита реке стварају се моћна лежишта песка и глине, услед чега се њено дно диже и сама река се премешта, стварајући себи пут у новом правцу. На нсушеном старом кориту почиње да се ствара плодна земља и развија сувоzemна вегетација.

Ако разрушена стена осим песка и глине садржи још друге нерастворне саставне делове, вода их такође распоређује по њиховој специфичној тежини. Тако се стварају лежишта неких корисних копова, на пример алата: његове специфично теже честице таложе се заједно с крупнијим зрнима песка, релативно близу места распадања стена и стварају рифове.

Најситније честице, суспендоване у речној води (такозвани муљ) понекад се састоји од материја неопходних за исхрану биљака. У тим случајевима од нарочито великог је значаја пролећно изливање река, јер се притом један део муља таложи по суседним пољима и повећава њихову плодност. Добро је позната у овом погледу, на пример, улога изливања Нила. Од тога донекле зависи и повећање приноса траве на ливадама које се плаве. Реке целог света уносе у океан годишње око 15 км^3 талога.

На путу ка океану речне воде примају из ваздуха знатне количине угљен-диоксида који је у стању (захваљујући хемиским реакцијама) да раствори разне минералне стене преко којих пролази речно корито. Зато се са приближавањем мору повећава количина растворених материја у речној води. Али је та количина ипак веома мала и обично не прелази 0,05%. Упркос таквим релативно малим количинама растворених соли, реке уносе у море годишње неколико милијарда тона соли. Израчунато је, на пример, да Волга годишње уноси у Каспијско море 60 млн. т растворених соли.

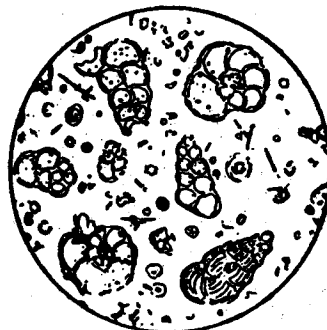
Количина соли у морској води је много већа него у речној. У океанима је та количина просечно једнака 3,5%, а у мање-више затвореним морима количина соли се мења зависно од количине речне воде која се у њих улива у вд климатског појаса у коме се она налази. Тако, салинитет Средоземног мора достиже до 3,9%, док салинитет Балтичког мора износи приближно само 0,5%. Црно море садржи само око 1,8% растворених соли.

Међу солима океана знатно преовлађују хлориди и сулфати натријума и магнезијума. Просечни елементарни састав морске воде у тежинским процентима види се из доње таблице:

O	85,82	Mg	0,14	Br	0,007	F	0,0001	N	0,000010	Ba	0,000005
H	10,72	S	0,09	C	0,002	Si	0,0005	J	0,000005	Fe	0,000005
Cl	1,89	Ca	0,04	Sr	0,001	Rb	0,00002	P	0,000005	Cu	0,000002
Na	1,06	K	0,038	B	0,0005	Li	0,000015	Zn	0,000005	As	0,0000015

Осим горе побројаних, океан садржи и скоро све остале хемиске елементе, али у још мањим количинама. На пример, у једној тони морске воде налази се 0,000004 гр злата. Просечна количина органских материја у океану износи 2 мг/л.

Најтеже растворљиви саставни делови морске воде непрекидно се таложе на дно океана. Израчунато је, да се на тај начин годишње таложи око 2300 млн. *т* соли, од којих главни део долази на CaCO_3 . Услед тога се стварају моћна лежишта кречњака и креде, која претставља нагомилана остатака микроскопских љуштура угинулих морских инфузорија које су градиле свој оклоп од калцијум-карбоната раствореног у води (сл. 104). Али се ова лежишта могу стварати само на релативно плитким местима океана, јер на већим дубинама, услед повећања количине растворене угљене киселине, створени CaCO_3 се поново раствара. У великим дубинама дно океана је покривено нарочитом црвеном глином, која је, изгледа, постала од пепела вулканских ерупција.



Сл. 104. Креда под микроскопом

Услед померања земљине коре, мора су у току земљине историје не једанпут мењала своја места. На пример, још у релативно младом геолошком периоду сва јужна половина Европског дела СССР била је покривена морем које је затим прешло у своје садашње границе. На сличан начин у своје време био је покривен водом и Западни Сибир. На површини морског дна, које се издигло, остала су лежишта кречњака, креде и итд. и низ сланих језера, од којих се један део већ осушио, а други још и данас постоји (Касписко и Аралско море, језеро Елтон, Баскунчак итд.). На осушеном морском дну у току векова створио се слој плодне земље, који је покрио мање-више таложења некадашњег мора.

Процеси исушивања затворених сланих језера теку и у садашње време. Као нарочито интересантан пример може послужити залив Касписког мора Кара-Богаз-Гол. Испаравање воде с огромне површине овог залива (18 хиљада km^2) је веома интензивно, услед чега у њега долазе кроз узани и плитки мореуз све нове количине морске воде. Захваљујући овом процесу, који се врши у току хиљада година, салинитет Кара-Богаз-Гола је много пута већи од салинитета самог Касписког мора (до 1,3%). Вода Кара-Богаз-Гола садржи око 30% растворених соли и претставља један тако концентровани раствор, да се при паду температуре из ње издваја кристалан талог (углавном $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), који се, када отопи, поново раствара. Индустриска експлоатација Кара-Богаз-Гола је постала могућа тек после детаљног проучавања за њега карактеристичних равнотежа соли.

Велику количину растворених соли садрже и низ језера на југоистоку Европског дела СССР и у Западном Сибиру, при чему је њихов састав соли често веома различит. Постоје језера код којих преовлађују хлориди, сулфати, карбонати, борати, магнезијумове соли итд. Због велике концентрације растворених соли таква језера су моћне сировинске базе за развиће хемиске индустрије.

§ 6. Водоникпероксид. Осим воде познато је још једно једињење водоника са кисеоником — водоникпероксид (H_2O_2). У природи се ствара као споредни производ при оксидацији многих материја са ваздушним кисеоником, његови трагови се увек налазе у атмосферским талозима и у соковима неких биљака. Водоникпероксид се делимично ствара и у пламену запаљеног водоника, али се при хлађењу производа сагоревања распада.¹⁻³

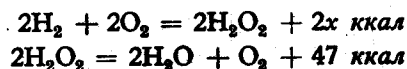
Одредити непосредно топлоту стварања водоникпероксида од елементарна није могуће. Она се може одредити посредним путем помоћу закона о константностима збира топлота који је открио Х. Х. Хес (1840 г.): целокупни топлотни ефекат низа сукцесивних хемиских реакција једнака је топлотном ефекту сваког другог низа реакција са истим почетним и крајњим производима.

Суштина овог закона биће јаснија, ако се изврши упоређење с овом механичком аналогijом: целокупан рад произведен теретом који се спушта без трења, не зависи од његовог пута, већ само од разлике између почетне

и крајње висине. На сличан начин целокупни топлотни ефекат неке хемиске реакције одређен је само разликом топлота стварања (од елемената) њених завршних производа и полазних материја. Ако су све ове величине познате, то је за израчунавање топлотног ефекта реакције довољно да се од збира топлота стварања завршних производа одузме збир топлота стварања полазних производа. Хесов закон служи врло често за израчунавање топлотног ефекта оних реакција код којих су директна експериментална мерења тешка или чак сасвим немогућа.

Примењено на H_2O_2 израчунавање се може извести на основу разматрања два различита начина стварања воде:

1) Претпоставимо, да се првобитно при сједињавању водоника са кисеоником ствара водоникпероксид који се затим разлаже на воду и кисеоник. Онда ћемо имати ова два процеса:



Топлотни ефект ове друге реакције може се лако одредити експериментално. Ако саберемо ове две једначине и скратимо исте чланове добићемо:

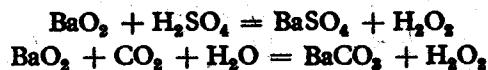


2) Претпоставимо, да се при сједињавању водоника са кисеоником непосредно ствара вода, онда имамо:



Пошто су почетни и крајњи производи једнаки, онда $2x + 47 = 137$ ккал, одатле $x = 45$ ккал. Ово ће и бити топлота стварања грам-молекула водоникпероксида од елемената.

Водоникпероксид се најлакше добија из баријумпероксида (BaO_2), дејствујући на овај разблаженом сумпорном киселином или угљен-диоксидом. Услед реакција



стварају се поред водоникпероксида у води практично нерастворне баријумове соли од којих се течност лако ослобађа цеђењем. У трговину водоникпероксид обично долази као 3% или 30%-ни раствор. Овај последњи се зове „перхидрол“.^{4,5}

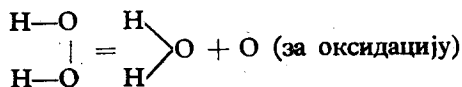
Чист водоникпероксид је сирупаста течност специфичне тежине 1,5. У танким слојевима она је безбојна, у дебелим има плавичасту боју. Чврст водоник-супероксид — бели кристали — топи се на -2° . При загревању под обичним условима он се разлаже, али се може под јако смањеним притиском дестиловати без разлагања.

Водоникпероксид добро раствара многе соли. Са водом (такође и са алкохолом и етром) он се меша у свим односима. Његов разблажен раствор има непријатан „металан“ укус. Концентрован раствор ствара на кожи опекотине, при чему опечено место побели.

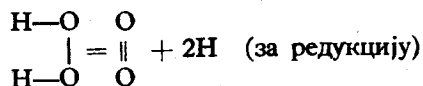
Структурна формула водоникпероксида $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ показује, да су два атома кисеоника, непосредно везана међу собом. Ова веза није јака и према томе је цео молекул нестабилан. Диста, чист H_2O_2 може да се распадне с експлозијом на воду и кисеоник. У разблаженим воденим растворима водоникпероксид је много постојанији.^{6,7}

Водоникпероксид је јако оксидационо средство, тј. даје лако свој сувишни (у поређењу с постојанијим једињењем — водом) атом кисеоника. Тако, дејством чистог, па чак и 65%-ног H_2O_2 на хартију, струготине и друге запаљиве материје ове се запале. Практична примена водоникпероксида заснива се на његовим оксидационим особинама.⁸

За водоникпероксид најкарактеристичније оксидационо распадање може се схематски претставити на следећи начин:

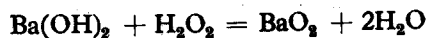


Много ређе, само под дејством неких јаких оксидационих средстава, настаје редукционо распадање водоникпероксида:

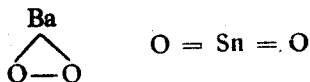


Оксидационе функције код H_2O_2 су јасније изражене у киселој средини, редукционе — у алкалној.⁹

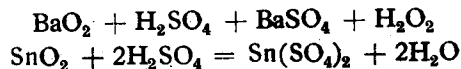
Водоникпероксид има такође и врло слабо изражене киселинске особине. При реакцији са хидроксидами неких метала стварају се одговарајући *пероксида* које треба према томе сматрати као соли водоникпероксида. Тако, на пример, са баријумхидроксидом реакција иде:



Са становишта молекулске структуре, соли водоникпероксида окарактерисане су присуством пероксидног ланца, који се састоји од два атома кисеоника. Код нормалних оксида (II 5) сличан ланац не постоји. То се види, ако се упореде, на пример, структурне формуле баријумпероксида и калај-диоксида:

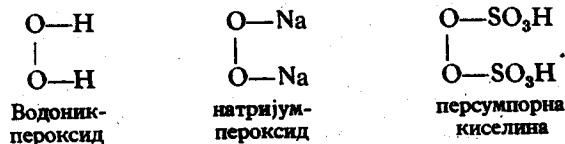


У вези са овим понашањем пероксида и нормалних оксида према киселинама је различито — први реагују стварајући водоник-супероксида, док други дају воду:



Помоћу проучавања производа реакције са киселинама може се на тај начин одредити, да ли је дато кисеонично једињење пероксид или нормални оксид.

Водонични атоми водоникпероксида могу да се замене не само металом, већ и са неким радикалом киселог карактера. У последњем случају добијају се киселине које у молекулу имају пероксидни ланац и које се зову *перкиселине*. Према томе, оне су деривати водоникпероксида (и слично њему имају јаке оксидационе особине). Као пример може послужити персумпорна киселина, чија је схематска формула дата ниже заједно са формулом самог водоникпероксида и натријумпероксида:

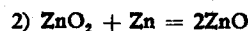


Докуме

1) Делимично стварање H_2O_2 у пламену водоника настаје при међусобном сједињавању радикала OH , чије је постајање као интермедијарних производа реакције, доказао В. Н. Кондратјев (1940 год.). Под условима обичног, релативно спорог хлађења производа сагоревања, створени H_2O_2 потпуно се разлаже на воду и кисеоник. Ако се узани пламен водоника управи директно на комад леда (тј. ако се производи сагоревања брзо хладе), онда се у добијеној течности могу доказати трагови водоник-пероксида.

2) У доста великим концентрацијама (до неколико процената) H_2O_2 се може добити при дејству водоника *in statu nascendi* на молекулски кисеоник. Водоникпероксид се такође ствара при загревању влажног кисеоника на 2000° , под утицајем тамног електричног пражњења на смешу водоника и кисеоника охлађену на -180° као и дејством ултраљубичастих зракова или озона на воду.

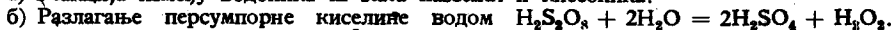
3) По теорији Бах-Енглера оксидација разних материја кисеоником ваздуха бива у две фазе. Прво се ствара пероксидно једињење које затим реагује са другом честицом те исте (или друге) материје, која се оксидише, стварајући нормални оксид. Са тога гледишта, на пример, реакција оксидације цинка тече на овај начин:



Дејством воде на интермедијарно пероксидно једињење може постати слободни водоникпероксид: $ZnO_2 + H_2O = ZnO + H_2O_2$. Ако се мало цинка у праху јако промућка у великој боци са малом количином воде, а затим се течност процеди, онда се у филтрату могу доказати трагови водоникпероксида.

4) Поред разлагања BaO_2 са киселинама у техници се још употребљавају следеће методе добијања H_2O_2 :

а) Реакција између водоника *in statu nascendi* и кисеоника.



5) Дужим загревањем на $60-70^\circ$ 3%-ног воденог раствора може се концентрација водоник-пероксида повећати до 30%. Пошто се водоник-пероксид разлаже при загревању изнад 70° то се за добијање концентрованијих раствора загревање мора вршити под смањеним притиском. Тако, при 15 мм прво (приближно на 30°) углавном дестилише вода, а када се температура повиси на 70° у дестилационом суду остаје јако концентрован раствор водоникпероксида, из кога се јаким хлађењем издвајају његови бели кристали. Мора се приметити, да је H_2O_2 врло склоно преохлађивању. У последње време јако концентровани водоникпероксид почиње да има велики технички значај.

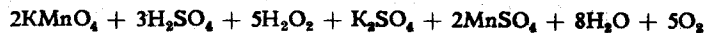
6) Просторна структура молекула H_2O_2 је доста сложена; везе $O-H$ ($d = 1,01 \text{ \AA}$) граде са везом $O-O$ ($d = 1,48 \text{ \AA}$) углове од око 100° , при чему две везе леже у једној равни а трећа је приближно нормална на њу. Молекул водоникпероксида је нешто јача поларан од молекула воде (дужина његовог дипола је $0,44 \text{ \AA}$).

7) Уколико је чишћи водоникпероксид, утолико се он спорије разлаже при чувању. Једињења неких тешких метала (Cu, Mn и др.) су нарочито активни као катализатори разлагања H_2O_2 , при чему приметно дејство имају чак такви незнатни њихови трагови који се не могу аналитичким путем директно доказати. Да би се отклонили ови метали, водоникпероксиду се често додаје као „стабилизатор“ мало (реда $1 : 10000$) натријумпирофосфата — $Na_4P_2O_7$. Као добри стабилизатори H_2O_2 показале су се такође и неке органске материје (ацетанилид, мокраћна киселина и др.).

Сама по себи, алкална средина изгледа не изазива разлагање водоникпероксида, али омогућују његово каталичко распадање. Напротив, кисела средина ово распадање отежава. Због тога се раствор H_2O_2 често закисели малом количином H_2SO_4 . Разлагање водоникпероксида иде брже при загревању и на светлости, па према томе се мора чувати на мрачном хладовитом месту.

8) Водоникпероксид се употребљава у оним случајевима када је потребно оксидисати са површине неку материју која се релативно лако разара. Јако разблажен раствор H_2O_2 се доста употребљава у медицини за испирање грла и рана. Водоникпероксид служи такође за бељење свиле, рога, слонове кости, крзна, перја итд. У свим овим случајевима он разара бојене материје, а скоро и не оштећује материјал који се бели.

9) Редукционо распадање водоникпероксида настаје, на пример, у присуству среброоксида: $Ag_2O + H_2O_2 = 2Ag + H_2O + O_2$. У суштини, аналогно иде и његова реакција са озоном ($O_3 + H_2O_2 = H_2O + 2O_2$) као и са калијум-перманганатом у киселој средини:



Ова реакција служи за квантитативно одређивање водоникпероксида.

V. РАСТВОРИ

§ 1. **Дисперсни системи.** Ако је нека материја у виду веома малих честица расподељена у некој другој материји (средини), онда се такав систем зове дисперсним. Зависно од агрегатног стања расподељене материје и средине могу постојати следећих 9 типова дисперзних система (Γ — гасовито стање, T — течно и $Ч$ — чврсто; прво слово одговара расподељеној материји, друго — средини):

- | | | |
|----------------------|-----------------|-----------------|
| 1) $\Gamma + \Gamma$ | 4) $\Gamma + T$ | 7) $\Gamma + Ч$ |
| 2) $T + \Gamma$ | 5) $T + T$ | 8) $T + Ч$ |
| 3) $Ч + \Gamma$ | 6) $Ч + T$ | 9) $Ч + Ч$ |

Највећи значај за хемију имају дисперсни системи код којих је средина течна фаза.

Особине дисперзних система, у првом реду њихова постојаност веома зависе од димензија расподељених честица. Ако су ове врло велике у сравњењу са димензијама молекула, дисперсни системи су непостојани и расподељена материја релативно брзо се таложи или, ако је лакша од материје средине, диже се нагоре. Овакви мало постојани дисперсни системи са релативно крупнијим расподељеним честицама зову се *суспензије*.

Обратно, ако је расподељена материја сама иситњена до молекула, добијају се веома стабилни системи, који се не раздвајају ма при колико дугом стајању. Такви се системи називају *молекулским* растворима (обично — просто *растворима*).

Најзад интермедијарну област заузимају такозвани *колоидни* раствори, у којима величине распоређених честица стоје између величина честица суспензије и молекулских раствора.

Мада нема оштрих граница између ових области, ипак се приближно може узети, да су суспензије системи са честицама, чије су димензије веће од $100\text{ м}\mu$, а молекулски раствори — са димензијама мањим од $m\mu$. Честице већине суспензија су видљиве било простим оком, било помоћу микроскопа (чија је граница видљивости око $200\text{ м}\mu$). Мање честице колоидних раствора могу се видети помоћу ултрамикроскопа, који нам допушта да посматрамо одбијање светлости од објеката димензије до $2\text{ м}\mu$.^{1,2}

Зависно од агрегатног стања расподељене материје, дисперсни системи се могу поделити на *суспензије* и *емулзије*. Прве се добијају, ако је расподељена материја чврста, друге — ако је течна. У оба случаја систем је при истим осталим условима утолико мање стабилан, уколико су веће дисперговане честице и уколико је већа разлика специфичних тежина расподељена материје и средине.

Суспензије играју важну улогу у природи и техници. Тако, вода река садржи увек суспендоване честице, које, таложећи се на местима споријег тока, образују наслаге песка, глине и сл. На различитим специфичним тежи-нама суспендованих честица почива, на пример, добијање злата испирањем златоносих пескова; специфично теже честице злата остају при томе у кори-тима, док честице песка односи вода.

Још много већи значај имају колоидни раствори, јер су са њима везани многи процеси који се дешавају у живим организмима. Врло је велика и њихова улога у техници.

Најзад, најважнији дисперсни системи, који се и најчешће срећу, јесу молекулски раствори о којима ће се говорити у идућем параграфу.

Као пример сложеног дисперсног система може да послужи млеко, чији су главни саставни делови (не рачунајући воду) маст, казеин и млечни шећер. Маст се налази у виду емулзије и при стајању млека се постепено одваја на површини (павлака). Казеин се налази у виду колоидног раствора и сам од себе се не издваја, али се може лако издвојити (у виду сира), ако се млеко закисели, на пример сирћетом. Издвајање казеина под природним условима настаје када ускисне млеко. Најзад, млечни шећер се налази у виду молекулског раствора и може да се издвоји само испаравањем воде.



Сл. 105. Схема ултра-микроскопа

Допуне

1) У обичном микроскопу предмет се посматра у пропуштеној светлости, док је ултрамикроскоп конструисан на принципу посматрања у одбијеној светлости (сл. 105). Захваљујући томе постају видљиви мањи објекти који се иначе не виде у обичном микроскопу. На пример, ми обично не видимо честице прашице које се налазе у ваздуху, али ако у замрачену собу продре узан сунчев зрак, то се у њему види мноштво честица прашице које се крећу тамо-амо. Али ове постају поново невидљиве, ако се посматрају на светлости не са стране, већ у правцу падања зрака.

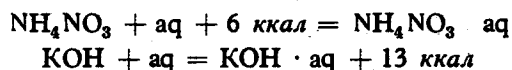
2) Дисперзија светлости од стране молекула је изванредно мала и постаје приметна само када је њихов број веома велик. Пошто се она мења обратно пропорционално четвртог степена таласне дужине, љубичасти зраци се дисперзују приближно 6 пута више него црвени. Различита дисперзија појединих зракова видљивог спектра сунца од стране молекула гасова атмосфере условљава плаву боју неба при чему је боја самог сунца жућкаста (у зениту) или црвенкаста (на хоризонту).

§ 2. Молекулски раствори. Као што је већ примећено у претходном параграфу, молекулски (друкчије — прави) раствори састоје се од потпуно измешаних молекула расподељене материје и средине; према томе то су хомогени системи.

Иако се не могу коистатовати еквивалентни односи између расподељење (у даном случају — растворене) материје и средине (растварача), раствори се не смеју сматрати као механичке смеше. Доиста, по извесним знацима, они су блиски хемским једињењима. Тако се, на пример, при растварању увек троши или ослобађа енергија (*шојлоша раскварања*) и настаје промена запремине.

Ни један ни други ефекат по правилу нису велики, али у појединим случајевима бивају врло приметни. На пример, при мешању алкохола са водом увек се опажа извесно смањење запремине. Топлоте растварања могу бити чак и врло велике. Тако, при растварању амонијумнитрата настаје јако расклађење, а при растварању калијумхидроксида јако загревање течности.

Оба процеса растварања могу се изразити помоћу следећих једначина:



Знаком аq (скраћено латински aqua — вода) означава се велика, тачније неодређена количина воде.

Испитивањем раствора помоћу разних метода могло се код многих од њих установити присуство такозваних *солвата* (у специјалном случају водених раствора — *хидрата*), који претстављају мање или више нестабилна једињења између честица растворене материје и молекула растварача. Стварање солвата каткад толико много мења особине растворене материје, да се то може и непосредно посматрати. На пример, безводни сулфат бакра је безбојан, а његов водени раствор има плаву боју.

Говорећи уопште, солвати треба да се образују утолико лакше и утолико су постојанији, уколико је поларност честица растворене материје и растварача већа. Пошто су од свих обичних растварача молекули воде највише поларни, то најчешће баш и имамо посла са хидратима.

Хидратна вода понекад је толико тесно везана са раствореном материјом, да при њеном издвајању из раствора, она улази у састав њених кристала. Такве кристалне творевине, које у свом саставу садрже воду, називају се *кристалохидрати* (у општем случају — кристало-солвати). Вода, која улази у структуру кристала других материја, назива се кристал-ном. Састав кристалохидрата обично се изражава тако, да се уз формулу једињења наведе и број молекула кристалне воде, који долази на један молекул материје. На пример, формула кристалохидрата сулфата бакра — плавог камена — је $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Слично воденом раствору сулфата-бакра, и овај кристалохидрат има плаву боју.

Вероватно је да је састав солвата у растворима променљив. Поред њега постоје несумњиво и слободни молекули растварача. Баш због тога код раствора у целини и не постоји одређена еквивалентност односа између количина растворене материје и растварача, која је иначе карактеристична за хемиска једињења.

На тај начин раствори се не могу убрајати у хемиска једињења одређеног састава. Али, са друге стране, они се не могу убрајати ни у прсте механичке смеше. Заузимајући интeрмeдијарни положај, „раствори су течни дисоцијациони системи, састављени од честица растварача, растворене материје и оних одређених постојаних, али егзотермних једињења, која између њих настају, и то једног или неколико, зависно од природе почетних материја.“ У овим речима Д. И. Менделејева (1887 г.) налази се суштина хемиске теорије раствора коју је он разрадио. Ова се принципијелно разликује од „физичке“ теорије, која посматра растварач само као инертну средину и негира постојање солвата у растворима (тј. у суштини их изједначује са простим механичким смешама). Данас је гледиште Д. И. Менделејева на природу раствора од свих прихваћено.

Растворена материја се у извесном погледу понаша слично гасовитој. Као што се један гас лако распростире у другом као у празном простору, тако исто се и једна материја раствара у разблаженом раствору друге практично исто тако лако, као и чистом растварачу. Као и код гасова, но само кудикамо спорије, теку у растворима процеси дифузије, захваљујући којима концентрација растворене материје постаје и одржава се једнаком у целој запремини.

Сам процес растварања тесно је везан са дифузијом. Ако унесемо, на пример, у воду неку чврсту материју, онда се молекули његовог површинског слоја растварају и услед дифузије шире се у целој запремини растварача. Са површине се затим скида нови слој молекула, који се сада такође расподељују по целој запремини итд.

На овај начин растварање би се продужило све док не би потпуно прешла у раствор ма која количина чврсте материје, ако не би истовремено постојао и обратни процес — издвајање молекула из раствора. Налазећи се у непрекидном кретању, растворени молекули, при судару са површином материје која се раствара, могу да се задрже на њој и да образују нови слој. Очигледно је, да овакво поновно издвајање бива у толико већем степену, уколико је већа концентрација раствора. Али уколико се материја више раствара, утолико концентрација све више расте, док најзад не достигне такву величину, при којој се у јединици времена издваја исто толико молекула, колико се и раствара. Раствор који одговара овом стању, назива се *засићеним* раствором: он садржи максимално могућу (при датим спољним условима) количину растворене материје. Из изложеног је јасно да је равнотежа у систему: растворена материја — засићени раствор *д и а м и ч к а* и да сам систем при сталним условима може без видних промена постојати неограничено време. Услед спорости дифузија код раствора, слој течности, који је у непосредном додиру са материјом која се раствара, врло се брзо засити и даље растварање бива само утолико, уколико се врши дифузија растворених молекула, тј. врло споро. Ради бржег растварања, према томе, треба вештачки убрзати дифузију мешањем раствора.²

Сваки раствор, чија је концентрација мања од концентрације засићеног, назива се *незасићеним*. Супротно засићеним овакав раствор може при непромењеним спољним условима растворити још извесну количину материје. Осим ових ознака у пракси се често срећу још следеће: раствор који садржи много растворене материје назива се *ја к и м а* ако садржи мало растворене материје — *р а з б л а ж е н и м*. Веома јаки раствори називају се *к о н ц е н т р о в а н и м*.

Концентрације раствора могу се изразити различито, на пример, *б р о ј е м* грам-молекула растворене материје у једном литру раствора. Концентрације које се тако одређују називају се *моларним* (*M*). Означавају се обично на следећи начин:

- 1 *M* — моларни раствор (1 мол у литру),
- 2 *M* — двомоларни раствор (2 мола у литру),
- 0,1 *M* — децимоларни раствор (0,1 мола у литру) итд.

Моларни раствори су погодни у том погледу, што при једнакој концентрацији исте запремине садрже једнак број молекула растворене материје. Према томе, ако један молекул материје *A* реагује с једним молекулом материје *B*, онда је потребно, да би реакција ишла до краја, узети једнаке запремине раствора: ако један молекул *A* реагује са два молекула *B*, онда је потребно узети два пута већу запремину раствора *B* него раствора *A* итд.³⁻⁶

Концентрација *з а с и ћ е н о г* раствора бројно одређује *р а с т в о р љ и в о с т* материје при датим условима. Нажалост, до данас још не постоји научна теорија која би омогућила да се сложе резултати појединих испитивања и да се изведу општа правила растворљивости. Узрок овоме је у знатној мери то, што растворљивост материја врло различито зависи од температуре.

Једино, чиме се може до извесног степена руководити, јесте старо, огледом нађено правило: *с л и ч н о* се раствара у *с л и ч н о м*. Његов смисао у светлости савремених погледа на структуру молекула састоји

се у томе, да, ако су молекули самог растварача неполярни или слабо поларни (на пример, бензин, етар), онда ће се у њему лако растварати материје са неполярним или слабо поларним молекулима, теже пак материје са великом поларношћу, а практично нимало се неће растварати материје јонског типа. Обратно, растварач с јако израженим поларним карактером молекула (на пример вода) по правилу ће лако растварати материје са молекулима поларног и делимично јонског типа, а слабо — материје са неполярним молекулима.

Мада према класификацији дисперсних система изнетој у § 1, агрегатна стања растворене материје и растварача могу бити врло различита, ипак се има посла скоро искључиво са растворима различитих материја у течностима, углавном у води. Због тога ћемо у даљем излагању углавном и разматрати водене растворе.

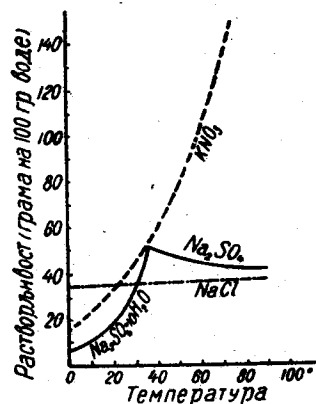
Растворљивост *гасова* у течностима је врло различита. На пример, под обичним условима једна запремина воде раствара 0,02 запремина водоника али 400 запремина водоник-хлорида. Већина гасова се боље раствара у мање поларним растварачима него у води. При загревању, растворљивост гасова у течности скоро се увек смањује. Стога кувањем често пута можемо потпуно ослободити течност од растворених гасова.⁸⁻¹¹

Зависност растворљивости гасова од притиска изражена је законом о растворљивости гасова (Хенри, 1803 год.): растворљивост гаса у течности управо је пропорционална његовом парцијалном притиску. Према томе при смањењу парцијалног притиска настаје смањење растворљивости. Као пример може да послужи обична сода-вода која је уствари засићени водени раствор угљен-диоксида припремљен под притиском угљен-диоксида од 760 мм живиног стуба: при додиру са ваздухом у коме је парцијални притисак CO_2 свега 0,2 мм живиног стуба, растворен угљен-диоксид се бурно издваја. Овде и у даљем излагању наведени подаци о растворљивости различитих гасова односе се на 760 мм живиног стуба њиховог парцијалног притиска (тј. показују да је течност засићена одговарајућим гасом под атмосферским притиском).¹¹

При растварању *течности* у течностима могу настати различити случајеви. На пример, алкохол и вода мешају се у сваком односу, а вода и бензин практично се не растварају једно у другом. Најопштији је случај ограничене узајамне растворљивости, као што се то опажа, на пример, у систему вода — етар. При загревању растворљивост течности у течностима мења се различито: код неких случајева она се повећава, а код других — смањује.¹²⁻¹⁴

Растворљивост *чврстих материја* у течностима креће се за поједине растворљиве материје и раствараче у врло широким границама. У већини случајева при повишењу температуре она се повећава. Зависност растворљивости од температуре згодно је претставити графички, у виду кривих растворљивости, чија су три типична облика показана на сл. 106. Како се из цртежа види, растворљивост NaCl повећава се при повишењу температуре споро, а KNO_3 — врло брзо.

Сложенији облик има крива растворљивости натријумсулфата. На $32,4^\circ$ његов кристалохидрат се распада и прелази у безводну со. Томе и одго-



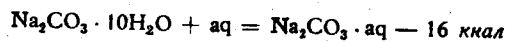
Сл. 106. Криве растворљивости

вара прелом на кривој растворљивости, која у суштини претставља комбинацију двеју засебних кривих: до $32,4^\circ$ zasiћени раствор се налази у равнотежи са талогом који се састоји од $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, док је он на вишој температури у равнотежи са безводним Na_2SO_4 . Нагла промена тока криве показује, да је растворљивост обе материје битно различита. Исто то је примећено и код кристалохидрата са различитом количином воде: сваки од њих има своју карактеристичну растворљивост.¹⁵

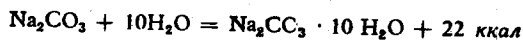
За многе (нипошто не за све) материје карактеристично је сразмерно лако стварање *пресићених* раствора. Ови се одликују тиме, што садрже више растворене материје, него што одговара њеној нормалној растворљивости под датим условима. Пресићени раствори се могу створити, на пример, када се пажљиво хлади раствор који је био zasiћен на вишој температури. При уношењу у њ „клице“, у виду кристалића растворене материје, сав њен вишак (што је изнад садржаја, који одговара нормалној растворљивости) одмах искристалише. Ово показује, да пресићени раствори, различито од zasiћених, могу постојати једино онда, ако нису у додиру са чврстом фазом растворене материје. Поред уношења „клице“ кристализација пресићеног раствора може се изазвати трљањем зидова суда помоћу стакленог штапића.¹⁶

Допуне

1) Из у главном тексту изложеног следује, да при растварању осим обичне расподеле честица растворене материје по целој запремини раствора, настају хемиски процеси стварања солвата. Овим процесима је изгледа и проузроковано издвајање топлоте које се често опажа при растварању, док би сама расподела растворене материје требало да тече са утрешком топлоте. Понекад је ово нарочито упадљиво. На пример, растварање безводне соде и њеног кристалохидрата тече по једначинама:



По Хесовом закону разлика топлота оба процеса одговара топлоти, стварања кристалохидрата соде:



2) Како је специфична тежина раствора обично већа него чистог растварача, то се брже растварање може постићи и без мешања течности. Зато је потребно само ставити материју, која се раствара, не на дно суда, него на површину растварача. Тада се раствор, који се ствара, спушта одмах на дно и површина материје, која се раствара, бива цело време испирана чистим растварачем и захваљујући томе процес растварања иде врло брзо.

3) Понекад се концентрација раствора изражава бројем грам-молекула растворене материје у 1000 г растварача. Концентрације изражене на овај начин зову се *модалне* (*m*). Њихово је главно преимућство у томе што оне не зависе од температуре (јер су чисте тежинске). Све што је раније речено о моларним растворима може се применити и на ове растворе.

4) У суштини, најправилнији начин изражавања концентрације јесте одређивање *моларног дела* (*N*) одговарајуће материје. Под овим се подразумева однос броја молекула (*n*) дате компоненте система према целокупном броју молекула свију његових компонената (A, B, V . . .). На пример, израз за моларни део материје A је: $N_A = n_A : (n_A + n_B + n_V + \dots)$. Очигледно је да је збир моларних делова свих компонената ма ког система једнак јединици. Посебни моларни делови често се означавају у процентима од овог збира. Наведени начин изражавања концентрација материја у растворима (и код других система) углавном служи код научних испитивања.

5) Понекад се концентрација раствора изражава и бројем грама растворене материје у одређеној запремини раствора или на одређену запремину растварача и врло често — као тежински процент растворене материје (у 100 гр раствора). У индустрији се концентрација раствора често изражава помоћу њихове специфичне тежине.

6) Ако од раствора одређене концентрације треба начинити јачи или разблаженији раствор, то се потребне тежинске количине полазних течности лако одређују помоћу тако-

званог правила о мешања. То је схема за израчунавање која се може разумети из следећих примера. Нека је потребно: 1) од 65%-ног раствора и воде (0%) припремити 25%-ни раствор и 2) од 49%-ног и 8%-ног раствора направити 20%-ни раствор.



Према томе потребно је: 1) на 25 тежинских делова 65%-ног раствора додати 40 тежинских делова воде; 2) на 12 тежинских делова 49%-ног раствора додати 29 тежинских делова 8%-ног раствора.

7) Полярност растварача може се окарактерисати величином његове диелектричне константе (ϵ). Ова показује колико се пута у поређењу са вакуумом ($\epsilon = 1$) умањује привлачење или одбијање између два у датој средини распоређена електрична набоја.

Под једнаким условима овакво слабење узајамног дејства биће утолико веће, уколико су јаче поларни молекули оне материје, која служи као средина.

Диелектричне константе течности смањују се са повећањем температуре. На пример, за воду имамо следеће вредности ϵ :

0	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100°
88,3	84,3	82,3	80,4	78,5	76,7	73,1	69,8	66,5	63,5	60,5	57,8	55,1

Занимљиво је, да су диелектричне константе меша водоникпероксида ($\epsilon = 89,2$ на 0°) и воде веће, него код сваке од ових течности посебно ($\epsilon = 120$ код 36%-ног раствора H_2O_2):

8) По правилу, гасови се растварају у различитим органским течностима боље него у води. Ниже наведени подаци показују, колико се пута један гас више раствара у бензолу, но у води (у истој запремини растварача):

He	H ₂	Ar	N ₂	O ₂	CO	CO ₂	SO ₂	NH ₃
2	3,5	4	7	10	7	2,5	2	0,005

Амонијак је изузетак од општег правила — његова растворљивост у води је знатно већа, него у органским течностима. Слично се понашају и халогенводоници.

9) При различитим радовима с гасовима често се поставља питање, која је течност најпогоднија за „затварање“ при пуњењу гасометара. Таква течност у односу на многе гасове је закиселини раствор Na_2SO_4 .

10) Повећање растворљивости гаса са порастом температуре претставља редак изузетак. Ово се, на пример, дешава при растварању водоника у течном амонијаку. За воду, као растварач, сличан случај још није опажен.

11) У случају растварања мешае гасова, сваки од њих се апсорбује пропорционално његовом парцијалном притиску (Dalton, 1807 год.). Служећи се законом о растворљивости гасова, може се, на пример, израчунати састав у води раствореног ваздуха. Како растворљивост његових главних гасова — азота и кисеоника износи под обичним условима 2, односно 4 запремине у 100 запремина воде, а њихови парцијални притисци у ваздуху су (приближно) $4/5$ *атм* и $1/5$ *атм*, то релативна количина азота у раствору биће једнака $2 \cdot 4/5 = 1,6$, а кисеоника — $4 \cdot 1/5 = 0,8$. На тај начин запремине раствореног азота и кисеоника односе се као 2 : 1, док је у ваздуху њихов однос 4 : 1. Закон о растворљивости је потпуно тачан само за довољно разблажене растворе, при мањим притисцима и када растворени гас хемиски не реагује са растварачем.

12) Узајамна растворљивост течности обично је утолико већа, уколико су ближе вредности њиховог унутарњег притиска (IV § 4 доп. 13). Дobar пример различите промене растворљивости са температуром даје систем вода — етар (*гр* у 100 *гр* растварача):

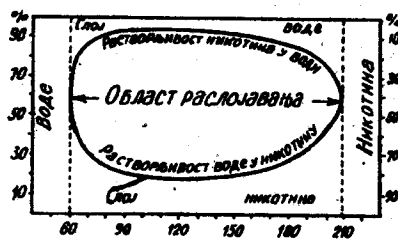
Температура (°C)	0	10	20	30
Вода у етру (етарски слој)	1,0	1,1	1,2	1,3
Етар у води (водени слој)	12	8,7	6,5	5,1

Наведени подаци показују да се са порастом температуре растворљивост воде у етру повећава, а етра у води — смањује.

13) Најопштији случај узајамне растворљивости двеју течности био је проучен на систему никотин — вода. Као што се види из слике 107 испод +60° и изнад +210° обе течности мешају се једна с другом у ма којим односима, а између ових температура

смеша се дели у два слоја. Од њих водени садржи само 10% никотина, а никотински око 20% воде, тј. настаје ограничена растворљивост једне течности у другој.

Температура, на којој настаје потпуно мешање слојева, носи име ниже, односно више критичне температуре мешања. За различити пар течности обе ове температуре могу бити врло различите. Ако температура, при којој се врши мешање, одговара карактеристичној области раздвајања слојева за дати пар, то ће наступити ограничена растворљивост: у противном случају — течности ће се мешати у свим односима. За већину система, ниједна од критичних температура мешања практично се не може постићи, и растворљивост њихова остаје или ограничена или неограничена при свим могућим условима експеримента. Леп пример случаја, када је достигнута само једна од датих температура, даје систем фенол-вода испод $+68^\circ$ обе материје се ограничено растварају једна у другој, изнад — неограничено.



Сл. 107. Међусобна растворљивост никотина и воде

се густина гасова приближава густини одговарајућих течности, у извесним случајевима настаје раздвајање њихове смеше на две фазе различитог састава. Постојање сличне ограничене међусобне растворљивости гасова било је први пут утврђено за систем N_2-NH_3 на 140° и 5 хиљада атм.

15) Промена растворљивости са температуром често служи за пречишћавање материје прекристалисавањем. Ако, на пример, имамо било какву со загађену примесом, то ће се при хлађењу њеног врућег засићеног раствора већи део те соли издвајати као талог. Међутим, примесе остају у раствору све док раствор не буде на хладно у односу на њих засићен. На овај начин могу се очистити ма које чврсте материје, чија растворљивост много зависи од температуре.

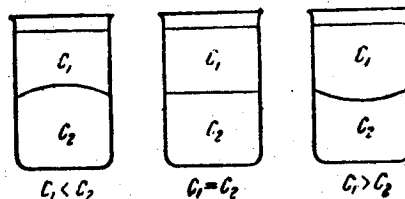
Ако се растворљивост материје незнатно мења са температуром, њено пречишћавање прекристалисавањем немогуће је. Пречишћавање таквих материја изводи се упаривањем њихових засићених раствора, тј. удавањем једног дела воде из њих. При томе се извесан део материје, која треба да се очисти, издваја у виду кристала, док примесе остају у раствору.

16) Узрок могућности постојања пресићених раствора је, изгледа, тешкоћа првог постанка центра кристализације, тј. првих сићушних кристалића. Пошто се сваки кристал одликује савршено одређеним распоредом честица које га сачињавају, то је за стварање центра кристализације потребно да се молекули растворене материје, који се хаотично крећу, групишу у коју било тачку раствора баш у том поретку, који је карактеристичан за дати кристал. Очигледно је, да се овакво правилно груписање за разне материје остварује са различитом лакоћом и у појединим случајевима може да прође доста времена, пре него што се оно оствари само од себе. Ако се у пресићени раствор унесе кристал растворене материје (или неке друге, која слично кристалише), то овај постаје центар око кога почиње кристалисање, које се даље распростире по целој маси раствора. Дејство трења помоћу стакленог штапића своди се највероватније на то, да једно од врло ситних зрнаца стакла, која се при томе стварају, одговара по облику даном кристалу и постаје првим центром кристализације. С тим у вези стоје вероватно доста често посматрани случајеви кристализације пресићених раствора под утицајем честица прашине, које падну из ваздуха.

§ 3. Особине раствора. Као резултат стварања раствора настају промене особина не само растворене материје, већ и самог растварача. У погледу разблажених раствора те се промене могу поделити на два типа: на оне, које зависе од природе растворене материје и оне које од ње практично не зависе. Прве, проузроковане углавном стварањем солвата, испољавају се у промени боје, запремине итд. и специфичне су за сваки дати пар: растворена материја — растварач. Главни узрок промена другог типа јесте смањење концентрације слободних молекула самог растварача при дисперзији друге материје, у њему. Очеvidно је, да ће оно бити изражено утолико јаче, уколико већи део целе запремине заузимају молекули растворене материје (заједно са опнама њихових солвата), тј. уколико је већа њена концентрација.

Једна од појава, која је непосредно везана за промену концентрације слободних молекула растварача, јесте *осмоса*. Ова појава настаје, када у додир дођу два раствора разне концентрације који су раздвојени полупропустљивом преградом, пропустљивом за молекуле растварача, али непропустљивом за честице растворене материје. Суштина осмосе састоји се у спонтаном прелазу растварача из једног дела таквог система у други.^{1,2}

Замислимо један суд, који је у средини подељен еластичном полупропустљивом мембраном и који садржи у горњем и доњем делу растворе моларних концентрација растворене материје C_1 и C_2 (сл. 108). Ако је $C_1 = C_2$, онда је концентрација самог растварача једнака у оба раствора. Према томе број његових молекула који пролазе кроз мембрану у оба правца, биће у јединици времена такође једнак. Услед тога, целокупне запремине оба раствора остаће непромењене.



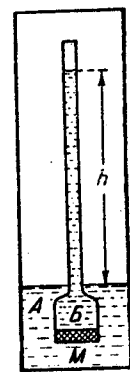
Сл. 108. Схема осмосе

Друкчије стоји ствар, ако је $C_1 \neq C_2$. Узмимо, на пример, да је доњи раствор концентрованији од горњег ($C_1 < C_2$). Пошто је концентрација самог растварача већа у мање концентрованом раствору прелазиће у јединици времена већи број молекула растварача кроз полупропустљиву мембрану одгоре надоле, него обратно. Услед тога ће настати смањење запремине горњег раствора, а повећање — доњег, (еластична мембрана биће испупчена). Али прелаз одоздо надоле допунских количина растварача води ка истовременом повећању C_1 и смањењу C_2 , тј. обе концентрације ће се постепено изједначити. Када је C_1 постало једнако C_2 , осмоса ће престати.

Ако је у почетку горњи раствор био концентрованији ($C_1 > C_2$), онда ће се његова запремина на сличан начин повећавати на рачун доњег раствора (еластична мембрана биће удубљена). Осмоса ће престати онда, када кроз полупропустљиву мембрану у оба правца прелазни у јединици времена исти број молекула растварача.

Да би се бројно окарактерисале осмотске особине раствора (према одговарајућем чистом растварачу), уведен је појам осмотског притиска. Под овим се подразумева онај допунски притисак, који је неопходно додати датом раствору, да би се осмоса прекинула. Дејство притиска састоји се у томе, да он повећава одилажење молекула растварача из раствора.

На слици 109, где A означава чисти растварач, B — раствор и M — полупропустљиву мембрану, осмотски притисак се одређује висином стуба течности h . Очигледно је, да ће он бити утолико већи, тј. течност у цеви ће се на рачун осмосе подићи утолико више, уколико је већа полазна моларна концентрација раствора.³



Сл. 109. Схема одређивања осмотског притиска

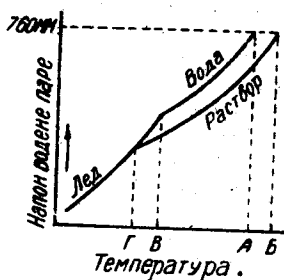
Већина ткива организама поседују особине полупропустљивих мембрана. Зато осмотске појаве играју огромну улогу у животу организама. Процеси асимилације хране, измена материје итд. тесно су везани с разном пропустљивошћу ткива за воду и разних растворених материја. С друге стране, појавом осмосе објашњавају се нека питања везана за понашање организма према средини. Тако је, на пример, баш осмоса узрок, што слатководне рибе не могу живети у морској води, а морске — у речној.⁴

Друга важна последица смањења концентрације слободних молекула растварача јесте *снижење напона његове паре*. Познато је, да се течност налази у равнотежи са својом паром тада, када је број молекула, који испари са њене површине, једнак броју молекула који пређе из гасне фазе у раствор. Пошто један део површине раствора заузимају молекули неиспарљиве растворене материје, која се мање-више налази у облику солвата, то се број молекула растварача, који испарава у јединици времена релативно смањује. Стога се равнотежно стање код раствора успоставља при мањем напону паре, него код чистог растварача.⁵

Ово је узрок, да се неке чврсте материје *расплињују* на ваздуху. Како ваздух садржи водену пару, то она долазећи у додир са чврстом материјом, може на њеној површини да створи незнатне количине раствора. Ако је напон водене паре изнад ове течности мањи него њен парцијални притисак у ваздуху, то ће пара продужити да се кондензује, што ће проузроковати, да се чврста материја и даље раствара. Очигледно је, да ће процес престати само онда, када се концентрација раствора снизи толико, да напон водене паре над њим буде једнак њеном парцијалном притиску у ваздуху.

Најпознатније једињење, које се *расплињује*, јесте калцијумхлорид, који се понекад ставља зими између прозора; апсорбујући водену пару из ваздуха, он тим самим спречава да се на стаклу нахвата лед. Рђаво пречишћена кухињска со лако се овлажи на ваздуху, што се објашњава присуством примеса врло хигроскопног магнезијумхлорида. Хигроскопне материје, које енергично привлаче воду, често се у пракси употребљавају за сушење гасова.

Ако се напон паре чисте воде и раствора на разним температурама претстави дијаграмом (сл. 110), то ће крива за раствор ићи испод криве за чисту воду. Из тога произилазе важне последице, које се тичу температуре *кључања* и *мржњења* раствора.



Сл. 110. Напон паре воде и раствора

Течност почиње да *кључа* онда, када напон њене паре постане *раван* спољњем притиску, тј. под обичним условима — *760 мм*. Као што се из сл. 110 види, за раствор ће се то *изједначење* постићи на *вишој* температури (В), него чист растварач (А). Величина тога *повишења тачке кључања* зависи, *разуме се*, од концентрације раствора.

С друге стране, течност се *смрзава* онда, када напон њене паре постане *једнак* напону паре одговарајуће чврсте фазе. Из слике 110 се види, да се напон паре леда код раствора *достигне* на *нижој* температури (Г), него код чисте воде (В). Из овога *следује*, да ће се раствори *смрзавати* на *нижим* температурама него чист растварач, а при томе *величина снижења тачке мржења* зависи од концентрације раствора. Тако, вода оксана, која садржи 3,5% растворених соли, *смрзава се* тек на $-1,9^{\circ}\text{C}$.

Допуне

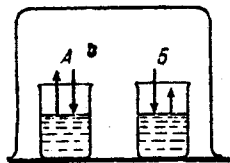
1) Да би молекул прошао кроз полупропустљиву преграду, мора се претходно *растворити* у њој. Стога је особина полупропустљивости условљена не *величином* пора преграде, већ *различитом* способношћу њеног материјала за *растварање* у односу на *поједине* материје, које с њом *долазе* у додир.

2) Преграде пропустљиве за воду, али не за растворене материје, могу вештачки да се начине. За ово је један од погодних материјала фероцијанид бакра, $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, који се ствара при узајамном дејству раствора сулфата бакра и калијумфероцијанида: $2\text{CuSO}_4 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] = \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2\text{K}_2\text{SO}_4$. Како су преграде од купри-фероцијанида врло слабе, то се за огледе о осмоси пусти да се ова со наталожи обично у ситне поре суда од глине. У ту сврху суд се напуни раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ а затим потопа за извесно време у раствор CuSO_4 .

3) На слици 111 дата је схема апаратуре, која омогућује да се јасно прикаже аналогија између осмотског и гасног притиска. Ако се у суд *A* са полупропустљивим зидовима стави раствор, који се испитује, а у спољњи суд *B* — чист растварач, то разлика нивоа живе у барометарској цеви (*h*) показује величину осмотског притиска, који влада у систему.

С друге стране, ако су зидови суда *A* начињени од металног паладијума, то ће они пропуштати водоник, а не друге гасове, тј. имаће такође својство полупропустљивости. Ставимо у суд *A* под атмосферским притиском смешу водоника и азота, а у спољашњи суд *B* чист водоник (такође под атмосферским притиском). Како концентрације водоника у оба суда теже да се изједначе, то ће водоник делимично прелазити из суда *B* у суд *A*, те ће настати повишење притиска у њему, што ће да се одрази у повишењу нивоа живе у барометарској цеви.

4) Отступање хелија неког ткива организма од нормалног стања везане су обично са осећањем бола. У то се може уверити, на пример, следећим огледом. Ако се загнуримо у речну воду са отвореним очима, то ће оне почети да пеку због растезања хелија очног ткива услед осмозе. Ово настаје због тога, што је општа моларна концентрација растворених материја хелијиног соку у очном ткиву већа од концентрације растворених материја у води. Знатно ближе хелијином соку очног ткива стоји у том погледу морска вода. Стога се у море може ронити отворених очију, не осећајући притом никакав бол.



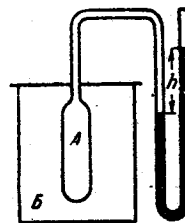
Сл. 112. Преношење растварача

начин растварач прелазити из *A* у *B* и да ће се повећати запремина раствора на рачун чистог растварача. Очигледно је, да је ова појава аналогна обичној осмоси, при чему улогу полупропустљиве преграде игра у датом случају гасна фаза (услед неиспарљивости растворене материје).

6) Мешањем соли са снегом или иситњеним ледом настаје растварање, које је пражено јаким хлађењем услед тога, што лед при топлењу апсорбује велику количину топлоте. Колико ће се ниска температура смеше постићи зависи од природе соли и од брижљивости њиховог мешања. Ако се узме NaCl могуће је добити снижење температуре до -22° , а ако се узме $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, онда се температура може снизити до -55° .

§ 4. Јонизациона хипотеза. Квантитативна испитивања о зависности особина разблажених раствора од концентрације растворене материје показала су, да за све ове појаве — снижење напона паре, повишење температуре кључања, снижење температуре мржњења, као и за осмотске појаве, важи један исти закон *разблажених раствора* (Раул—Вантхоф. 1886 год.): својства разблажених раствора мењају се управо пропорционално броју растворених честица, тј. молекуларној концентрацији, растворене материје.

Ово је омогућило, да се разраде методе за одређивање молекулских тежина таквих материја за које није могуће применити мерење густине паре. Мада се за слична одређивања може употребити ма која од набројаних особина разблажених раствора, ипак се најчешће служимо снижењем температуре мржњења. Како се расуђује притом, види се из следећег примера.¹



Сл. 111. Аналогија између осмотског и гасног притиска

Пример. Испитивања водених раствора једињења познатих молекулских тежина показују, да се при растварању једног грам-молекула у 1000 грама воде температура мржњења снижава за $1,86^\circ$. Према томе, по закону разблажених раствора при растварању $\frac{1}{2}$ грам-молекула у истој количини воде, температура мржњења се мора снизити за $0,93^\circ$, при растварању 0,1 грам-молекула за $0,186^\circ$ итд. Нека сада треба да одредимо молекулску тежину глукозе. Хемиска анализа овог једињења даје најпростију формулу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (збир атомских тежина је једнак 30). Очигледно је, да ће права формула глукозе бити $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_x$, где x може бити једнако 1, или 2, или 3, итд. Да бисмо нашли величину x , растворимо 30 *гр* глукозе у 1000 *гр* воде и одредимо температуру мржњења добијеног раствора. Оглед показује, да се она снижава за $0,31^\circ$, тј. за $\frac{1}{6}$ од $1,86^\circ$. Према томе, 30 *гр* одговара $\frac{1}{6}$ грам-молекулске тежине, тј. $x = 6$, и права формула глукозе $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Међутим, теорија разблажених раствора, која своди промену различитих особина на једну просту правилност, показивала је битно неслагање, које је, као што то обично и бива, послужило као потстрек за њен даљи развој. Ствар се састојала у томе, што се сви закључци теорије, који су се сјајно потврђивали експериментом, док су се испитивања вршила на воденим растворима органских материја, а такође и на растворима у другим растварачима (етру, бензолу итд.), нису могли применити на водене растворе киселина, база и соли. На пример, за раствор који садржи на 1000 *гр* воде 1 грам-молекул NaCl (58,5 *гр*.) снижење температуре мржњења износило је $3,36^\circ$, тј. много више него што би то одговарало теорији. То исто је запажено и код других водених раствора соли, киселина и база, — снижење температуре мржњења (као и промене осталих општих особина раствора) бивало је увек веће, него што је то одговарало теорији.

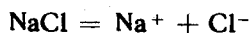
Из ове ситуације излаз се могао тражити у два правца: или сама теорија у односу на водене растворе киселина, база и соли није била тачна, или је, обратно, она остала тачна и за те случајеве, само су отступања долазила услед неправилног израчунавања броја растворених честица. Пошто су се увек добијале веће вредности него што је то захтевала теорија, могуће је било помислити, да се при растварању, на пример 100 молекула NaCl , у раствору добија више од 100 честица, тј. да се један део молекула NaCl распада на некакве мање честице.

Решење питања је било дато на основу резултата, добијених при изучавању електропроводљивости раствора. Познато је било, да раствори у растварачима, као што су етар, бензол итд., скоро не проводе електричну струју, док водени раствори киселина, база и соли проводе добро, тј. баш оне материје, за које су се опајала отступања од закона разблажених раствора.

Јонизациона хипотеза, коју је поставио Аренијус (1887 год.), повезала је ове особине киселина, база и соли са њиховом електропроводљивошћу у растворима, што је дало могућност не само квалитативно објаснити обе појаве, већ и квантитативно израчунати једну од њих, на основу резултата добијених при изучавању друге.

Суштина јонизационе хипотезе састојала се у томе, да се молекули киселина, база и соли у воденом раствору делимично распадају на самосталне јоне. Што је већи број таквих јона, тим је већа електропроводљивост раствора. Али сразмерно распадању молекула на јоне расте и општи број растворених честица, јер из сваке једне добијају се две (или више). У сагласности с тим показало се да би закон разблажених раствора важио за водене растворе киселина, база и соли, ако се узме у обзир не само број молекула, већ и број јона као самосталних честица.

Будући присталица „физичке“ теорије раствора (§ 2), Аренијус није узимао у обзир узајамно дејство раствореице материје са растварачем и сматрао је, да се молекули распадају на слободне јоне, например, по схеми:



Такво изоловано разматрање процеса јонизације није давало могућности за његово правилно разумевање.

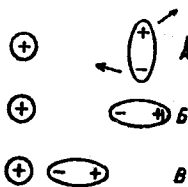
Правило разумевање процеса јонизације молекула у растворима постало је могуће тек на основу синтезе претстава Аренијуса и хемиске теорије раствора Д. И. Менделеејева. За увођење у науку такве синтезе заслужан је И. А. Каблуков (1891 год.), који је формулисао суштину питања на следећи начин: „По нашем схватању, вода, разлажући молекуле растворене материје, ствара с јонима нестабилна једињења, која се налазе у стању дисоцијације, по мишљењу Аренијуса пак, јони се слободно крећу, слично оним посебним атомима, који настају при дисоцијацији молекула халогена на високим температурама“.

Са гледишта И. А. Каблукова у воденим растворима се налазе не слободни, већ хидратисани јони, при чему је баш хидратација главни узрок јонизације молекула. За разликовање хидратисаних јона од слободних (не хидратисаних) позитивни набоји код првих се обележавају тачкама, а негативни запетом. Према томе, например, јонизација у раствору NaCl треба да се прикаже не горé наведеном већ следећом схемом:

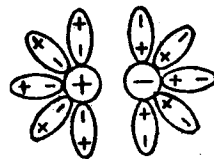


Тумачење јонизације растворених материја које је дао И. А. Каблуков је данас од свих прихваћено.

Позитивно наелектрисани јони се обично називају катјонима, а негативно наелектрисани — анијонима. Сам процес распања молекула на посебне јоне може се претставити на следећи начин. Око сваког јона молекула, који се налази у раствору, например NaCl, оријентишу се поларни молекули воде, као што је за случај Na^+ схематски показано на сл. 113. У положају А негативни крај дипола приближаваће се јону, а позитивни ће се удаљавати. Услед тога, молекули ће се окренути и прећи у положај Б. Но



Сл. 113. Оријентација поларног молекула око јона

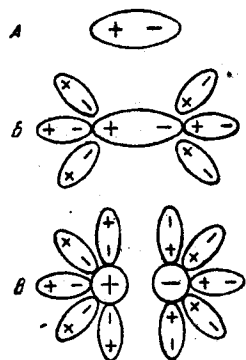


Сл. 114. Диполи око јонског молекула

величине позитивног и негативног набоја дипола су једнаке, док је њихово растојање од јона различито. Због тога привлачење к њему биће јаче од одбијања и окренути молекули ће се приближавати јону (Б). Очеvidно је, да се аналогна појава догађа и у близини негативног јона. Због тога, око оба скупине се већи број молекула воде, привучени од стране јона, као што је схематски приказано на сл. 114.

Али пошто „су сви процеси у природи двострани и базирају се на односу између најмање два активна фактора, на дејству и противудејству“ (Енгелс), — оном истом силом којом јони привлаче диполе, они привлаче јоне. Захваљујући томе, сила привлачења међу јонима ослаби толико да се енергија молекулског кретања у растворима показује већ довољном, да их одели један од другог.

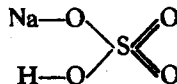
У случају растварача, који су мање поларни од воде, оријентација дипола око јона бива у знатно мањој мери. Према томе, смањује се слабљење силе привлачења међу јонима, због чега енергија молекулског кретања у раствору може бити недовољна, за њихово раздвајање. Зато распадање молекула на јоне обично и не бива у таквим слабо поларним растварачима, као што су етар, бензол и сл. а, само у релативно слабој мери, бива код растварача средње поларности, на пример код етилалкохола.²⁻⁴



Сл. 115. Схема прелазу поларне структуре у јонску

Распадање на јоне у воденом раствору опажа се не само код јонских молекула него и код оних који су у слободном стању поларни. Као пример може да послужи HCl. Претходна фаза распадања у сличним случајевима је прелаз поларне структуре у јонску, који настаје услед дејства молекула воде, а схематски је претстављен на слици 115. Ако се честице воде приближе крајевима раствореног поларног молекула (A), онда наступа разилажење полова дипола (B), које се може завршити тако, да молекул добије јонску структуру (B').⁵

У случају сложенијих молекула распадање на јоне ће ићи пре свега по јонским везама, а затим по оним од поларних, које су способне да довољно лако пређу у јонску. Код слабо поларних и неполарних веза распадање на јоне, по правилу се, не дешава. Као пример, нека послужи кисели натријум-сулфат:



У том молекулу веза Na—O је јонска, веза H—O има јако изражен поларни карактер, док су везе сумпора с кисеоником слабо поларне. У првом реду се одцепљују јони Na⁺, затим јони H⁺, а што се тиче веза сумпора с кисеоником јони се уопште не стварају.

Допуне

1) При растварању једног грам-молекула материје у 1000 гр растварача добија се мономодални раствор (§ 2 доп. 3). За њега карактеристично снижење температуре мржњења назива се криоскопском константом, а повишење температуре кључања — ебулиоскопском константом одговарајућег растварача. Ове величине су веома различите за поједине раствараचे. На пример, за воду имамо 1,86, одн. 0,51°, а за бензол — 5,12, одн. 2,53°. Уколико су веће вредности размотрених константи, утолико се тачније, при осталим истим условима, могу одредити молекулске тежине растворених материја.

2) Пошто су кристали већине соли састављени од слободних јона, процес растварања ових кристала може се састојати у директном прелазу у раствор хидратацијом не молекула као таквих, већ посебних катјона и анјона (али обавезно у еквивалентном односу). Делимично стварање молекула јесте у овом случају секундарни процес који настаје тек у раствору. Крајњи резултати, који одговарају равнотежном стању, остају очигледно исти као и код општијег начина разматрања јонизације у растворима, изложеног у главном тексту.

3) Слабљење сила привлачења међу јонима зависи од диелектричне константе (ε) растварача (§ 2, бр. 6), пошто ова улази у једначину основног закона електростатике:

$$f = \frac{\epsilon_1 \cdot \epsilon_2}{\epsilon \cdot d^2}$$

За воду при обичним условима $\epsilon = 81$, па према томе, у воденом раствору

силе привлачења међу јонима су 81 пут мање него у кристалу (где је у простору између честица $\epsilon = 1$). Диелектричне константе алкохола, етра и бензола једнаке су 27, одн. 4, односно 2.

4) Користећи се основним законом електростатике (упор. III § 6, бр. 1), могуће је приближно извести рачун за енергију узајамног дејства два јона у воденом раствору. На пример, за јоне Na^+ и Cl^- чији су радијуси једнаки $0,98 \text{ \AA}$, одн. $1,81 \text{ \AA}$, имамо:

$$E = \frac{e_1 \cdot e_2}{e \cdot d} = \frac{4,80 \cdot 10^{-10} \cdot 4,80 \cdot 10^{-10}}{81 \cdot (0,98 \cdot 10^{-8} + 1,81 \cdot 10^{-8})} = 10,2 \cdot 10^{-14} \text{ ерг}$$

Добијена величина енергије узајамног дејства је максимална, јер одговара непосредном контакту нехидратисаних јона (што за раствор треба сматрати само као граничан случај).

Средња енергија топлотног кретања честица једнака је $3/2 kT$, где је T — апсолутна температура, а k — константна величина ($1,38 \cdot 10^{-16} \text{ ерг/степен}$). Упоредјујући ове вредности са горе нађеним види се да су оба ова резултата величине истог реда. Друкчије речено, енергија топлотног кретања довољна је да изазове електролитичку дисоцијацију у води растворене соли.

5) Могућност јонизације поларних веза растворене материје зависи углавном не од поларности растварача (која је окарактерисана диелектричном константом) већ од присуства атома у његовом молекулу, који може довољно активно да реагује са јединим од атома дате поларне везе (најчешће — с атомом водоника). Тако је водониксхлорид много више јонизован у алкохолу ($\epsilon = 27$), него у цијановодоничној киселини ($\epsilon = 110$). Овај пример јасно показује од каквог су огромног значаја за јонизацију индивидуалне особине обе компоненте раствора.

§ 5. Електролитичка дисоцијација. Материје, које у воденом раствору проводе електричну струју, — соли, базе и киселине — зову се е л е к т р о л и т и, које не проводе — н е е л к т р о л и т и. У вези с тим јонизациона хипотеза после експерименталне потврде, добила је назив *теорије електрилитичке дисоцијације*.

Карактер јона, који се образују при дисоцијацији разних електролита, мора, природно бити различит. Код молекула соли дисоцијација увек води ка стварању катјона метала и анјона киселинског остатка. Стога се соли могу сматрати као једињења, која у воденом раствору дају јоне метала и јоне киселинског остатка. Примери:



Код молекула база од две везе кисеоника — с металом и водоником — знатно се лакше јонизује прва. Стога се при дисоцијацији стварају катјони метала (који могу бити различити) и за све базе заједнички анјони хидроксила (OH'). На тај начин базе се могу сматрати као једињења, која у воденом раствору дају хидроксилне јоне. Примери



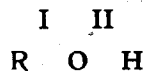
Најзад, дисоцијација киселина иде са стварањем катјона водоника и анјона киселинског остатка. Ови остаци могу бити различити, а заједничко обележје за све киселине јесте, да у воденом раствору дају водоничне јоне. Према томе, киселинама се називају једињења, која у воденом раствору дају јоне водоника. Примери:



Број атома водоника, који се могу јонизовати, показује базицитет киселине.¹⁻³

Као што је већ било поменуто (§ 4), карактер електролитичке дисоцијације неког молекула у знатном степену је одређен поларностима његових валентних веза. Уколико је ова веза више поларна, утолико лакше при осталим истим условима настаје јонизација. Али поларност везе између било каквих елемената није непроменљива особина ових, већ зависи мање-више и од других елемената који су спојени са сваком од њих. На пример, поларност

везе водоника с кисеоником у једињењима типа ROH битно се мења у зависности од хемиске природе атома или радикала R . Ако се овај одликује јако израженим металним својствима, веза између њега и кисеоника је јако поларна (закључно до прелаза у јонски тип), док је веза O—H у том случају слабо поларна. Напротив, ако атом или радикал R имају јако изражена неметална својства, веза између њега и кисеоника је слабо поларна, док веза O—H постаје јако поларна (закључно до прелаза у јонски тип). Грубо говорећи, какав ће бити карактер сваке од ових веза, зависи од тога, с каквом ће лакоћом кисеоник одузимати електроне од R и H . Из изложеног изилази, да дисоцијација једињења типа ROH може ићи, уопште говорећи, у два правца.



У првом случају имаћемо базу, у другом киселину. Да ли ће преовладати један или други правац дисоцијације, зависи од односа поларности веза R—O и O—H . На пример, Na је знатно металнијег карактера од водоника и, према томе, дисоцијација NaOH практично иде само по типу I. Напротив, у азотној киселини (HONO_2) радикал NO_2 је знатно неметалнији од водоника и дисоцијација његова практично иде искључиво по типу II.

Шта ће бити у случају, ако се R по свом хемиском карактеру не буде много разликовао од водоника? Очигледно је, да ће при томе обе везе, по својој типу, бити блиске једна другој. Овде, према томе, мора се рачунати с могућношћу дисоцијације у оба правца. Таква једињења, која могу под истим условима да отпусте како јоне водоника, тако и јоне хидроксила, називају се *амфотерним*. Да ли ће преовлађивати један или други правац дисоцијације амфотерних једињења, очигледно ће зависити од релативне поларности обе поменуте везе.

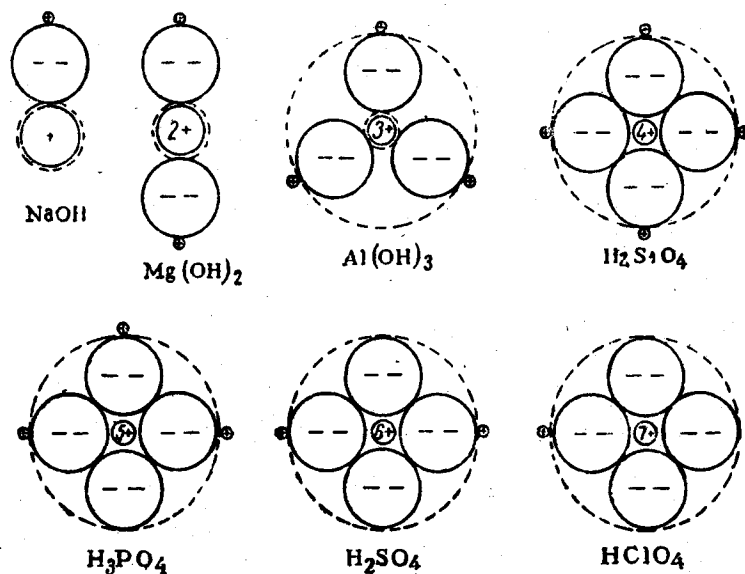
Полазећи од упрошћених претстава о стварању у свим случајевима јонских веза (III § 4), може се прегледно пратити зависност карактера дисоцијације једињења типа ROH од набоја и радијуса R . На слици 116 дате схеме односе се на одговарајућа једињења елемената треће периоде од натријума до хлора. Тачкастим линијама су показани практично посматрани правци дисоцијације.

Сила привлачења између две супротне наелектрисане честице утолико је већа, уколико је већи набој сваке од њих, а мањи њихов радијус. Захваљујући својим малим димензијама, јон водоника у NaOH и Mg(OH)_2 чвршће је спојен с кисеоником, него јон метала, чак и поред тога, што је код магнезијума већи набој. Због тога се обе материје дисосују као базе. За даљим повећањем набоја R и смањења његовог радијуса, обе везе постају блиске по карактеру и Al(OH)_3 понаша се као типични амфотерни електролит. Напоследку, у четири последња једињења, услед још јачег повећања набоја R и смањења њихових радијуса, веза водоника и кисеоника постаје већ приметно слабија, те сви они дисосују по киселинском типу.

Као што из свега напред изложеног следује, теориски амфотерност је особина електролита типа ROH . Ипак релативним карактером везе вероватноћа дисоцијације одређена у једном или у другом правцу у многим случајевима толико је различита, да се практично може сматрати, да дисоцијација иде само по једном од њих. На тај начин, подела једињења типа ROH , која је већ била предвиђена почетком XIX века (II § 5), на две по карактеру супротне групе — на базе и киселине — до извесног степена је још сачувала свој значај.

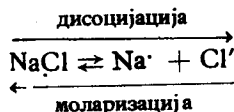
Најпростије амфотерно једињење је сама вода, која даје при дисоцијацији јоне H^+ и OH^- . Ипак је та дисоцијација толико мала, да концентрација како водониковог тако и хидроксилног јона у чистој води износи само $1/10\ 000\ 000 = 10^{-7}$ *гр-јон/л.*⁴

Оглед показује, да се количина јона у води током времена не мења. Отуд се закључује, да напредо с процесом распадања иде и обратни процес —



Сл. 116. Карактер дисоцијације у зависности од набоја и радијуса R

стварање недисосованих молекула из јона (моларизација). Слична обратна реакција мора да иде и у растворима електролита: ако се јони у свом хаотичном кретању сударе, то се од њих може поново створити молекул. На тај начин *електролитичка дисоцијација је реверсиван процес*: у сваком датом моменту на рачун распадања молекула стварају се јони, а на рачун судара јона — молекули. На пример за $NaCl$, ово се може приказати схемом:



Јонски молекули слични $NaCl$ у теорији раствора често се називају „јонски пар“.

Ако се пође од молекула, то се сразмерно њиховом распадању брзина дисоцијације смањује, док се брзина моларизације повећава. Очигледно је, да се услед тога успоставља равнотежа: колико се молекула у јединици времена створи, толико се и распадне.

Квантитативну оцену равнотежног стања електролита даје његов *степен дисоцијације*, тј. однос броја молекула, који су се распали на јоне, према целокупном броју растворених молекула. Овај однос се често множи са 100 и на тај начин изражава дисосовани део у процентима од целокупног броја молекула.⁵

Промена концентрације раствора различито ће утицати на процес дисоцијације и моларизације. Пошто на први од њих утичу само честице воде,

које непосредно окружују молекул електролита (чија се довољна количина налази и у jakim растворима), разблажење се битно не испољава у брзини дисоцијације. Напротив, брзина моларизације се притом примерно смањује, јер она зависи од броја судара између разноимених јона, који ће бити мањи при разблаженим растворима. Због тога, равнотежа се помера и степен дисоцијације електролита при разблажењу раствора повећава се. Према томе, када се говори о степену дисоцијације електролита, неопходно је истовремено рећи о каквој је концентрацији реч.

При радовима са електролитичким растворима згодно је служити се такозваним *нормалним* концентрацијама. Нормалним (1N) се назива раствор, који у литру садржи 1 грам-еквивалент растворене материје. Грам-еквиваленте или, како се чешће називају, нормалне тежине налазимо, ако поделимо молекулске тежине електролита бројем валентних веза између јона, који образују његов молекул. На пример, нормалне тежине HNO_3 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ једнаке су M , односно $M/2$ и $M/6$. Главно преимућство оваквог начина изражавања концентрације електролита над другим је у томе, што ће при једнакој нормалности раствора, на пример, било каква алкалија реаговати с било каквом киселином у једнаким запреминама. Све што је раније речено за моларне растворе (§ 2) може да се каже и за нормалне растворе.

При једнакој нормалној концентрацији раствора различити електролити ће се, уопште говорећи, дисосовати у разном степену. Најпростији су односи за соли, где веза метала са киселинским остатком има јонски карактер. Међутим, и овде у појединим случајевима услови за дисоцијацију могу бити различити. На пример, молекул NaCl састављен је од једновалентних јона, док молекул MgSO_4 — од двовалентних. Очигледно је, да у другом случају, сила привлачења међу јонима мора бити већа. Из тога изилази, да ће при осталим једнаким условима степен дисоцијације соли, састављене по типу $\overset{+-}{\text{MA}}$ бити мањи, него соли које одговарају типу $\overset{+-}{\text{MA}}$. Соли типа $\overset{+-}{\text{MA}_2}$ и $\overset{+-}{\text{M}_2\text{A}}$ (на пример MgCl_2 и Na_2SO_4 заузимају неки интермедијарни положај.

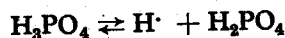
Степен дисоцијације (α) у 0,1 N растворима

Електролити	α	у %	Електролити	α	у %
Соли			Киселине		
Типа $\overset{+-}{\text{MA}}$	0,80—0,90	80—90	CH_3COOH	0,014	1,14
„ $\overset{++-}{\text{MA}_2}$	} 0,70—0,80	70—80	H_2CO_3	0,0017	0,17
„ $\overset{+-+}{\text{M}_2\text{A}}$			0,0001	0,01	
„ $\overset{+-+}{\text{MA}}$	0,35—0,45	35—45	H_2O	$2 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Киселине			Базе		
HNO_3 , HCl	0,90—0,95	90—95	KOH , NaOH	0,90—0,95	90—95
H_2SO_4	0,60	60	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	0,77	77
HF	0,08	8	NH_4OH	0,014	1,4

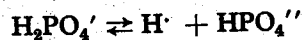
У табlici су наведени непосредно огледом одређени степени дисоцијације код соли различитог типа, као и код неких киселина и база. Поједини претставници обе ове групе су дисосовани веома различито, али у свим случајевима много пута јаче од воде, која је ради поређења такође стављена у таблицу.

Електролити, који при датим условима дисосују од 30% па навише, називају се обично јаки м, који дисосују у границама од 30 до 3% — електролитима средње јачине, а још мање дисосовањим — slabим електролитима. Као што се види из података наведених у горњој табlici, све соли (с неким изузецима који ће бити поменути на одговарајућим местима уџбеника) јесу јаки електролити.⁸⁻⁹

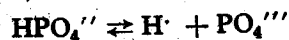
За електролите с вишевалентним јонима карактеристична је постепеност дисоцијације, која се може најјасније посматрати на вишебазним киселинама. На пример, први стадијум јонизације фосфорне киселине иде по схеми:



Због негативног набоја јона $\text{H}_2\text{PO}_4'$ други јон водоника дисосује се много теже, него први и зато је други стадијум јонизације



већ знатно слабији. Последњи водоник треба да се откине од двоструко електрицитетом напуњеног јона. Стога трећи стадијум јонизације



у раствору фосфорне киселине скоро и не постоји.¹⁰

Електролитичка дисоцијација је реверсивни процес који доводи до успостављања равнотеже. Према томе она се покорава закону о дејству маса. На пример, за CH_3COOH на датој температури имамо:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}'][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K$$

Константа равнотеже K карактерише у датом случају електролитичку дисоцијацију CH_3COOH и зато се назива константом дисоцијације. Уколико је она већа, утолико је, према томе, већа и јонизација посматраног једињења.

Пошто се константа дисоцијације с променом концентрације раствора не мења, она даје општију карактеристику електролита, него степен дисоцијације. Међутим, то важи само за слабе електролите, чији раствори садрже сразмерно мало слободних јона. Напротив, код јаких електролита почиње приметно да се показује електростатичко дејство између једног и другог јона, због чега настају отступања од закона о дејству маса и промена величине K при разблажењу раствора. Стога су у приложеној табlici дате константе дисоцијације само, за неке слабе киселине и базе (на обичним температурама).

Константе дисоцијације

Електролити	K	Електролити	K
H_3PO_4 K_1	$7 \cdot 10^{-3}$	CH_3COOH	$2 \cdot 10^{-5}$
K_2	$6 \cdot 10^{-8}$	HCN	$7 \cdot 10^{-10}$
K_3	$3 \cdot 10^{-12}$	H_2O	$2 \cdot 10^{-16}$
H_2CO_3 K_1	$4 \cdot 10^{-7}$	NH_4OH	$2 \cdot 10^{-5}$
K_2	$5 \cdot 10^{-11}$		
H_2O_2 K_1	$2 \cdot 10^{-12}$		

Из упоређења вредности константа за дисоцијацију првог, другог и трећег атома водоника (K_1, K_2, K_3) фосфорне киселине види се колико јако утиче повећање набоја честице која се дисосује при поступној дисоцијацији.¹¹⁻¹⁷

Захваљујући томе, што је константа дисоцијације слабог електролита на датој температури константна величина, могу се по вољи мењати концентрације његових појединих јона у раствору. Овим се често користимо у хемиској пракси, нарочито за снижавање концентрација јона водоника или хидроксида, тј. киселости или алкалности средине.

Нека је на пример, потребно смањити киселост раствора сирћетне киселине. За њу имамо:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}'][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K$$

Ако се повећа концентрација јона CH_3COO , то се због константности K концентрација јона водоника мора смањити. А повећање концентрације јона $\text{CH}_3\text{COO}'$ може се извести врло просто: потребно је само додати раствору било какву со сирћетне киселине, на пример CH_3COONa . Пошто је ова со јако дисосована, она даје много јона $\text{CH}_3\text{COO}'$ и киселост средине се приметно смањује. На сличан начин при додавању било какве амонијумове соли раствору амонијум-хидроксида, на пример NH_4Cl снижава се концентрација јона OH' , тј. алкалност раствора.¹⁸

Ако применимо закон о дејству маса на дисоцијацију саме воде, онда имамо:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K \quad \text{или} \quad [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K[\text{H}_2\text{O}]$$

Означимо ли $K[\text{H}_2\text{O}]$ са K_w , добијамо: $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$. Величина K_w показује, према томе, чему је једнак производ концентрације јона водоника и хидроксила у води и стога се назива јонским производом воде. Његову бројну вредност лако је наћи, јер су K и $[\text{H}_2\text{O}]$ познати: тачна вредност константе дисоцијације воде (K) једнака је $1,8 \cdot 10^{-16}$, а концентрација недисосованих молекула воде практично (због сасвим незнатне дисоцијације) је стална и једнака целокупном броју грам-молекула воде у литру, тј. $1000 : 18 = 55,56$. Према томе, $K_w = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-14}$.

Јонски производ воде претставља веома важну величину, јер омогућује да се за било који водени раствор нађе концентрација OH' при познатој концентрацији H^+ и обратно. На пример, у $0,1 \text{ N}$ раствору сирћетне киселине концентрација јона водоника је једнака $1,4 \cdot 10^{-3}$ гр-јон/л. Према томе, у овом раствору:

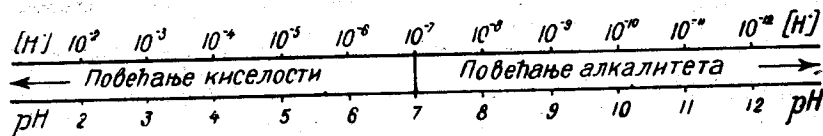
$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,4 \cdot 10^{-3}} = \frac{10 \cdot 10^{-15}}{1,4 \cdot 10^{-3}} = 7,1 \cdot 10^{-12}$$

За чисту воду $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7}$ гр-јон/л.¹⁹

Помоћу јонског производа воде може се свака реакција средине (кисела, неутрална или алкална) изразити на основу концентрације само водоникових јона. У неутралном раствору H^+ (њу често означавају са C_H) је према претходном једнака 10^{-7} . Очигледно је да је у киселом раствору ова вредност већа, а у базном — мања. На тај начин при прелазу од неутралне средине ка све више и више киселој C_H ће бити једнако $10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4}$ итд., обратно, ка све више базној средини имаћемо $C_H = 10^{-8}, 10^{-9}, 10^{-10}$ итд.

Квантитативна ознака реакције средине може се још више упростити, ако се за основу узме водоников индекс (pH), одређен односом: $pH = -\log C_{H^+}$. Тада је неутрална средина окарактерисана са $pH = 7$, кисела — $pH = 6, 5, 4$ итд., базна — $pH = 8, 9, 10$ итд. (сл. 117). Само се по себи разуме, да могу да постоје и све интермедијарне (између набројених) вредности водониковог индекса.²⁰

Практично реакција средине каквог раствора може да се одреди помоћу индикатора — једињења која мењају боју зависно од релативне концентрације јона H^+ и OH^- . Најпознатији индикатор је лакмус, обојен у вишку H^+ (тј у киселој средини) црвеном бојом, у вишку OH^- јона (тј. у базној средини) — плаво, а у неутралној средини има љубичасту боју. Заочи

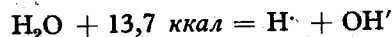


Сл. 117. Схема ознака за реакцију средине.

ли се у раствор који се испитује хартија за цеђење натопљена лакмусом („лакмусова хартија“), може се одмах према њеној боји одредити реакција средине.²¹⁻²³

Дисоцијација електролита на јоне већим делом није везана с приметним издвајањем или апсорбовањем топлоте. Стога мала промена температуре обично незнатно на њу утиче. По правилу опажа се извесно смањење степена дисоцијације при загревању (око 0,05% за степен).

Од овог отступа вода, јер њена дисоцијација иде са знатним апсорбовањем топлоте:



Стога се степен дисоцијације воде при загревању јако повећава. С том околношћу још ћемо се и убудуће сретати, јер она има велики значај за неке реакције у воденим растворима.²⁴

Допуне

1) Водоников се јон (тј. језгро атома водоника — голи протон) у раствору одмах везује с једним молекулом воде, те даје сложени јон оксонијума — H_3O^+ . Овај се, као и сви обични јони, може даље хидратизовати. Стога се његов набој у раствору не означава плусом, него тачком (H_3O). Стварање оксонијум-јона игра велику улогу при дисоцијацији киселина, пошто је он главни узрок прелаза поларне структуре киселинског молекула у јонску. Према томе, процес распадања на јоне, на пример молекула HCl , могуће би било, тачности ради, изразити једначином: $H_2O + HCl = H_3O + Cl^-$. Но, то није неопходно, јер се и при обичном начину писања водоников јон сматра као хидратизован (H^+ , а не H^+).

2) У главном тексту наведене дефиниције киселина, база и соли, с гледишта класичне теорије електролитичке дисоцијације вреде само за водене растворе. Да би се могао узети у обзир хемиски карактер материја и у неводеној средини, била је разрађена протонска теорија киселина и база (Бренстед, 1923 г.), заснована на следећим дефиницијама: *киселине* — материје, које дају протоне, *базе* — материје, које везују протоне.

Однос између киселине и базе изражава се — по протонској теорији — следећом схемом: *база + протон = киселина*. У систему од две материје, које су способне да реагују с протоном, као база увек функционише она, која га јаче везује, тј. која се одликује већим сродством према протону. На пример, у низу $NH_3 - H_2O - HF$, сродство према протону смањује се. Због тога, у смеси с амонијаком, вода функционише као киселина, а у смеси с HF — као база.



Док се за киселине протонска теорија подудара са обичном, и само је проширује и на неводене растворе, дотле се у случају база она већ битно разликује. Тако, NaOH је база, не зато што може да да хидроксилни јон, већ због тога што је јон хидроксила способан да веже протон (са стварањем молекула H_2O). Према томе, NaOH није база као целина, већ баш OH^- .

Пошто за саму воду постоји равнотежа $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$, свака измена концентрације једнога од та два јона неопходно повлачи еквивалентну промену концентрације другог. Стога за водене растворе оба схватања — и класично и протонско — практично воде истом резултату.

3) Бројне вредности сродства према протону за неке молекуле и јоне упоређене су у доњој табlici (ккал/мол):

OH^-	368	NH_2^-	419	F^-	368	Br^-	315	HS^-	343	NO_2^-	320
H_2O	184	NH_3	214	Cl^-	323	I^-	307	CN^-	448	ClO_4^-	285

Треба имати у виду, да су наведени подаци израчунати за гасовите системе, тј. не могу се непосредно применити на реакције у растворима.

4) Као и у случају киселина, јонизација воде тече са претходним стварањем јона оксонјума, тј. уз учешће два молекула: $H_2O + H_2O = H_3O^+ + OH^-$.

Знајући, да грам-јон садржи $6,02 \cdot 10^{23}$ јона (Авогадров број), лако је добити неколико интересантних бројева. Тако број јона водоника (и хидроксила) у једном литру воде према реченом једнак је: $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-7} = 6,02 \cdot 10^{16}$. У једном кубном милиметру воде, према томе, биће: $6,02 \cdot 10^{16}/100 \cdot 100 \cdot 100 = 6,02 \cdot 10^{16} \cdot 10^{-6} = 6,02 \cdot 10^{10}$, или приближно 60 милијарди јона водоника. Даље, знајући да у литру има $1000 : 18 = 55,56$ грам-молекула воде, тј. $55,56 \cdot 6,03 \cdot 10^{23} = 335 \cdot 10^{23}$ молекула, из односа $335 \cdot 10^{23}/6,02 \cdot 10^{16} = 556 \cdot 10^6$, налази се да на сваких 556 милиона молекула воде долази само један дисосовани молекул. На тај начин број јона у чистој води је врло велики (апсолутно) и једновремено сасвим незнатан (релативно).

5) Бројне вредности степена дисоцијације могу се одредити на основу отступања електролита од закона разблажених раствора у његовом молекулском облику.

Пример. Помоћу снижења тачке мржњења можемо наћи степен дисоцијације NaCl у раствору, који садржи на 1000 гр воде један грам-молекул ове соли (55,5 гр). Нормално снижење за овај раствор требало би да буде $1,86^\circ$; међутим, уствари се добија $3,36^\circ$. Пошто је при одређивању степена дисоцијације важно знати не апсолутан број дисосованих и растворених молекула, него само однос међу њима, рачун се знатно упрошћава. Узмимо, да је растворено 100 молекула NaCl и они би у отсуству дисоцијације морали дати снижење $1,86^\circ$. Огледом се добија више, у односу $3,36 : 1,86 = 1,80$. Према томе, нађено снижење одговара ономе, које би дало не 100, него 180 растворених честица, тј. од узетих 100 молекула распао се на јоне толики део, да скупа буде 180 честица. Ово може бити само у том случају ако се од сваких 100 растворених молекула 80 распадне на јоне, јер тада имамо: 20 недисосованих молекула + 80 јона Na + 80 јона Cl^- , свега 180 честица. На тај начин степен дисоцијације NaCl у даном раствору биће 0,80 тј. дисосовано је 80% свих растворених молекула.

6) У доњој табlici као пример наведени су огледом нађени степени дисоцијације неких електролита (C — нормална концентрација раствора).

Електролит	C				
	0,1	0,05	0,01	0,005	0,001
HCl	92,0	94,4	97,2	98,1	99,0
KCl	86,0	88,9	94,1	95,6	97,9
MgCl ₂	76,5	80,3	88,3	91,0	95,5
K ₂ SO ₄	72,2	77,1	87,2	90,5	95,4
Mg ₂ SO ₄	44,9	50,6	66,9	74,0	87,3
CH ₃ COOH	1,4	1,9	4,2	6,0	12,4

Као што се види из таблице, уколико је раствор разблаженији, утолико се степен дисоцијације повећава и то утолико приметније, уколико је слабији дотични електролит.

7) Мада степен дисоцијације електролита при разблажењу раствора расте, то ипак не значи, да једновремено расте и број јона у јединици запремине. С повећањем степена дисоцијације повећава се и тај број, но с друге стране, само повећање запремине раствора смањује га. Резултат тога је, да до извесне границе разблажења преовлађују улогу игра први фактор и концентрација јона се увећава, а при даљем додавању воде она почиње да се смањује без обзира на повећање степена дисоцијације. Као најпогоднији-

у смислу концентрације јона показују се обично раствори средње јачине. У случајевима, на пример, HCl и H_2SO_4 такви ће бити 20%, односно 30%-ни раствори.

8) Непосредно огледом одређени степени дисоцијације јаких електролита јесу само привидни у том смислу, што не одговарају стварним степенима распадања одговарајућих молекула на јоне. Ово неслагање долази отуда, што постоји електростатичко узамно дејство јона, које се манифестује баш у растворима јаких електролита (где има много јона) и утиче на резултате експерименталних одређивања степена дисоцијације (снижавајући их). Ако се узме у обзир ово узамно дејство, онда се може узети, да се у разблаженим растворима јаки електролити дисосују скоро потпуно (једно време се мислило да се сасвим дисосују). Напротив, код слабих електролита (чији раствори садрже сразмерно мало јона) слично узамно дејство није велико и привидни степен дисоцијације за њих практично се поклапа са стварним. Без обзира што код јаких електролита постоји неслагање између стварног и привидног степена дисоцијације, овај се ипак може искористити као упоредна карактеристика киселина, база и соли, јер су привидни степени дисоцијације приближно пропорционални стварним.

Стварно присуство недисосованих молекула јаког електролита у његовим воденим растворима може понекад бити утврђено директно експериментално. Тако, изнад концентроване солне киселине постоји приметан напон паре HCl , а из водених раствора AgClO_4 (јачих од 2,5 М) овај се типичан јаки електролит делимично екстрахује бензолом. Очигледно је, да овим фактима установљено постојање недисосованих молекула у довољно концентрованим растворима јаких електролита не може да се усклади с принципима негировањем њиховог присуства у разблаженим растворима.

9) Утицај сила поља јона на различите особине разблажених раствора може да се збирно процени такозваном јонском силом раствора. Под овим се подразумева полузбир производа моларних концентрација јона (А, Б, В итд.) с квадратима њихових валентности (ν):

$$\mu = \frac{1}{2} ([A] \nu_A^2 + [B] \nu_B^2 + [V] \nu_V^2 + \dots)$$

На пример, за раствор који је истовремено 0,01 М у односу на BaCl_2 и 0,1 М у односу на NaNO_3 , имамо: $\mu = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,13$. При израчунавању јонске силе раствора узима се да су јаки раствори потпуно дисосовани, док се за слабе претходно налазе концентрације њихових јона помоћу одговарајућих степена дисоцијације. У растворима с истом јонском силом, растворена материја се налази под приближно истим дејством поља сила околних честица.

10) Као добар пример постепениости дисоцијације чак и такве јаке киселине, као што је сумпорна, могу да послуже доњи подаци који нам дају јонски састав ове киселине у разним концентрацијама

C (мол/л)	0,001	0,005	0,05	1,00	2,00
% H^+	65,2	62,5	54,6	50,7	50,4
% HSO_4'	4,4	12,4	31,5	47,8	48,8
% SO_4''	30,4	25,1	13,9	1,5	0,8

Као што се из ових података види код више или мање концентрованих раствора други степен јонизације тако рећи и не постоји.

Слично вишебазним киселинама, и дисоцијација поливалентних база дешава се поступно. Али се овај случај не може тако проверити јер су скоро све оне практично нерастворене у води. Што се тиче соли, њихова поступност дисоцијација није тако јасно изражена, али је њено постојање ипак утврђено.

11) Константа потпуне дисоцијације вишебазне киселине једнака је производу њених појединих константи. На пример, за H_3PO_4 добија се следећа вредност за K према подацима из таблице дате у главном тексту:

$$K = \frac{[\text{H}^+]^3 [\text{PO}_4''']}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 1 \cdot 10^{-21}$$

12) У доњој табели су наведене вредности других константи дисоцијације (по схеми: $\text{MX}' \rightleftharpoons \text{M}^+ + \text{X}''$ или $\text{MX} \rightleftharpoons \text{M}^{2+} + \text{X}'$) за неке јаке електролите:

H_2SO_4	Na_2SO_4	Ag_2SO_4	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	BeF_2
$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-5}$

На основу горе наведених бројева јони HSO_4' , NaSO_4 итд. окарактерисани су као електролити средње јачине, а јон BeF^+ — чак као слаби електролит.

За FeCl_3 су добивене следеће вредности константи дисоцијација:

$$K_1 = \frac{[\text{FeCl}_2][\text{Cl}']}{[\text{FeCl}_3]} = 25; \quad K_2 = \frac{[\text{FeCl}][\text{Cl}']}{[\text{FeCl}_2]} = 8 \cdot 10^{-1}; \quad K_3 = \frac{[\text{Fe}][\text{Cl}']}{[\text{FeCl}]} = 2 \cdot 10^{-1}$$

Ови су подаци дати за растворе чија је јонска сила једнака јединици. Ако се они упореде са сукцесивним константама дисоцијације фосфорне киселине, онда се види да се ове непоредиво више разликују једна од друге. На тај начин постепено дисоцијације је много слабије изражена код FeCl_3 , него у случају H_3PO_4 .

У различитим неводним растварачима соли се обично понашају као електролити средње јачине или као слаби електролити. На пример, за AgNO_3 и AgClO_4 у пиридину вредности K су $9 \cdot 10^{-4}$, одн. $2 \cdot 10^{-3}$, а за LiBr у ацетону — $5 \cdot 10^{-4}$.

13) При промени температуре константе дисоцијације електролита се више-мање битно мењају. Као пример у доњој табели су наведени подаци зависности прве константе дисоцијације (K_1) угљене киселине од температуре:

Температура ($^{\circ}\text{C}$)	0	10	15	20	25	30	40	50
$K_1 \cdot 10^7$	2,65	3,43	3,80	4,15	4,45	4,71	5,06	5,16

Повећањем јонске силе раствора настаје извесно повећање дисоцијације. Сличан утицај има и повећање притиска.

14) Ако бисмо означили моларну концентрацију електролита, који се распада на два јона, са C , а степен његове дисоцијације са α , то би концентрација сваког од јона била једнака αC , а концентрација недисосованих молекула — $(1 - \alpha) C$. Према томе по закону о дејству маса имамо:

$$\frac{\alpha C \cdot \alpha C}{(1 - \alpha) C} = K \quad \text{или} \quad K = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)} C$$

Овај израз, назван *законом разблажења*, везује степен дисоцијације с константом дисоцијације и допушта да се израчуна једна величина из друге. Као пример овде се наводе експериментални подаци за сирћетну киселину:

C	0,001	0,005	0,01	0,05	0,01	0,2
α	0,124	0,060	0,042	0,019	0,014	0,0095
$K \cdot 10^5$	1,80	1,82	1,83	1,85	1,85	1,82

Због мале величине α у не много разблаженим растворима, при приближним израчунавањима за слабе електролите може се узети да је $1 - \alpha = 1$. Закон разблажења гласи тада: $K = \alpha^2 C$, и отуда $\alpha = \sqrt{K/C}$.

15) Ако се зна константа дисоцијације слабе киселине (или базе), лако је израчунати концентрацију јона водоника (хидроксила) у њеном раствору. За тај рачун може се искористити приближна формула $[\text{H}^+] = \sqrt{K \cdot C}$ (односно за $[\text{OH}^-] = \sqrt{K \cdot C}$). На пример за 0,1 N раствор сирћетне киселине имамо: $[\text{H}^+] = \sqrt{2 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,4 \cdot 10^{-3} = 0,0014$ *gr-jon* водоника у литру.

За разблажене растворе јаких киселина (и база) може се без веће грешке узети, да је концентрација јонова водоника (хидроксила) једнака општој нормалној концентрацији киселине (базе).

16) Ради илустрације немогућности примене закона разблажења на дисоцијацију јаких електролита, ниже су приложени подаци израчунати за растворе NaCl :

C	0,001	0,005	0,01	0,01	0,1	0,2
α	0,977	0,953	0,936	0,882	0,852	0,818
K	0,042	0,097	0,137	0,380	0,491	0,735

Као што се види из ових података, при промени концентрације раствора, вредност константе K није стална.

17) Чињеница да се закон о дејству маса не може применити на дисоцијацију јаких електролита, јесте директна последица тога што при његовом извођењу нису узета у обзир поља сила честица (IV § 3 доп. 2). Према томе, он има карактер „идеалног“ закона који је потпуно тачан само онда када не постоји међумолекулско дејство (III § 6), тј. може се непо-

средно применити само на оне системе (газове, растворе неелектролита и слабих електролита), код којих је збирно узајамно дејство поља сила честица доста мало.

Покушаји да се област примене закона о дејству маса прошири на основу одговарајуће промене самог његовог облика, нису дали позитивне резултате. Напротив, показало се да је могуће одстранити ове тешкоће, ако се у обичном облику овог закона опште концентрације (C) које се одређују аналитички замене са ефективним (тј. које се стварно јављају) концентрацијама, такозваним *активностима* (a). Однос између обе ове величине може да се прикаже једначином $a = f \cdot C$, где је f такозвани *коэффициент активности*. То је величина која збирно показује сва узајамна дејства поља сила у датом систему. Зато се његов физички смисао не може једноставно протумачити и он остаје фактор у суштини емпириски (у извесној мери он замењује код јаких електролита степен дисоцијације класичне теорије).

Коэффициент активности неке материје може се у сваком датом случају одредити помоћу неколико експерименталних метода. Резултати таквих независних одређивања обично се добро међусобно слажу. Величина коэффициента активности растворене материје зависи од концентрације раствора, његовог целокупног састава, температуре итд.

Вредности коэффициента активности појединих јона не могу се непосредно одредити (јер се увек добијају резултати за материју у целини) али за врло разблажене растворе оне се могу теориски израчунати помоћу приближне једначине $\lg f = -0,5Z^2 \sqrt{\mu/(1 + \sqrt{\mu})}$, где је Z — наелектрисање јона, а μ — јонска сила раствора (Дебај и Хикл, 1923 год.). Прелаз од ових појединих вредности ка општем (средњем) коэффициенту активности јаког електролита типа $M_x A_y$ даје једначина:

$$f = (f_M^x \cdot f_A^y)^{1/(x+y)}$$

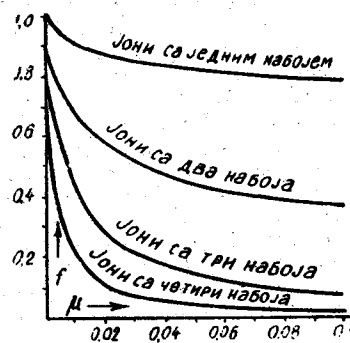
Карактер зависности коэффициента активности од μ показан је на сл. 118. Оштрији нагиб кривих за више валентне јоне одговара према класичној теорији мањим степенима дисоцијације одговарајућих електролита при упоређењу са типом M^+A^- . У концентрованим растворима (као и у неводеним системима) вредности коэффициента активности често су веће од јединице. Као добар пример могу да послуже вредности коэффициента активности NaOH при великим моларним концентрацијама његових раствора:

M	5	10	15	20	25
f	1,07	3,27	9,79	19,4	28,2

Главна преимућство методе активности (Луис, 1923 год.) састоји се у томе, да она омогућује да се изврши општије и тачније квантитативно тумачење различитих особина раствора јаких електролита, него што је то било могуће на основу класичне теорије електролитичке дисоцијације. Али због емпириске природе самог коэффициента активности, ово тумачење има само формалан карактер, и веома мало олакшава разумевање суштине појава. Пошто се са повећањем концентрације више истичу индивидуалне особине појединих честица, неопходна уопштавања (на пример јонска сила) могу се применити само на разблажене растворе, тако да је примена наведене методе засада ограничена само на област ових раствора.

18) Концентрација јона водоника (хидроксила) у раствору слабе киселине (базе) у присуству њене соли, може се израчунати по следећој приближној формули: $[\text{H}^+] = KC/a$ (за базе аналогно $[\text{OH}^-] = KC/a$), где је K — константа дисоцијације, C — концентрација киселине (базе) и a — концентрација соли. На пример, за 0,1 N раствор сирћетне киселине, која садржи истовремено 1/100 еквивалентне тежине ($N = M = 82$) CH_3COONa у литру, концентрација јона водоника биће једнака $[\text{H}^+] = 0,1 \cdot 2 \cdot 10^{-5}/0,01 = 2 \cdot 10^{-4}$, тј. 0,0002 gr -јон у литру. Исто такав 0,1 N раствор сирћетне киселине, без соли, садржи 0,0014 gr -јон водоника (доп. 15); видимо, да додатак чак и толико незнатне количине соли, као што је 0,8 gr на литар, изазива седмоструко снижење концентрације водоничних јона.

19) Тачније говорећи, вредност јонског производа воде могла би се сматрати независном од састава раствора само ако се она изводи на основу активности, а не концентрација. За обично израчунавање K_w ова независност већ не постоји (услед промене



Сл. 118. Средњи коэффициенти активности јона

активности јаког електролита типа

коэффициента активности). Например, у нормалном раствору KCl вредност K_a није $1 \cdot 10^{-14}$, већ $1,7 \cdot 10^{-14}$.

Са променом температуре вредност K_a мења се на следећи начин:

Температура (°C)	0	10	15	18	20	22	25	30	40	50	60	70	80	90	100
$K_a \cdot 10^{14}$	0,13	0,36	0,58	0,74	0,86	1,00	1,27	1,89	3,80	5,95	12,6	21	34	52	74

При приближним израчунавањима обично се не узимају у обзир промене K_a у зависности од концентрације или од температуре.

20) Индекси слични pH, који се одређују помоћу једначине $pK = -\log K$ (где је K — константа дисоцијације), каткад се употребљавају ради окарактерисавања јачине киселина (pK_k) и база (pK_b). Например, сирћетној киселини ($K = 2 \cdot 10^{-6}$) одговара вредност $pK_k = 4,7$. Треба да се узме у обзир да, уколико је већа вредност pK , уколико је слабији дати електролит.

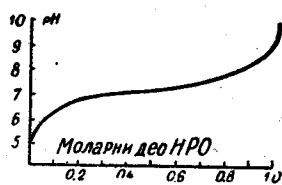
21) Промена боје појединих индикатора настаје при различитим концентрацијама водоникових јона, што је веома важно за хемиску анализу, јер омогућује да се изабере онај индикатор, који најбоље одговара датим условима. Например, промена боје лакмуса (црвена — плава) настаје приближно при $pH = 7$, метилоранжа (црвена-жута) — при $pH = 4$, фенолфталеина (безбојна — црвена-љубичаста) — при $pH = 9$. Употребом серије различитих индикатора може се веома тачно одредити вредност pH неке средине.

22) Израз за константу дисоцијације сирћетне киселине, који је дат у главном тексту може да се напише на следећи начин:

$$[H^+] = \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} K$$

Из тога се види, да ако је $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$ концентрација водоничних јона је бројно једнака константи дисоцијације. Ово стање настаје у раствору слабе једнобазне киселине онда, када је она у пола неутралисана са јаком базом. Према томе, експериментално одређивање pH сличног раствора даје могућност да се директно одреди величина константе дисоцијације. Аналогно расуђивање је могуће и код елабих моновалентних база.

23) При многим хемиским испитивањима важно је створити средину која има одређену вредност pH која се неће знатно мењати у току огледа. Системи који одговарају овом услову називају се *буферни расквори*. Обично они садрже смешу слабих киселина или база са њиховим солима. Концентрација водоничних јона у овим растворима скоро се не мења при њиховом разблаживању са водом као и додатком малих количина киселина или база.



Сл. 119. Карактеристика фосфатног пуфера

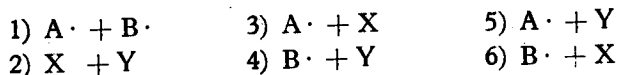
За припремање буферних раствора постоје многе различите рецептуре. Као најпростији пример таквог система може да послужи смеша сирћетне киселине и њене соли, која се мало пре разматрала, и која има вредност $pH \sim 4,7$. Вредност $pH \sim 7$ има „фосфатни пуфер“, т.ј. систем $H_2PO_4^- = H^+ + HPO_4^{2-}$. Карактер промене pH овог важног система у зависности од релативних концентрација јона $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-} (када је њихова целокупна концентрација једнака $0,1 M$) приказан је на сл. 119. Благо нагиб средњег дела криве показује да је зависност pH од додатка киселина или база, које померају горе наведену равнотежу, незнатна. Област дејства буферног раствора, тј. практична независност његовог pH од ових додатака, уколико је већа, уколико је раствор јачи

24) Разлагање воде на слободне јоне у гасовитом стању изискује огроман утрошак енергије: $(H_2O) + 368 \text{ kcal} = (H^+) + (OH^-)$. Упоредбе ове реакције са наведеном у главном тексту јасно показује какву огромну улогу игра при јонизацији хидратација јона.

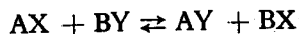
§ 6. Јонске реакције. У претходном параграфу изложено показује, да разблажен раствор јаког електролита садржи растворену материју скоро искључиво у облику јона. Пошто ови нису међусобно непосредно везани, то се сваки од њих одликује својим одређеним особинама, независно од тога, од каквог је једињења он постао у раствору. Например, узмемо ли било какву киселину, јони водоника ће увек бојити лакмус црвено, даваће раствору кисео укус итд. Стога неке особине разблаженог раствора јаког електролита јесу у суштини збир особина његових појединих јона.

У другом положају се налазе концентрованији раствори јаких и раствори слабих електролита. Овде се напоредо с јонима налазе знатне количине недисосованих молекула, чије се особине могу битно разликовати од особина јона.¹

Ако се помешају разблажени раствори два електролита AX и BY (A и B — позитивни јони, X и Y — негативни), онда ће течност садржавати сва четири могућа јона: A', B', X' и Y'. Налазећи се у непрекидном хаотичном кретању, они се с времена на време сударају у различитим комбинацијама:



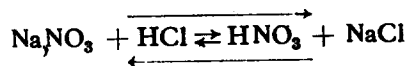
Због једнакости набоја при судару по двома првим комбинацијама не настаје никакво једињење. Обратно, при судару по једној од следећих комбинација може се створити одговарајући молекул: случајеви 3 и 4 дају нам полазне материје, случајеви 5 и 6 — нове: AY и BX. Могућност стварања у раствору сваке од четири материје може се претставити помоћу једначине



која показује, да независно од тога, да ли смо пошли од AX и BY или AY и BX, увек се као резултат успоставља једно исто равнотежно стање.

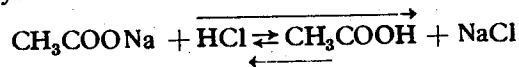
Положај равнотеже у сличном систему зависи од особина материја, које се могу створити. Главну улогу при томе игра вероватноћа постанка једне или друге од њих, одређена релативним бројем судара између одговарајућих јона.

Нека се сва четири јона налазе у приближно једнаким концентрацијама, као на пример у систему:

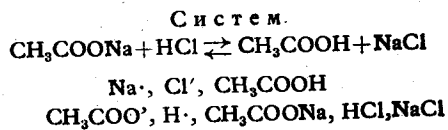
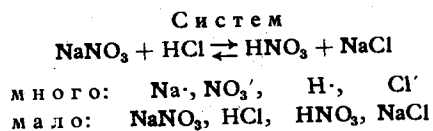


где су сви учесници реакције скоро подједнако дисосовани. Изгледи за постојање сваке од четири могуће матерје су у даном случају приближно једнаки. Схематски је то претстављено једнаким дужинама стрелица у наведеној једначини. Као што је то први утврдио Х. И. Хес (1841 г.) у сличним случајевима топлотни ефекат не постоји.

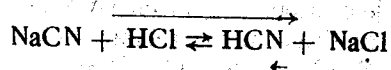
Ако се једна од матерја дисосује слабије од других, одговарајући јони ће се при њеном стварању везати у недисосоване молекуле, њихова концентрација у раствору постаће мања и изгледи за стварање материје по обратној реакцији смањиће се. Услед тога, равнотежа ће се померити на ону страну, на којој се ствара слабо дисосована материја. Такав случај ће настати, на пример, у систему:



Због релативно слабе дисоцијације сирћетне киселине, концентрација јона како $\text{CH}_3\text{COO}'$, тако и $\text{H} \cdot$ биће јако смањена. Самим тим је смањена вероватноћа њихове реакције с јонима $\text{Na} \cdot$ и Cl' , која води стварању CH_3COONa и HCl . Сравни ли се овај систем са пређашњим, биће:

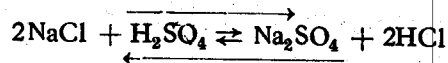


Ако се место CH_3COONa узме со врло слабе цијано-водоничне киселине, то се равнотежа још више помера удесно:

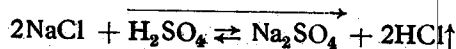


Из рассмотреног произилази веома важно правило: *реакције између јона тежу у правцу стварања слабо дисосованих материја*. Равнотежа последње реакције толико се јако помера удесно, да је можемо сматрати као практично иреверсивном. Отуда, на пример, следује, да јаке киселине истерују слабе из њихових соли.

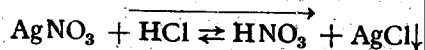
Смањење концентрације једних или других јона у раствору и померање равнотеже, које је тим условљено, може настати не само због стварања слабо дисосованог једињења, већ и услед одласка оне или ове материје из „сфере реакције“. Ако је, на пример, каква материја при условима огледа испарљива, то ће она отићи из система, смањујући самим тим могућност обратне реакције. Често су испарљива једињења у исто време и слабо дисосована, али је могућ и обратни случај. Тако, ако се узму разблажени раствори NaCl и H_2SO_4 , то ће се у систему



успоставити равнотежа, нешто померена у страну H_2SO_4 (јер је она једињење мање дисосовано него HCl). Напротив, ако се узме јак раствор NaCl и концентрована H_2SO_4 , може се, уз загревање, равнотежа померити сасвим удесно због испарљивости водоник-хлорида (стрелица, врхом нагоре, често означава испарљивост материје):

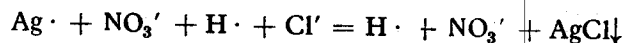


Знатно чешће има се посла с образовањем тешко растворљивих материја, које се удаљују из сфере реакције у виду талога (што се често означава стрелицом с врхом надолу): Очигледно је, да се концентрација одговарајућих јона при томе такође смањује и могућност протицања обратне реакције смањује. На пример, у систему:

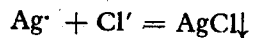


равнотежа је практично сасвим померена удесно због веома мале растворљивости AgCl .

Предња реакција у јонском облику пише се на овај начин:



Пошто јони $\text{H}\cdot$ и NO_3' у процесу реакције остају непромењени, они се могу изоставити из једначине. Онда ова изгледа овако:

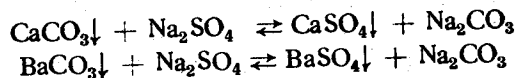


Једначина у таквом општијем облику показује, да се стварање белог, у води практично нерастворног талога AgCl дешава у свим оним случајевима, када јон $\text{Ag}\cdot$ дође у додир с јоном Cl' , независно од природе других јона. Стога раствор AgNO_3 може да послужи као материја, помоћу које се доказује присуство или одсуство јона Cl' у раствору, тј. као *реактив* на јон Cl' . Са своје стране HCl може да послужи као реактив на јон Ag .

Пошто су јаки електролити у врло разблаженим растворима скоро сасвим дисосовани, растворљивост тешко растворних соли некад се подесно изражава помоћу *производа растворљивости* (L), тј. производа концентрација јона слабо растворног јаког електролита у његовом засићеном раствору. На пример, у засићеном раствору AgCl при обичним условима $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1 \cdot 10^{-5}$ *г-јон л.* Отуда биће $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1 \cdot 10^{-10}$. У општем случају слабо растворног јаког електролита типа AxBy израз L имаће облик: $L = [\text{A}]^x[\text{B}]^y$. Бројне вредности производа растворљивости за разне материје могу бити веома различите. Оне су од велике важности за хемиску анализу.²⁻⁵

Поменуће реакције зову се једним именом реакције међусобне измене, пошто код њих из једног пара материје може да се створи други пар путем просте измене јона. Теориски, реакције међусобне измене су увек реверсивне и сваком систему при датим условима одговара одређено равнотежно стање. Равнотежа се помера (често практично сасвим) у оном правцу, при коме се стварају: *слабо дисосоване, тешко растворљиве и лако испарљиве материје.*

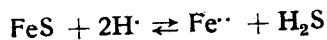
Често се срећу процеси, код којих се тешко растворљиве материје налазе како у полазним, тако и у крајним производима, на пример:



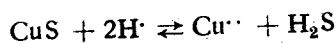
Равнотежа сличних система се мање-више помера на страну оне материје која је мање *растворљива*. Пошто је растворљивост CaCO_3 ($L = 5 \cdot 10^{-9}$) знатно мања него CaSO_4 ($L = 6 \cdot 10^{-5}$), равнотежа првог система је јако померена улево. Напротив, BaCO_3 ($L = 8 \cdot 10^{-10}$) је више растворан, него BaSO_4 ($L = 1 \cdot 10^{-10}$), па према томе је равнотежа другог система померена удесно.⁶

Доста су обични и они случајеви, код којих се у датом систему једновремено стварају и слабо дисосоване и тешко растворљиве материје. Ако се то дешава у једном истом смеру реакције, то се равнотежа последње помера у још већем степену, него да делује само један фактор. Али се чешће опажа стварање слабо дисосоване материје у једном правцу реакције, а тешко растворљиве — у обратном.

Равнотежа сличних система се помера на страну оне материје, при чијем се стварању неки јон везује потпуно. Пошто ово зависи и од растворљивости тешко растворљивог електролита и од степена дисоцијације слабо дисосоване материје, која се ствара, може да преовлада било једно, било друго. Тако, на пример, у системима



и

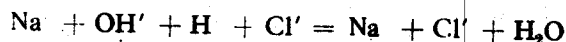


слабо дисосована материја је једна иста — сумпорводоник. Међутим, равнотежа у првом систему практично се потпуно помера удесно, у другом — улево. Ово се објашњава тиме, што су у сумпорводонику јони S^{2-} везани јаче, него у феро-сулфиду, док је сулфид бакра много пута мање растворљив од FeS и јони S^{2-} везани су у њему још јаче него у H_2S .

Стварањем слабо дисосованих једињења условљени су многи случајеви растварања у киселинама оних материја које су практично нерастворљиве у води. Као пример може да послужи горе наведена реакција растварања FeS , заснована на стварању слабо дисосованог сумпорводоника.^{7,8}

Једна од најмање дисосованих материја, која се може створити при јонским реакцијама, јесте вода. Стога су нарочито чести случајеви померања равнотеже јонских реакција услед стварања недисосованих молекула воде. Осим узајмног дејства база и киселина (*реакција неутрализације*) ово се односи и на реакције база с анхидридима киселина и на реакције између оксида метала и киселина.

Ако претставимо реакцију неутрализације у јонском облику добићемо на пример:



или, изостављајући из једначине јоне, које се не мењају у процесу реакције:



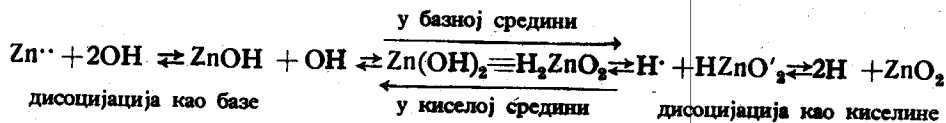
последњи израз претставља општу једначину реакције неутрализације и показује, да у свим случајевима када се јони H' сретну са јонима OH' они се једине у скоро недисосоване молекуле воде. При томе исчезавају како „кисела“ својства јона H' (киселине), тако и „алкална“ — јона OH' (базе), а добијени раствор прима „неутрални“ карактер, својствен води, зато што концентрације јона H и OH постају једнаке. Отуда долази и сам назив „реакција неутрализације“; која у суштини претставља специјалан случај реакције међусобне измене.“

У претходном параграфу показано је, да процес дисоцијације воде на јоне тече уз знатну апсорпцију топлоте. Према томе, обратно при стварању недисосованих молекула воде из јона H и OH ова количина топлоте мора да се ослободи.

Тачна испитивања су показала, да количина топлоте, која се ствара при неутрализацији јаким база с јаким киселинама, у свим случајевима је практично иста и једнака топлоти стварања воде из њених јона тј, 13,7 ккал мол. Ова независност од природе базе и киселине потпуно је појмљива, јер јаки електролити у доста разблаженим растворима готово су сасвим дисосовани и због тога општи топлотни ефекат реакције потиче једино од стварања недисосованих молекула воде.¹⁰

Досада смо расматрали јонске реакције између еквивалентних количина материје које реагују. Повећање концентрације једне од њих мења положај равнотеже у систему. Ова околност је необично важна практично, јер принос добивеног производа може да се знатно повећа повећањем концентрације једне од полазних материја. Уопште, у техници се по могућству избегавају реверсивни процеси, и увек се иде за тим, да се равнотежа помери на погоднију страну. Као што је већ раније показано (IV § 3), путоказ по овом питању даје закон о дејству маса и принцип померања равнотежа.

У многим случајевима претежну улогу за правац процеса игра реакција средине. Најједноставнији пример је дисоцијација неког амфотерног електролита. Тако, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ може да се јонизује и као база и као киселина. Према томе, за ово једињење једновремено ће постојати следеће равнотеже:



Као што показује стрелица, у базној средини равнотежа је померена на страну дисоцијације по киселом типу, јер се стварају јони H који се везују

с хидроксилним јонима средине у слабо дисосоване молекуле воде. Обратно у киселој средини се на сличан начин везује OH' — јон у молекули воде и зато ће равнотежа бити померена на страну дисоцијације по типу базе. Због тога, што се равнотежа може да помера у оба правца, могу амфотерни хидроксида слично $\text{Zn}(\text{OH})_2$ да се растварају и у киселинама и у базама.^{11,12}

Допуне

1) Једна од особина јона и молекула, која може непосредно да се посматра, јесте њихова боја. Већина јона је безбојна, за оне пак који су обојени, њихова боја често служи као веома важан знак распознавања. На пример, код свих разблажених раствора, који садрже дивалентни јон бабра јавља се њему својствена плава боја, док у концентрованим растворима, услед утицаја анјона, боја соли бабра може бити и другојачија.

Легу илустрацију тога дају $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Прва материја је плаве боје независно од разблажења раствора. Друга је — у концентрованом раствору зелена, али уколико је разблажење веће, утолико зелена боја прелази у хидратисаним бакровим јонима својствену плаву, а у довољно разблаженим растворима боја обеју материја постаје практично једнака.

2) Величина производа растворљивости не зависи од релативних концентрација јона, али се мења са променом температуре, као што се види, на пример, из података за AgCl :

Температура ($^{\circ}\text{C}$) ..	5	10	25	50	100
$L \times 10^{10}$	0,21	0,37	1,56	13,2	21,5

Наведене у литератури вредности L , по правилу, су дате за собну температуру и за засићене растворе одговарајућих електролита у чистој води. Са повећањем целокупне јонске силе раствора настаје и повећање вредности L (на пример, за BaSO_4 од $1 \cdot 10^{-10}$ на $2 \cdot 10^{-9}$ ако је $\mu = 0,25$). За приближна израчунавања обично се не узимају у обзир температурне и концентрационе промене.

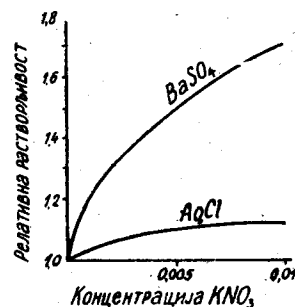
3) Помоћу појма о производу растворљивости може се лако оријентисати у извесним питањима у вези са понашањем тешко растворљивих електролита при разним условима. Ако, на пример, засићеном раствору тешко растворљивог CH_3COOAg ($L = 4 \cdot 10^{-8}$) додамо мало засићеног раствора лако растворљиве соли са заједничким јоном (AgNO_3 или CH_3COONa), то се његова концентрација нагло повећава. Због константне величине L ово одмах изазива стварање талога CH_3COOAg . Другим речима, додавање мале количине соли заједничког јона изазива битно смањење растворљивости тешко растворног електролита.

4) Додавање соли, које немају заједничких јонана са тешко растворним електролитом нешто повећава његову растворљивост (сл. 120). Овај резултат се може протумачити са гледишта теорије активности (§ 5 доп. 17) уносећи у израз L одговарајуће активности (K — катјон, A — анјон):

$$L = a_K \cdot a_A = [K] \cdot f_K \cdot [A] \cdot f_A \quad \text{или} \quad [K][A] = \frac{L}{f_K \cdot f_A}$$

Како је узети електролит тешко растворан, вредности f_A и f_K у његовом засићеном раствору се много не разликују од јединице. Додатком неке стране соли настаје повећање јонске силе раствора, што је праћено смањењем коефицијента активности (сл. 118) и, као последица, повећањем производа $[K][A]$, тј. растворљивости талога. Са гледишта класичне теорије електролитичке дисоцијације дата појава се може квалитативно протумачити као резултат реакције измене између тешко растворне и оне нове додате соли.

5) Знајући вредност производа растворљивости какве соли, можемо извести нека практично важна израчунавања. Нека је, на пример, потребно да се потпуно таложе из раствора јони Cl' . Ако се дода тачно она количина AgNO_3 , која је потребна према једначини реакције, то ће концентрација Cl' јона у раствору, после таложења бити једнака:



Сл. 120. Утицај неутралне соли на растворљивост

$[Cl^-] = [Ag^+] = \sqrt{L} = 10^{-5} = 0,00001$ гр-јон/л. Додајмо сад, при таложењу мали вишак $AgNO_3$ тако, да раствор у односу на њ постане 0,001 N. Тада је

$$[Cl^-] = \frac{L}{[Ag^+]} = \frac{10^{-10}}{10^{-3}} = 10^{-7} = 0,0000001 \text{ гр-јон/л}$$

На тај начин већ додаток врло малог вишка $AgNO_3$ (око 0,2 гр на литар) стоструко снижава концентрацију јона хлора. Отуда је јасно да, ако се жели извести што потпуније таложење неког јона, треба употребити мали вишак једињења којим се таложи.

6) Из вредности за L наведених у главном тексту следује да је $[Ca^{2+}] = 5 \cdot 10^{-9}/[CO_3^{2-}]$ и $[Ca^{2+}] = 6 \cdot 10^{-5}/[SO_4^{2-}]$. Пошто у раствору, који се истовремено налази изнад оба талоба, може да постоји само једна равнотежна концентрација јона Ca^{2+} , имамо $5 \cdot 10^{-9}/[CO_3^{2-}] = 6 \cdot 10^{-5}/[SO_4^{2-}]$, одакле је $[CO_3^{2-}]/[SO_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-9}/6 \cdot 10^{-5} = 8,3 \cdot 10^{-5}$. Очигледно је, да ако су материје које реагују еквивалентне, онда се количине одговарајућих талоба налазе у обратном односу: $CaCO_3$ (талог)/ $CaSO_4$ (талог) = $1/8,3 \cdot 10^{-5} = 1,2 \cdot 10^4$. На тај начин, на сваких 12000 молекула $CaCO_3$ у талобу се налази само један молекул $CaSO_4$, тј. може да се сматра да је равнотежа овог система практично померена потпуно у лево.

За други систем наведен у главном тексту, карактеристично је нешто друкчије стање. Ако се он посматра на потпуно сличан начин, имамо: $[SO_4^{2-}]/[CO_3^{2-}] = 1 \cdot 10^{-10}/8 \cdot 10^{-9} = 1,25 \cdot 10^{-2}$, откуд је $BaSO_4$ (талог)/ $BaCO_3$ (талог) = $1/1,25 \cdot 10^{-2} = 80$, тј. на сваких 80 молекула $BaSO_4$ у талобу се налази један молекул $BaCO_3$. Према томе, овде је равнотежа померена у десно, али ни издалека у таквом степену као у претходном случају.

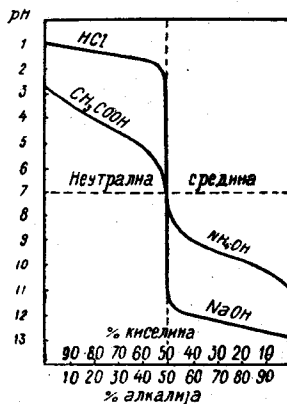
7) Лепу илустрацију у главном тексту изложеног даје следеће приближно израчунавање. За дисоцијацију H_2S имамо да је $K_1 = [H^+][HS^-]/[H_2S] = 9 \cdot 10^{-8}$ и $K_2 = [H^+][S^{2-}]/[HS^-] = 4 \cdot 10^{-13}$. Пошто је K_1 неупоредиво веће од K_2 , то се може без велике грешке узети, да се сви водоникови јони у раствору H_2S стварају на рачун само првог степена дисоцијације. Онда је $[H^+] = [HS^-]$, и ако га уврстимо у израз за K_2 , добије се: $[S^{2-}] = 4 \cdot 10^{-13}$.

С друге стране, у засићеним растворима сулфида ES имамо $[E^{2+}][S^{2-}] = L$, тј. $[S^{2-}] = \sqrt{L}$. Вредности производа растворљивости FeS и CuS једнаке су $1 \cdot 10^{-19}$, односно $4 \cdot 10^{-38}$. Према томе концентрација слободних S^{2-} јона у овим случајевима биће:

$$\begin{array}{ccc} FeS & H_2S & CuS \\ 3 \cdot 10^{-10} & \gg 4 \cdot 10^{-13} & \gg 2 \cdot 10^{-19} \end{array}$$

Наведено упоређење показује да се јони S^{2-} најпотпуније везују са јонима Cu^{2+} , мање — са јонима H^+ , и још мање — са јонима Fe^{2+} .

8) Растварање неке соли слабе киселине у концентрованим киселинама треба да иде утолико брже, уколико се већа концентрација јона H^+ ствара у раствору ове киселине, тј. уколико је ова концентрована. По правилу, ово се стварно и дешава. Међутим, понекад се налази и на привидне изузетке. На пример, растварање $CaCO_3$ у релативно слабој сирћетној киселини иде много брже него у много концентрованој сумпорној киселини. Успоравање растварања у овом случају (као и у другим сличним њему) је условљено стварањем тешко растворног $CaSO_4$ на површини $CaCO_3$, који отежава даљу реакцију $CaCO_3$ са сумпорном киселином.

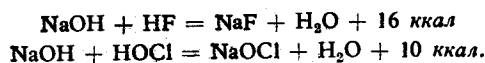


Сл. 121. Промена pH при неутрализацији

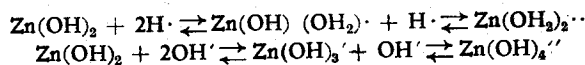
9) На слици 121 графички је приказан карактер промене реакције средине код различитих случајева неутрализације (у 0,1 N растворима). Ако су и киселина и база јаки електролити (HCl и $NaOH$), то је пролаз кроз еквивалентни однос између њих праћен врло наглим скоком pH, тј. јаком променом реакције средине. Напротив, при узајамном дејству слабих киселина и база (CH_3COOH и NH_4OH) овај скок скоро и не постоји. У мешовитом случају, крива неутрализације постаје несиметрична. Различитост карактера кривих неутрализација у појединим случајевима има велики значај у квантитативној хемиској анализи.

10) Топлотни ефекат реакције неутрализације не мора остати константним, ако су база или киселина слаби електролити, који се у раствору састоје претежно не од јона, већ од молекула. При њиховој јонизацији топлота може, уопште говорећи или да се ослободи или да се апсорбује. У

вези с тим мора очигледно такође топлота неутрализације или да се повећа или да се смањи. Нарочито су изразити случајеви са флуороводоничном и хипохлорастом киселином:



11) Процес растварања амфотерног хидроксида у киселинама и базама може да се опише такође на основу присаједињавања јона водоника или хидроксила по схеми, на пример:

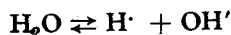


Слична метода приказивања, која је у већини случајева тачнија по суштини, трпи од извесне произвољности у одређивању броја молекула воде или хидроксилног јона везаних за дати централни елемент. Ако се узме да су сви јони хидратисани, онда је она по резултатима еквивалентна оној изложеној у главном тексту. На пример, $\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, тј. састав оба крајња производа разликује се само за два молекула воде. Пошто су оба јона хидратисана са неким непознатим бројем ових молекула, ова разлика се и не одражава на њиховом саставу.

12) Концентрација водоникових јона, при којој је амфотерно једињење у истој мери дисосовано у оба правца, зове се његовом изоелектричном тачком. Ова за $\text{Zn}(\text{OH})_2$ лежи код око $\text{pH} = 11$. Ако је амфотерно једињење тешко растворно, онда изоелектричној тачки одговара такође и минимум растворљивости.

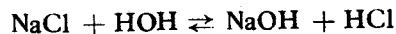
§ 7. Хидролиза. Растварање различитих материја у води је често праћено хемиском реакцијом двогубе измене. Процеси сличне врсте зову се заједничким именом *хидролиза*.

Уопште, хидролизом се назива двогуба измена између неке материје и воде. При томе долази до померања равнотеже дисоцијације воде:



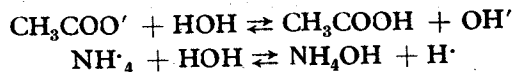
због везивање једног од њених јона (или оба) јонима растворене материје са стварањем слабо дисосованог или тешко растворног производа. Пошто се практично најчешће има посла с хидролизом соли, случајеви које ћемо расматрати односе се баш на њих.

При растварању соли, настале из јаке базе и јаке киселине (на пример NaCl), равнотежа дисоцијације воде неће се битно нимало померити, јер јони такве соли не могу градити с јонима H^+ и OH^- слабо дисосоване продукте. Зато у систему

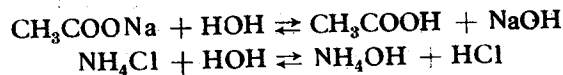


као једино слабо дисосовано једињење остаје само вода. Према томе равнотежа реакције је скоро потпуно померена улево, тј. практично нема хидролизе NaCl и у раствору нема приметног вишка ни H^+ , ни OH^- јона.

Друкчије изгледа растварање соли једне јаке базе и слабе киселине (на пример CH_3COONa) или обратно (на пример NH_4Cl). У првом случају делимично ће се везивати јон H^+ , у другом — јон OH^- по схемама:

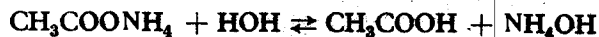


Пошто су и CH_3COOH и NH_4OH дисосовани знатно више од воде, обе ове равнотеже су јако померене улево. Зато се ове соли и хидролизују само у незнатној мери по једначинама:



Ипак први раствор садржи изврстан вишак јона OH' , а други — јона H' .²

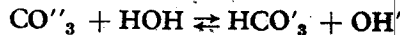
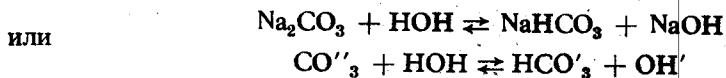
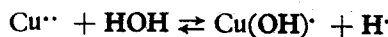
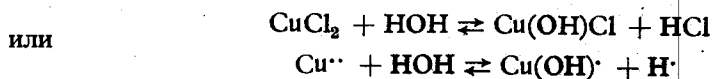
Очигледно је, да ако су обе материје — и база и киселина — које граде со, слабо дисосоване, равнотежа хидролизе, на пример



мора бити померена више удесно. Другим речима, хидролиза соли слабе базе и слабе киселине, уопште говорећи, биће већа, него у оном случају, када је слабо дисосована само једна од полазних материја.

Реакција раствора сличних соли зависи од релативне јачине киселине и базе. У специјалном случају, када су обе једнаке, реакција може бити неутрална, што бива, на пример, при хидролизе $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. На тај начин, неутрална реакција раствора сама по себи још не доказује отсуство хидролизе соли.

У пракси се најчешће има посла с хидролизом соли, које у свом саставу садрже поливалентан јон слабе компоненте (базе или киселине) и једновалентне јоне јаке компоненте. Услед хидролизе оваквих једињења — на пример CuCl_2 и Na_2CO_3 — постају, по правилу, одговарајуће базне или киселе соли:

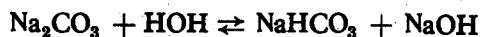


Даље — до стварања слободне слабе базе или киселине — хидролиза ових соли обично не иде због нагомилавања јона H' , односно OH' у раствору. Изузетак претстављају само они случајеви, где су базне или киселе особине поливалентне компоненте изражене необично слабо. У сличним случајевима хидролиза често иде практично до краја.^{3,4}

Из изложеног изилази, да *степен хидролизе* (тј. обично у процентима изражени однос броја хидролизоване молекула према укупном броју растворених) зависи у првом реду од хемиске природе јона соли. У већини случајева, степен хидролизе није велики. Тако, у 0,1 N растворима CH_3COONa и NH_4Cl он износи на 25° свега око 0,01%, тј. хидролизован је по један молекул на сваких десет хиљада. Ако су слабе и база и киселина, степен хидролизе се приметно повећава — за $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ он под тим условима износи већ око 0,5%. Исто тако се степен хидролизе знатно повећава код врло слабих киселина или база, до стижући, на пример, код 0,1 N раствора NaCN око 1,3%. Најзад, хидролиза соли, насталих од врло слабе базе и врло слабе киселине, често практично иде до краја.^{5,6}

Због реверсивности хидролизе равнотежа овога процеса зависи од свих оних фактора, који утичу на равнотежу реакције јонске измене. Тако, на пример, она се јако помера на страну разлагања соли, ако су њени продукти (најчешће у облику базних соли) тешко растворљиви. Ако се систему дода вишак једне од материја, које при реакцији постају (обично — киселине или базе), могуће је, сагласно закону о дејству маса, померити равнотежу у супротном правцу. Напротив, додавање вишка воде, тј. разбла-

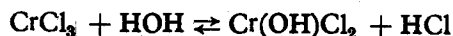
живање раствора, опет у сагласности са законом о дејству маса, води томе, да хидролиза буде потпуна. На пример, на 25° за реакцију



степен хидролизе (h), зависно од разблажења износи:

c (мол/л)	0,2	0,1	0,05	0,01	0,005	0,001
h (%)	1,7	2,9	4,5	11,3	16	34

Као што смо раније напоменули (§ 5) степен дисоцијације воде при повишењу температуре јако се повећава, док се код огромне већине других електролита она само незнатно мења. Према томе, при загревању раствора концентрација јона H^+ и OH^- у њему јако се повећава, што повећава и вероватноћу стварања слабо дисосованих молекула слабе киселине или базе. Зато се при загревању раствора степен хидролизе јако повећава. На пример, ако је $c = 0,01$ мол/л за реакцију



степен хидролизе, зависно од температуре, износи:

Температура ($^\circ\text{C}$)	0	25	50	75	100
h (%)	4,6	9,4	17	28	40

Из изложеног произилазе општа правила, која се тичу хидролитичне равнотеже. Жели ли се ова померити на страну што је могуће већег *разлагања соли*, то је потребно радити са *разблаженим* растворима и на *високој* температури. Ако се, напротив, жели да хидролиза буде што *мања*, то треба радити с *јаким* растворима и на *хладно*. У последњем случају је врло корисно такође и додавање раствору вишка једнога од производа, који постају при хидролизацији (киселине или базе). Овим правилима често се руководио у хемиској пракси.^{7,8}

Допуне

1) Узимајући у обзир осим воденог и друге могуће системе, хидролизу треба сматрати као специјалан случај *солволизе*, тј. уопште двогубе измене између растворене материје и растварача.

2) Концентрација водоничних јона у раствору, која одговара хидролизацији соли с једновалентним катјоном и једновалентним анионом, може се израчунати овим приближним формулама:

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} \text{јака база} \\ \text{слаба киселина} \end{array} & \begin{array}{c} \text{слаба база} \\ \text{јака киселина} \end{array} & \begin{array}{c} \text{слаба база} \\ \text{слаба киселина} \end{array} \\
 [\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{B}} \cdot K_{\text{HX}} / C} & [\text{H}^+] = \sqrt{C \cdot K_{\text{B}} / K_{\text{MOH}}} & [\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{B}} \cdot K_{\text{HX}} / K_{\text{MOH}}}
 \end{array}$$

где је K_{B} — јонски производ воде, C — нормална концентрација соли, K_{HX} — константа дисоцијације слабе киселине и K_{MOH} — слабе базе.

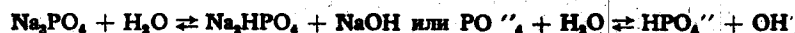
3) Доле су изнети (са становишта реакције раствора и карактера производа који се добијају) поједини могући случајеви хидролизе соли. При овом излагању као основа узете су, с једне стране, јачине одговарајућих киселина и база, а с друге — тип соли по валентности катјона и анијона.

1. *Јака база, слаба киселина.* Реакција раствора — *алкална*. Зависно од валентности катјона и анијона могу да се десе следећи случајеви:

а) И катјон и анијон су једновалентни. Као производи хидролизе појављују се слободна киселина и слободна база. Пример:



б) Катјон једновалентан, анјон поливалентан. Ово је најтипичнији случај. Услед хидролизе постају киселе соли и слободна алкалија. Пример:



У већој количини воде хидролиза иде делимично даље:



До стварања слободне слабе киселине она ипак не доводи због нагомиланања слободних алкалија (јона OH') у раствору.

в) Катјон поливалентан, анјон једновалентан. Релативно редак случај. Услед хидролизе постају базна со и слободна киселина. Ипак је реакција раствора базна, јер се у њему налази више јона OH' из базне соли (постале због јаке базе) него јона H' из слабе киселине. Пример:



г) И катјон и анјон поливалентни. Тај случај се у пракси не среће, јер су једињења, која би у овом случају настала, нерастворна у води.

II. Слаба база, јака киселина. Реакција раствора — кисела.

а) И катјон и анјон једновалентни. Услед хидролизе постају слободна база и слободна киселина. Пример:



б) Катјон поливалентан, анјон једновалентан — најтипичнији случај. Услед хидролизе постају базне соли и слободна киселина. Пример:

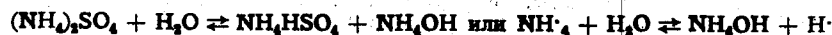


при већој количини воде хидролиза иде делимично даље



До стварања слободне базе ипак не долази услед нагомиланања јаке киселине (јона H') у раствору.

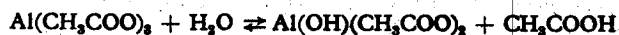
в) Катјон једновалентан, анјон поливалентан. Врло редак случај. Услед хидролизе постају кисела со и слободна база. При томе раствор садржи више јона H' из киселе соли (постале од јаке киселине), него јона OH' из слабе базе. Пример:



г) И катјон и анјон поливалентни. Услед хидролизе постају базна со и слободна киселина. Пример:



III. Слаба база, слаба киселина. У овом случају реакција раствора зависи од релативне јачине базе и киселине. Карактер производа посталих при хидролизис, осим од валентности катјона и анјона, зависи такође и од јачине киселине и базе. На пример, алуминијумова со слабе сирћетне киселине при хидролизис гради базне соли по 'схемама:



а алуминијумова се још слабије сумпороводничке киселине хидролизује се до слободне базе и киселине:



IV. Јака база, јака киселина. Реакција раствора оваквих соли на лакмус је — не-у т р а л н а, пошто се њихова хидролиза практично не дешава. Овамо спадају такве соли као што су KCl , $NaCl$, $NaNO_3$, Na_2SO_4 , $BaCl_2$ итд.

4) Пошто је стварање недисосованих молекула киселине или базе могуће у раствору ма какве соли, треба очекивати, да се хидролиза (ма и у минималном степену) дешава и код KCl , $NaNO_3$ итд. Притом потпуно једнака концентрација H^+ и OH^- могућа је само при потпуној једнакости јачина одговарајућих база и киселина.

Лепу илустрацију горе изложеног даје слика 122, на којој је приказан један део резултата добивених при пажљивом проучавању разблажених раствора неких соли. Као што се на слици види, CH_3COONH_4 скоро одговара услову једнакости јачине базе и киселине, док KCl даје раствору врло слабу киселу реакцију.

5) За соли с једновалентним катионом и једиовалентним анионом степен хидролизе (γ %) при малим његовим величинама може се израчунати по следећим приближним формулама:

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} \text{јака база} \\ \text{слаба киселина} \end{array} & \begin{array}{c} \text{слаба база} \\ \text{јака киселина} \end{array} & \begin{array}{c} \text{слаба база} \\ \text{слаба киселина} \end{array} \\
 h = 100 \sqrt{K_B / C \cdot K_{HX}} & h = 100 \sqrt{K_B / C \cdot K_{MOH}} & h = 100 \sqrt{K_B / K_{HX} \cdot K_{MOH}}
 \end{array}$$

где је K_B — јонски производ воде, C — нормална концентрација соли, K_{HX} — константа дисоцијације слабе киселине и K_{MOH} — слабе базе.

6) Као и на дисоцијацију слабих електролита, тако се и на хидролизу може применити закон о дејству маса. Зато хидролитична равнотежа није окарактерисана само степеном, него и *константом хидролизе* (K_x). При израчунавању ове за разблажене растворе концентрација воде се обично сматра константном величином и уноси се непосредно у бројну вредност константе (K_x). На пример, за доле наведене реакције хидролизе по схеми $E^- + H_2O \rightleftharpoons EO^- + H^+$ добивене су следеће вредности константа:

$$\frac{[SnOH^-][H^+]}{[Sn^{2+}]} = 2 \cdot 10^{-8} \qquad \frac{[ZnOH^-][H^+]}{[Zn^{2+}]} = 3 \cdot 10^{-11}$$

Константе хидролизе одређене су засада само у врло малом броју случајева.

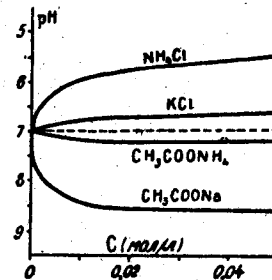
7) Поред чисто хемиских примена, хидролиза има великог значаја за многе процесе, које се одигравају у живим организмима. На пример, биолошка улога неких соли, које улазе у састав крви ($NaHCO_3$ и Na_2HPO_4), састоји се углавном у томе, да одржавају константну концентрацију водоничних јона (тј. одређену средину реакције). Ово се постиже на рачун померања равнотеже хидролизе по схемама:



Ако би се у крви било којим путем појавио вишак јона H^+ , ови би се везали за хидроксилне јоне и наведена равнотежа би се померила удесно, а при вишку јона OH^- — улево. Захваљујући овоме, реакција крви здравог човека само незнатно мења своју просечну вредност $pH = 7,4$, што је од битне важности за нормалну делатност организма.

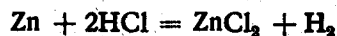
8) Биолошки значај концентрације водоничних јона обухвата и биљне организме: свакој врсти сувоzemних биљака потребна је за њихов успешни развој одређена концентрација водоничних јона у земљишту. На пример, кромпир најбоље напредује на слабо киселим земљама ($pH = 5$), луцерка на слабо алкалним ($pH = 8$), а пшеница на неутралним ($pH = 7$). У том погледу много су ограниченије морске биљке, пошто се концентрација водоничних јона у води океана одржава (на рачун хидролизе карбоната) на приближно константној вредности $pH = 7,9-8,4$.

§ 8. Хемија и електрична струја. Од реакција јонских измена, о којима је било говора у претходним параграфима, принципијелно се разликују *реакције истискивања*. Ако се при међусобној измени добијају разне комбинације већ постојећих јона, то при истискивању један од њих прелази у неутрални атом, при чему се истовремено ствара нови јон. Према томе, реакција истискивања везана је с прелазом електрона.



Сл. 122. Вредности pH у разблаженим растворима соли

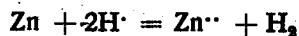
Од најпростијих процеса овог типа најчешћи су случајеви дејства између метала и киселина. Као пример може да послужи реакција која обично служи за добијање водоника:



Пошто су HCl и ZnCl_2 јаки електролити, а молекула H_2 се не распада на јоне, дата једначина у јонском облику изгледа:



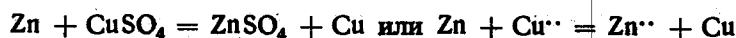
или, скративши у њој саставне делове, који нису претрпели промену:



На тај начин, неутрални атоми цинка прелазе у јоне, а јони водоника у неутралне атоме (који се затим једине у молекуле). Очигледно је, да се процес своди на *прелаз електрона* од цинка на јоне водоника.

Последња једначина показује, да реакција непосредно зависи од природе метала и концентрације водоничних јона. Док од концентрације јона H зависи брзина посматране реакције, од другог фактора — хемиске природе метала — зависи сама могућност, да се она деси. Уствари, прелаз електрона на јоне водоника може настати само у том случају ако метал те електроне доста лако одаје. Стога, при реакцији с киселинама сви метали не истискују водоник, него само они, који су довољно хемиски активни. На пример, цинк и гвожђе истискују водоник из киселина, док га бакар и сребро — не истискују.

Још прегледније, него по дејству с киселинама, активност метала (тј. лакоћа одвајања њихових електрона) може се упоредити посматрајући реакције истискивања једних метала другим из раствора њихових соли. Хемиски процес при томе састоји се такође у предаји електрона једног елемента другом, што се види из следећих једначина:



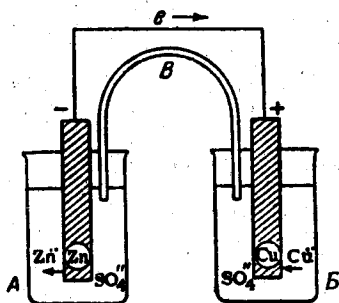
На тај начин, суштина реакције истискивања једног метала другим састоји се у предаји електрона од атома првог метала јону другог. У датом низу метала — Zn , Fe , Cu , Ag — сваки онај, који стоји испред истискује онај иза себе из његових соли, док обратно нема истискивања. Ово показује, да чврстина везе електрона у атомима расте од Zn ка Ag .¹

Процес узајамног дејства цинка с бакром по схеми $\text{Zn} + \text{Cu}^{\cdot\cdot} = \text{Zn}^{\cdot\cdot} + \text{Cu}$ може се раставити на два стадијума:



Очигледно је да, ако би се остварила предаја не непосредно, него металним проводником, то би кроз овај потекло од цинка ка бакру мноштво електрона, тј. *електрична струја*.

На слици 123 показана је схема галванског елемента, тј. уређаја, који омогућава ову предају електрона кроз проводник. Чаца A и цев B , која спаја

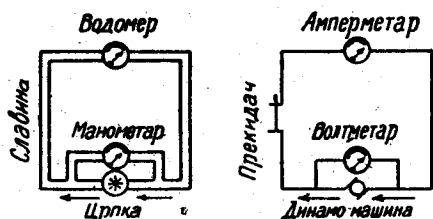


Сл. 123. Схема галванског елемента.

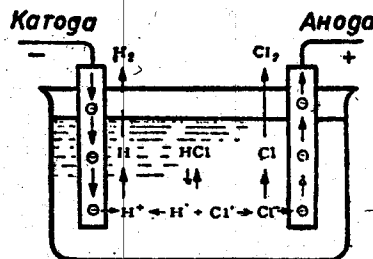
се за ту сврху примењују динамо-машине, које се могу замислити као шмркови за претакање електрона из једног дела мреже у други.

Струја електрона која се назива електричном струјом има уопште велику аналогију с током воде, као што се види из датих упоредних схема воденог и електричног система (сл. 124). Слично шмрку, динамомашина претаче електроне из једног дела система у друга. Напон струје (аналогно притиску воде) мери се волтметром, количина протеклог електрицитета (аналогно количини протекле воде) — амперметром, улогу славине воденог система игра прекидач.⁹

Ако се у мрежу електричне струје укључи суд са раствором неког електролита, например HCl , то настаје појава, која се назива *електролизом* (сл. 125). Услед напона извора струје електрони ће са једног пола (анодe) одлазити, а на други (катоdу) долазити. Због тога се на аноди ствара мањак електрона, на катоди — вишак. Јони Cl' , који се налазе у раствору,



Сл. 124. Аналогија воденог и електричног система



Сл. 125. Схема електролизе

одбијаће се од негативног пола, а привлачиће их позитиван пол: с јонима H^+ биће обратно. На тај начин, први ће се кретати ка аноди, а други ка катоди. У вези с тим, негативни јони се обично називају *анјонима* (који се крећу ка аноди), а позитивни — *катјонима* (који се крећу ка катоди).

Пошто извор струје одводи електроне са аноде, то се од јона Cl који су придобили њој, одузима од сваког по један електрон и они се претварају у неутралне атоме. Два таква атома се једине у молекул који се издваја у виду гасовитог хлора. Истовремено катода (која садржи вишак електрона) даје електроне H^+ јонима који су приспели и преводи њих у неутралне атоме водоника. Два таква атома стварају молекул и гасовити водоник излази из суда.

На тај начин, ако се пропусти електрична струја кроз раствор електролита, на половима ће се десити следеће појаве:

а) на *аноде* — претварање анјона у неутралне атоме (или атомске групе) **п р е д а в а њ е м** електрона полу:

б) на *катоде* — претварање катјона у неутралне атоме (или групе атома) **о д у з и м а њ е м** електрона од пола.

И једно и друго престаће само онда, када се истроши сав електролит. Из изложеног следује да се суштина процеса електролизе састоји у *остварењу хемиске реакција на рачун електричне струје*.

Ако донекле изменимо предњи пример, узимајући уместо HCl , на пример CuCl_2 , то процес на аноди остаје исти, док се на катоди неће издвајати водоник, него метални бакар. Одабирајући услове (јачина струје, састав раствора итд.) може се постићи таложење бакра у облику равномерног чвр-

стог слоја. Савремена техника много искоришћује методу електролитичког превлачења једног метала са другим (за никловање, позлаћивање итд.).

Нешто друкчије тече процес, ако електролизу CuCl_2 вршимо са бакарном анодом. Пошто атоми Cu губе електроне лакше него јони Cl' , то ће се у овом случају место издвајања хлора десити прелаз јона $\text{Cu} \cdot \cdot$ с аноде у раствор. Електролиза се своди, према томе, на пренос бакра са аноде у раствор. Ово има велики технички значај, јер омогућује да се помоћу електролизе врши пречишћавање метала.

Зависно од хемиске активности елемента прелаз његов из атомског у јонско стање, као што је већ раније било показано, настаје са различитом лакоћом. Према томе и обратно — за прелаз различитих јона у неутралне атоме, потребни напони електричне струје треба да буду различити. Стварно, што више лево стоји метал у напонском реду, тим га је теже издвојити из раствора при електролизи.

На разлици напона, који су потребни за таложење појединих метала, оснивају се неке важне методе њиховог одвајања. Ако, на пример, имамо раствор смеше соли Zn и Cu , то регулишући на одговарајући начин напон, можемо постићи да се сав бакар издвоји на електроди, а цинк да остане у раствору.¹⁰⁻¹²

Пошто пражњење јона саме воде на електродама бива лакше, него јона многих електролита, то ће се при електролизи, на пример Na_2SO_4 , на катоди издвајати водоник (на рачун јона $\text{H} \cdot$ из воде), на аноди — кисеоник (по схеми: $2\text{OH}^- - 2e^- = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$). Резултат овога је, да је катодни простор обогаћен јонима Na^+ и OH' , а анодни — јонима SO_4'' и $\text{H} \cdot$, тј. у првом од њих се нагомилава слободна база, у другом — киселина.¹³

Дакле, за прелаз појединих јона у неутралне атоме потребан је различит напон струје, чија величина зависи од хемиске природе елемента. Много су једноставнији односи количина електрицитета које се потроше при електролизи. Сваки једновалентни јон, независно од своје хемиске природе, привлачи или одаје при томе један електрон, двовалентни — два итд. Према томе, за пражњење и издвајање у елементарно стање једног грам-јона било ког једновалентног елемента мора се потрошити једнака количина електрицитета, за грам-јон двовалентног — двапут већи итд. Однос постаје још општији, ако се пређе на еквивалентне тежине, јер у том случају отпадају и разлике везане за валентност јона. За све електролите важи закон електролизе (Фарадеј, 1834 год.): *једнаке количине електрицитета издвајају еквивалентне тежинске количине елемената*. Притом, 96500 кулона (26,8 ампер-часова), издвајају један грам-еквивалент било ког елемента. Овај закон даје могућност да се врше различита израчунавања везана за електролизу.^{14,15}

Пример. Нека се кроз растворе AgNO_3 , CuSO_4 и AuCl_3 везане по напону у колу једносмислене струје пусти да протиче 10 минута струја од 5 ампера. Треба одредити, колико ће се за то време на катодама издвојити сребра, бакра и злата. Пошто јачина струје од једног ампера одговара пролазу једног кулона у секунди, то ће за целокупно време огледа кроз растворе проћи $5 \cdot 60 \cdot 10 = 3000$ кулона. Према томе, издвојиће се:

$$\frac{107,9 \cdot 3000}{1 \cdot 96500} = 3,36 \text{ гр Ag} \quad \frac{63,6 \cdot 3000}{2 \cdot 96500} = 0,99 \text{ гр Cu} \quad \frac{197,2 \cdot 3000}{3 \cdot 96500} = 2,04 \text{ гр Au}$$

После објашњења електролизе постаје разумљив процес *електроифороводљивости* раствора. Ако се поново вратимо на слику 125, то се лако види, да струја (тј. ток електрона) уопште не пролази кроз течност. Пошто је ипак

број електрона, добијен на аноди, једнак броју електрона, које за то време да катода, то у сполној мрежи струја иде тако, како би ишла, кад би електрони непосредно пролазили кроз течност. Због тога се и говори о „електропроводљивости“ раствора.

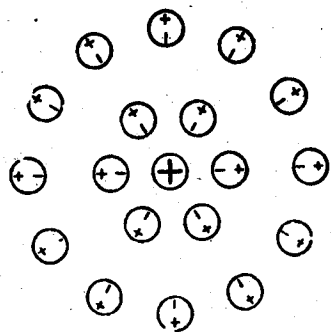
Појмљиво је, да раствори, који не садрже јоне, тј раствори неелектролита, уопште не могу да проводе струју. Електропроводљивост раствора електролита пре свега зависи од концентрације јона: што је она већа, тим је већа и електропроводљивост.

Други фактор који на њу утиче, јесте набој јона. Јасно је, да при једној истој њиховој концентрацији већа количина електрицитета може пре бити пренешена, на пример, двојвалентним јоном, него једновалентним, јер сваки од њих даје (или прима) одједном два електрона. Да бисмо отстранили утицај валентности јона при упоредном проучавању електропроводљивости узимају се раствори нормалне концентрације. У том случају већи набој јона компензује се његовом мањом количином.

Најзад, трећи важан фактор јесте покретљивост јона, која је окарактерисана брзином, којом се они крећу у раствору. Што се јони брже крећу, те се они у јединици времена више празне и на аноди и на катоди и због тога биће већа електропроводљивост раствора. Стварне брзине кретања појединих јона не разликују се много једна од друге и са обичним напо-

нима струје врло су мале (неколико *см* на час). Знатно покретљивији од осталих јесу јони OH' (приближно $2^{1/2}$ пута), а нарочито јони H' (приближно 5 пута). Стога раствори јаких база и киселина при истој нормалној концентрацији проводе струју боље, него раствори соли. При повишењу температуре покретљивост јона расте, а у вези с тим повећава се обично и електропроводљивост раствора.¹⁶

Врло мале апсолутне брзине јона проузроковане су углавном њиховом хидратацијом. Около јона распоређени молекули воде окрећу к њему супротно наелектрисану страну свога дипола (сл. 126) Слободном крају

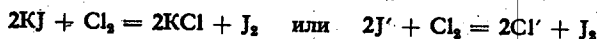


Сл. 126. Схема хидратације јона

ових буде привучен други слој молекула и тако даље, докле год сила привлачења к јону не буде мања од енергије молекулског кретања у раствору. На тај начин ствара се око јона омотач од молекула воде, који се премешта заједно с њим при његовом кретању ка електроди и тим самим јако успорава ово кретање.¹⁷

Допуне

1) Због тога, што се атоми и јони разних неметала одликују такође различитом јачином везивања електрона, реакције истискивања могу и код њих да постоје. На пример, при узајамном дејству између атома хлора и јона јода, електрон са јода прелази на хлор:



Пошто се активност неметала одређује према томе, како енергично његов атом при саједињује електроне, сматра се да активнији неметали истискују мање активне из њихових соли. Али с том појавом се срећемо сразмерно ретко, јер се при узајамном дејству неметала много чешће дешавају различите сложеније реакције.

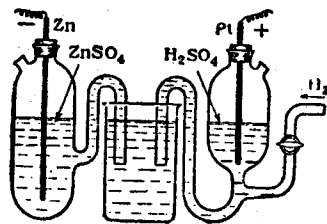
2) Ако се комадић цинка стави у раствор неке бакрове соли, то ће се на његовој површини истог тренутка сталожити честице металног бакра. Тако „побакарисани“ цинк,

уроњен у раствор неке киселине, реагује с њом много енергичније него кад је чист. Ово се објашњава тиме, што се ствара *галански пар* $Zn-Cu$, који се понаша слично галанском елементу рассмотреном у главном тексту. Електрони са цинка прелазе на бакар а тек са овог на јоне водоника који се налазе у раствору (сл. 127). Услед тога, гасовити водоник се издваја не на самом цинку, већ на бакру и не смета даљем прелазу јона Zn^{2+} у раствор. То ће се исто увек догодити при дејству киселина на метал, који је у додиру с другим мање активним металом. Отсуством сличног контакта проузрокована је, на пример, спорост узајамног дејства киселина и хемиски чистог цинка у сравњењу с техничким, који садржи примесе мање активних метала.

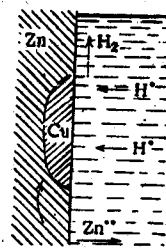
3) Ако изолујемо једну половину апаратуре сл. 125, на пример пехар *A*, то ће се на месту додира електроде (цинкове плочице) и раствора $ZnSO_4$ створити равнотежа између атома и јона цинка: $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$. Позитивни јони налазиће се у раствору, а електрони у самој плочици. Услед тога, слој раствора који се налази око електроде наелектрисаће се позитивно, а сама електрода — негативно и између њих ће се установити разлика потенцијала. Слична појава се јавља и у засебно узетом пехару *B*, само с том разликом, што ће величина разлике потенцијала бити друга. Очигледно је, да би, ако би се ова могла измерити, самим тим била квантитативно окарактерисана тенденција каквог метала да пређе у раствор у виду јона.

Али метода непосредног мерења ових разлика потенцијала не постоји. Стога, да би се добиле бројне вредности примењује се посредан пут, који се заснива на томе, да је целокупан напон, који даје елемент, једнак алгебарском збиру свих потенцијалних разлика у њему.

Ако се у раствор који садржи H^+ (на пример H_2SO_4) стави платинска електрода и облије гасовитим водоником, то ће овај прекрити платину и на површини такве водоникове електроде успоставља се равнотежа између молекула водоника, његових атома и јона: $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$. Ако се условно прими, да је разлика потенцијала између водоникове електроде и раствора киселине једнака нули, и ако се ова електрода комбинује, на пример, са цинковом (сл. 128), онда је разлика потенцијала између Zn и раствора његове соли (електродни потенцијал цинка) непосредно једнака напону који има овај елемент. На сличан начин могу се одредити релативни електродни потенцијали и већине других метала. Набој електроде коју испитујемо, у случају активнијих метала од водоника биће негативан, а у случају мање активних — позитиван. У приложеној табlici изнесени су подаци (E_0) који се односе на моларне растворе (за одговарајуће јоне), на обичне температуре и на притисак водоника од једне атмосфере. При промени једног од ових услова мења се такође и електродни потенцијал, јер се равнотеже $M \rightleftharpoons M^+ + e^-$ и $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$ померају на одговарајући начин.



Сл. 128. Схема одређивања електродног потенцијала цинка



Сл. 127. Схема дејства галанског пара

Електродни потенцијал неких метала (у волтима)

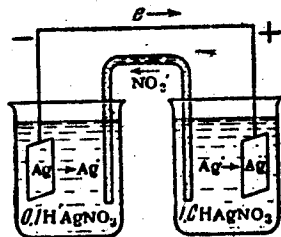
Метал	Јон	E_0	Метал	Јон	E_0
K	K^+	-2,92	Sn	Sn^{2+}	-0,14
Ca	Ca^{2+}	-2,76	H_2	$2H^+$	+0,00
Mg	Mg^{2+}	-1,55	Cu	Cu^{2+}	+0,34
Zn	Zn^{2+}	-0,76	Ag	Ag^+	+0,80
Fe	Fe^{2+}	-0,44	Au	Au^{3+}	+1,36

Пошто најактивнији метали (на пример K и Ca) енергично разлажу воду, то се њихови електродни потенцијали одређују путем сукцесивног проучавања система: метал — његов разблажен амалгам (у неводеној средини) и разблажени амалгам — раствор соли.

4) Знајући електродни потенцијал метала, може се израчунати електромоторна сила (напон) галанског елемента, састављеног из заданог пара. Зато је по-

требно одузети од потенцијала позитивне електроде потенцијал негативне. На пример за пар: $Zn-Cu$ имамо: $E = +0,34 - (-0,76) = 1,10$ волта, за пар $Mg-Sn$ имамо $E = -0,14 - (-1,55) = 1,41$ волта итд.

5) Зависност електродног потенцијала (E_0) од моларне концентрације посматраног јона (C) одређује се при обичним условима једначином $E_c = E_0 + (0,06 : n) \lg C$, где је n — валентност јона. Овај однос даје пре свега могућност да се добије тачна вредност електромоторне силе галванског елемента узимајући у обзир концентрације електролита који се у њему налазе. Он такође показује, да је процес истискивања једног метала другим у суштини реверсибилан, јер када се постигне једнакост вредности E_c , онда се успоставља равнотежно стање. Међутим равнотежа у већини случајева је толико померена у одређену страну, да се процес може сматрати практично ирверсибилним. На пример, у случају истискивања бака цинком услов равнотеже биће: $0,34 + 0,03 \lg [Cu^{2+}] = -0,76 + 0,03 \lg [Zn^{2+}]$. Из тог следује, да ће се процес завршити само онда, када преостала концентрација јона Cu^{2+} постане $2 \cdot 10^{37}$ пута мања од постојеће концентрације јона Zn^{2+} .



Сл. 129. Схема концентрационог ланца.

6) Зависност E_c од концентрације (тачније — од активности) одговарајућег јона условљава могућност постајања концентрационих ланаца. На пример; у систему приказаном на слици 129, концентрација Ag^+ у левом суду је мања него у десном. Због тога је олакшан прелаз јона Ag^+ с леве електроде у раствор, а концентрација слободних електрона која одговара равнотежи $Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^-$, је већа на левој електроди него на десној. При спајању обеју електрода једним проводником електрони прелазе с лева на десно. Истовремено се дешава растварање сребра на левој електроди и његово таложење на десној, а кроз цев — сифон — (напуњену раствором KNO_3) с десно налево премешта се еквивалентна количина јона NO_3^- . Почетна електромоторна сила ланца приказаног на слици, износи само 0,06 волта. Овај ланац може да ради само дотле, док се не постигне изједначење концентрација Ag^+ у оба суда.

7) Напонски ред се не може сматрати као апсолутна карактеристика особина метала, која важи за све случајеве и под свим условима. На пример, у растворима KCN он се битно разликује од обичног, као што се то види из доле наведеног упоређења (на 10°).

Обичан низ:	Zn	Fe	Sn	Cu	Ag	Au
0,6% KCN	Zn	Cu	Sn	Ag	Au	Fe
30% KCN	Zn	Cu	Au	Ag	Sn	Fe

Не обзирајући се на његов релативан карактер и на поједине постојеће изузетке, напонски ред је ипак врло важан у практичном погледу, јер у огромној већини случајева може се по њему правилно оријентисати у погледу карактера узајамног дејства метала с воденим раствором разних електролита.

8) Напонски ред за неметале није тако добро установљен, као за метале, јер реакције с неметалним електродама теку знатно сложеније. У доле наведеном упоређењу неки негативни јони утолико јаче везују електрон, уколико више стоје на десно у реду ...S' ...J ...Br' ...Cl' ...F'. Изнесени подаци за електродне потенцијале (у волтима) односе се на моларне растворе одговарајућих јона:

Јон S'	J'	Br'	Cl'	F'
Неметал	.. S _{цврст}	J _{цврст}	Br _{2течан}	Cl _{2гас}	F _{2гас}
E_0 -0,51	+ 0,54	+ 1,07	+ 1,36	+ 2,85

9) Напон електричне струје мери се *волтима*. О величини ове јединице може се добити нека претстава, ако имамо у виду, да у мрежи за осветљење напон обично износи 100—200 волти. За јединицу количине електрицитета у техници се примењује *кулон* ($6,25 \cdot 10^{18}$ набоја електрона). Ако кроз проводник протиче један кулон на секунду, онда је јачина струје једнака једном *амперу*. Производ напона и јачине струје, одређује њену снагу (ефекат) и изражава се у *вајтима*: број волта помножен бројем ампера једнак је броју вата. Стога, на пример, електрична спјалица од 50 вата при напону од 100 волта пропушта кроз себе струју јачине $\frac{1}{2}$ ампера.

10) Минимални неопходни напон за разлагање електролита (тзв. потенцијал разлагања) налази се одузимањем одговарајуће вредности за катјон од електродног потенцијала аниона. На пример, потенцијал разлагања цинк-хлорида $Z = 1,36 - (-0,76) = 2,12$ волта, а за куприхлорид $Z = 1,36 - (+0,34) = 1,02$ волта. Отуда је јасно, да ће се из раствора смеше соли прво издвојити бакар, а тек после његовог таложења — цинк. Али пошто се електродни потенцијал мења с променом концентрације одговарајућег јона, то издвајање активнијег метала може, уопште говорећи, почети још пре потпуног таложења мање активног. Ово се нарочито односи на оне случајеве, када оба метала имају сличне вредности електродног потенцијала.

11) Потенцијал разлагања може се експериментално одредити поступним повећањем напона на електродама и једновременим мерењем јачине струје, која протиче кроз електролит. Као што се из слике 130 види, када се достигне тај потенцијал, тада се, захваљујући пражњењу јона, јачина струје нагло повећава.

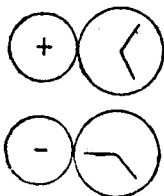
12) Потенцијал који је стварно потребан за разлагање електролита је понекад већи од теоретског. Таква пренапетост отежава издвајање неког јона при датим условима електролизе. Пренапетост је нарочито карактеристична за водоник, при чему његова величина углавном зависи од природе катоде. На пример, за Ag и Fe она износи око 0,5 волта, а за Hg или Pb — око 0,9 волта (у поређењу са платином).

13) На електролизи Na_2SO_4 заснован је довољно практичан начин распознавања полова мреже једносмислене струје помоћу хартије, натопљене смешом раствора ове соли и фенолфталеина. Ако на такву хартију ставимо на неком растојању крајеве проводника, то се око оног од њих, који служи као катода, јавља љубичасто-црвена мрља као резултат узајамног дејства фенолфталеина на базу, која се при електролизи ствара.

14) Закон електролизе даје врло zgodnu методу за одређивање еквивалената: потребно је само знати тежинску количину елемената, коју издваја позната количина електрицитета.

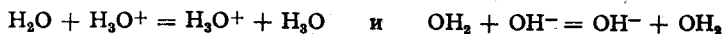
Пример. Нека кроз раствор соли кадмијума у току од 15 минута протиче струја од 1 ампера и притом издвоји 0,524 гр металног кадмијума. На основу закона електролизе имамо: $E_{\text{Cd}} = (0,524 \cdot 96500) : (15 \cdot 60 \cdot 1) = 56,2$.

15) Знајући да је набој електрона једнак $4,80 \cdot 10^{-10}$ апсолутних електростатичких јединица (III § 2, доп. 2) или $1,602 \cdot 10^{-19}$ кулона, може се на основу закона електролизе лако израчунати Авогадров број: $96500 / 1,602 \cdot 10^{-19} = 6,02 \cdot 10^{23}$.



Сл. 131. Схема оријентације молекула воде

16) Изузетно велика покретљивост јона H^+ и OH^- условљена је могућношћу њиховог узајамног дејства са суседним молекулима воде по схеми:

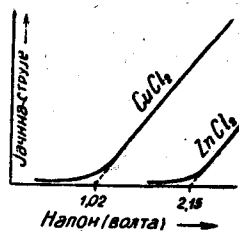


Таква размена протона дешава се у раствору киселина и база све време. Било је израчунато да просечно трајање битисања сваког индивидуалног јона H_3O^+ износи величину реда само од 10^{-11} секунди.

У отсуству електричне струје размена протона тече хаотично у свим могућим правцима. Напротив, при укључењу струје ова размена постаје више или мање уређена: протони се премештају са честице на честицу претежно у правцу од аноде ка катоде. Са гледишта спољњег ефекта ово је исто што и кретање H^+ према катоде или OH^- према аноди: у суштини пак, отпор средине, који треба да савлађују сви остали јони при свом кретању, у овом случају отпада.

17) У доњој табlici су упоређене енергије хидратације извесних јона (*ккал/гр-јон*):

H^+	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}
263	121	98	80	74	63	470	375	338	312	528	476
H_3O^+	NH_4^+	Ag^+	Tl^+	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	OH^-	NO_3^-	ClO_4^-	SO_4^{2-}
110	79	109	80	113	79	72	63	115	72	50	243



Сл. 130. Потенцијали разлагања.

Као што се из наведених података види енергија хидратације $H\cdot$ је много већа, него код осталих једновалентних јона. У суштини она се састоји од енергије стварања H_3O^+ (153 ккал) и енергије његове даље хидратације (110 ккал).

Упоређивање података за јоне K^+ и F^- , који имају исти полупречник, (1,33 Å) показује да је енергија хидратације анјона много већа од катјона. У оба случаја ово је условљено различитим типом оријентације молекула воде (сл. 131). Ка катјону вода се привлачи својим кисеоником, који се налази приближно у центру молекула, а према анјону — једним од својих водоника који су распоређени по периферији. У последњем случају могуће је много веће зближење, што се и показује на вредностима енергије хидратације.

VI. ПЕРИОДНИ СИСТЕМ ЕЛЕМЕНАТА

§ 1. Менделјејевљеви радови. Од свих основних теориских претстава савремене хемије најстарија је претстава о молекулско-атомској структури материје. Најранији нама познати развој ове претставе дао је индиски филозоф Канада, који је, вероватно, живео више од 500 година пре почетка наше ере. У задивљујућој сагласности с гледиштима много познијег времена он је учио да се материје састоје из најситнијих честица, а свака од њих, са своје стране, сложена је из не многих, још мањих, даље већ недељивих честица. Ови погледи били су распрострањени у старој Азији. Врло вероватно, да је њихов утицај дошао и до Европе и показао се такође код старогрчких филозофа Леукипа (500—428 год. пре наше ере) и његовог ученика Демокрита (460—370 год. пре наше ере), који се обично сматрају оснивачима молекулско-атомских претстава.

Одлучан њихов противник био је Аристотел. Под утицајем његових научних схватања која се односе на природу и која су била у важности више од 1500 година, молекулске-атомске претставе биле су заборављене. Поново су се родиле тек почетком XVII века. Од научника који су разрађивали ове претставе треба нарочито поменути М. В. Ломоносова (1711—1765), чија је молекулско-атомска теорија по дубини расуђивања у многоме предухитрила своје доба.

Заслуга, да је у науку уведен појам атома на експерименталној основи, припада углавном Далтону. Користећи резултате како других тако и сопствених испитивања он је формулисао закон о еквивалентности као и закон умножених пропорција (1 § 2) и објаснио их постојањем атома елемената који реагују.¹

Покушај стварања систематике хемиских елемената почели су ускоро после тога, пошто је наука усвојила појам атома. На том за хемију важном питању радило је низ различитих научника, почев од Деберајнера (1817 год.). Ипак одлучујућим успехом крунисана су само проучавања Д. И. Менделјејева.²

У радовима његових претходника није било главног јединственог теориског обједињења; сви су они тражили и налазили само више или мање успеле варијанте систематике која је њима била главни циљ. Напротив, Д. И. Менделјејев (1834—1907) је тражио и нашао онај закон *природе* који је лежао у основи макоје варијанте систематике.

У фебруару 1869 године Д. И. Менделјејев је објавио ниже наведену таблицу. Текст који прати ову таблицу већ садржи у себи све најважније

моменте *периодног закона*, који је био детаљно разрађен годину дана касније. Ту се налазе углавном следећи ставови:

а) „Елементи распоређени по величини њихове атомске тежине, показују јасну периодичност особина“.

б) „Величина атомске тежине одређује карактер елемената као што величина те честице одређује особине сложеног тела.“ „Због тога на пример једињења S и Te, Cl и J и т.сл. иако сродни показују веома очигледне разлике“.

в) „Треба очекивати проналазак још многих непознатих простих тела, на пример сличних с Al и Si, елемената са еквивалентним тежинама 65—75.“

ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ,

основаной на ихъ атомноѣ в сѣ и хемическомѣ сходствѣ

			Гi=50	Zr=90	?=180			
			V=51	Nb=94	Ta=182			
			Cr=52	Mo=96	W=186.			
			Mn=55	Rh=104,4	Pt=197,4			
			Fe=56	Ru=104,4	Ir=198			
			Ni=Co=59	Pl=106,6	Os=199			
H = 1			Cu=63,4	Ag=108	Hg=200			
	Be = 9,4	Mg=24	Zn=65,2	Cd=112				
	B = 11	Al=27,4	?=68	Ur=116	Au=197			
	C = 12	Si=28	?=70	Sn=118				
	N = 14	P=31	As=75	Sb=122	Bi=210?			
	O = 16	S=32	Se=79,4	Te=128?				
	F = 19	Cl=35,5	Br=80	I=127				
Li = 7	Na = 23	K=39	Rb=85,4	Cs=133	Tl=204			
		Ca=40	Sr=87,6	Ba=137	Pb=207			
		?=45	Ce=92					
		?Er=56	La=94					
		?Yt=60	Di=95					
		?In=75,6	Th=118?					

г) „Величина атомске тежине елемента понекад може да буде поправљена знајући његове аналогije“.

д) „Неке аналогije елемената могу да се открију на основу величине тежине њихових атома“.

У следећој 1870 год. објављен је чланак Мајера у коме он, ослањајући се на рад Менделјејева, даје систем елемената који се нешто разликује по облику али „у суштини је истоветан са Менделјејевљевим“. Завршујући свој чланак Мајер пише да би „било преурањено да се на тако нестабилним основама предузимају промене данас усвојених атомских тежина“.

Потпуно друкчије пришао је овом питању Д. И. Менделјејев. Дубоко уверен у то да је открио један од најважнијих закона природе, Менделјејев га је храбро узео за основу при оцени постојећих података експеримената. Да би се периодни закон истакао у свом његовом значају било је потребно распоредити неке елементе (Os, Ir, Pt, Au, Te, J, Ni, Co) не узимајући у обзир њихове у то време познате атомске тежине, и зм е н и т и атомске тежине (уп. I § 5) неких других елемената (In, La, Y, Er, Ce, Th, U) и најзад прихватити се мишљења да постоји низ елемената још неоткривених. Потребна је била генијалност Менделјејева, да се ово све предузме и већ у чланку 1871 год. дат је проширен облик периодног закона, који се у мало чему разликује од савременог облика периодног система.

	Група I	Група II	Група III	Група IV	Група V	Група VI	Група VII	Група VIII која прелази у прву групу
Типични елементи	H 1 Li 7	Be 9,4	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19	
Прва периода	Ред 1 Na 23	Mg 24	Al 27,3	Si 28	P 31	S 32	Cl 35,5	
	" 2 K 39	Ca 40	— 44	Ti 50?	V 51	Cr 52	Mn 55	Fe 56 Co 59 Ni 59 Cu 63
Друга периода	" 3 (Cu) 63	Zn 65	— 68	— 72	As 75	Se 78	Br 80	
	" 4 Rb 85	Sr 87	(Y 88?)	Zr 90	Nb 94	Mo 96	— 100	Ru 104 Rh 104 Pd 104 Ag 108
Трећа периода	" 5 (Ag) 108	Cd 112	In 113	Sn 118	Sb 122	Te 128?	J 127	
	" 6 Cs 133	Ba 137	— 137	Ce 138?	—	—	—	—
Четврта периода	" 7 —	—	—	—	—	—	—	—
	" 8 —	—	—	—	Ta 182	W 184	—	Os 199? Ir 198? Pt 197 Au 197
Пета периода	" 9 (Au) 197	Hg 200	Tl 204	Pb 207	Bi 208	—	—	—
	" 10 —	—	—	Th 232	—	U 240	—	—
Највиши оксид	R ₂ O	R ₂ O ₃ или RO	R ₂ O ₃	R ₂ O ₅ или RO ₃	R ₂ O ₅	R ₂ O ₇ или RO ₃	R ₂ O ₇	R ₂ O ₈ или RO ₄
Највише водниково једињење			(RH ₃ ?)	RH ₄	RH ₃	RH ₃	RH	

Не ограничавајући се само на претпоставци да могу да постоје још не-откривени елементи Д. И. Менделјејев је на основу периодног закона дао њихову детаљну хемиску карактеристику. При томе он је расуђивао на следећи начин. „Ако се у некој групи налазе елементи R_1, R_2, R_3 и ако се у оном реду у коме се налази један од ових елемената на пример R_2 , налази испред њега елемент Q , а иза њега елемент T онда особине R_2 се одређују према особинама R_1, R_3, Q и T . Тако на пример, атомска тежина $R_2 = \frac{1}{4}(R_1 + R_3 + Q + T)$. На пример, селен се налази у VI групи између сумпора ($S = 32$) и телура ($Te = 127$) а у 5-ом реду испред њега стоји арсен ($As = 75$) а иза њега бром ($Br = 80$). Одатле је атомска тежина селена $= \frac{1}{4}(32 + 127 + 75 + 80) = 78,5$ — број који је близак стварности“.

Најдетаљније су биле претсказане особине елемената са вероватним атомским тежинама 44,68 и 72. „Много би се добило са теориске стране ако би један од очекиваних елемената био стварно откривен, а његове особине би биле такве какве се могу очекивати на основу упоређења, које се заснива на природном систему“, — писао је Менделјејев у свом чланку од 1871 год.

Године 1875 Лекок де-Боабодран открио је нови елемент који је назвао галијум (Ga) и који је окарактерисан атомском тежином 69,7. Идуће

четири године Нилсон и Клеве су издвојили елемент атомске тежине 45,1 и назвали су га скандијумом (Sc). Најзад 1886 год. Винклер је открио германијум (Ge) и показао је да је његова атомска тежина једнака 72,6. Најдетаљније проучавање ова три елемента и њихових најважнијих једињења показали су одлично подударање експериментално нађених особина са онима које је претсказао Д. И. Менделјејев. Као пример могу да послуже подаци добијени за германијум.

Предвиђено од стране Менделјејева (1871 год.)	Нађено од стране Винклера (1886 год.)
Атомска тежина ~ 72	Атомска тежина 72,6
Специфична тежина ~ 5,5	Специфична тежина 5,35
Метал неће истискивати водоник из киселина	Метал се не раствара у HCl и разблаженој H ₂ SO ₄
Формула оксида EO ₂	Формула оксида GeO ₂
Специфична тежина оксида ~ 4,7	Специфична тежина оксида 4,70
Оксид ће се лако редуковати до метала	GeO ₂ се редукује до метала при загревању у струји водоника
Базне особине хидроксида изражене су само веома слабо	Базне особине за Ge(OH) ₄ нису карактеристичне
Његове одговарајуће соли лако се разлажу водом	Соли германијума лако се разлажу водом
Хлорид формуле ECl ₄ биће течност с температуром кључања око 90° и специфичном тежином око 1,9	GeCl ₄ је течност с температуром кључања 83° и специфичне тежине 1,887

„Нема никакве сумње да пронађени елемент није ништа друго већ екасилицијум, који је пре 15 година претсказао Д. И. Менделјејев. Тешко да се може наћи убедљивији доказ за тачност учења о периодичности него што је остварење хипотетичног екасилицијума у пронађеном елементу. Ово није само потврда смеле теорије, овде ми видимо очигледно проширење хемиских схватања, велики корак унапред у области сазнања“, писао је Винклер у своме чланку.

По дефиницији самог Д. И. Менделјејева, периодни закон састоји се у томе да се „особине елемената (а према томе и особине од њих сачињених простих и сложених тела) налазе у периодичној зависности од њихових атомских тежина“. Првобитно он је био веома хладно примљен од већине савременика. „Увидео сам, да је ова велика идеја остала неопажена, вероватно због тога што је припадала руском хемичару“ — тако је окарактерисао овај период велики чешки научник Богуслав Браунер. Једино каснија потврда низа промена атомских тежина које је извршио Менделјејев, нарочито пак откриће Ga, Sc и Ge као и подударност њихових особина са претсказаним, прокрчило је периодном закону пут ка општем признању. Дефинитивно оно је било усвојено око 1890 год.

Општи научни значај радова Д. И. Менделјејева може се најбоље окарактерисати речима Енџелса: „Менделјејев... извршио је научни подвиг који се може смело ставити у ред са открићем Леверјеа, који је израчунао путању још непознате планете — Нептуна“. У самој хемији периодни закон је створио нову епоху и његова вредност за науку је потпуно изузетна.^{3,4}

Допуне

1) Најпотпуније је Далтонова теорија била развијена у његовом делу „Нови систем филозофије и хемије“ (1808 год.) Њене полазне поставке биле су: с једне стране закон простих умножених пропорција, с друге — претпоставка да најпостојаније једињење између два дата елемента јесте најпростије по саставу тј. оно, у коме се налази по један атом од сваког од њих. Оба ова става нису међутим увек тачна. Доиста закон простих умножених пропорција не може се применити у низу случајева, на пример, код оних истих оксида азота (1 § 2), ако се не срачунава на један тежински део азота, већ на један део кисеоника. Претпоставка о нарочитој постојаности баш бинарних једињења унела је у хемију изванредну збрку, (јер би се на пример води морала приписати формула (НО) и у току 50 година сметала је утврђивању тачних атомских тежина и опште признатих формула. На тај начин усвојена од стране савременика у целини Далтонова теорија једновремено је и много унапредила науку (експерименталним доказима атомских претстава) и много задржала њен развој.

2) Као крајњи резултат свога рада Деберајнер је објавио 1829 год. табелу „тријада“.

Li	Ca	P	S	Cl
Na	Sr	As	Se	Br
K	Ba	Sb	Te	J

У свакој од ових тријада, како је указивао Деберајнер, поред хемиске сличности постоји и правилност у вези са атомским тежинама, њена величина за средњи елемент (на пример Na) приближно је једнака аритметичкој средини атомских тежина два крајња (Li и K). После Деберајнера у истом правцу радило је низ других истраживача, али за идућих 30 година нису били добијени никакви иоле битнији резултати.

Године 1858 Канizarо је објавио свој рад „Кратки курс теориске хемије“ вративши у живот Авогадрову хипотезу која је јасно разграничавала појам атома и молекула и послужила као главни потстрек да се установе једнообразни погледи по питањима атомских тежина и формула једињења. Скоро одмах после тога силно су кренули напред и радови на систематизацији хемиских елемената. Године 1863 Шанкуртоа их је разместио по растућим атомским тежинама по спиралној линији описаној око једног цилиндра. Елементи сличних особина дошли су притом један испод другог (али је било и знатних размимоилажења). Године 1864 појавили су се радови Мајера и Одлинга. Први од њих је спојио „шест међу собом повезаних добро окарактерисаних група елемената“:

—	—	—	—	Li	(Be)
C	N	O	F	Na	Mg
Si	P	S	Cl	K	Ca
—	As	Se	Br	Rb	Sr
Sn	Sb	Te	J	Cs	Ba
Pb	Bi	—	—	(Tl)	—

Одлинг је прерадио своју ранију (1857) год. систематику, засновану на еквивалентним тежинама и под називом „атомске тежине и знаци елемената“ дао је ниже наведену таблицу, али не пропративши је никаквим објашњењем по суштини.

H	1			Mo	96	W	184
				Pd	106,5	Au	196,5
Li	7	Na	23			Pt	197
Be	9	Mg	24	Zn	65		
B	11	Al	27,5			Hg	200
C	12	Si	28			Ti	203
N	14	P	31	As	75	Pb	207
O	16	S	32	Se	79,5	Bi	210
F	19	Cl	35,5	Br	80		
		K	39	Rb	85		
		Ca	40	Sr	87,5		
		Ti	48	Zr	89,5		
		Cr	52,5			V	138
		Mn.	55 и				
		др. (Fe, Ni,					
		Co, Cu					

Године 1865 Њулендс је приметио да, ако напишемо хемиске елементе у реду по растућим атомским тежинама то се својства понављају приближно код сваког осмог елемента рачунајући од полазног. Он је ову правилност назвао „законом октава“. Пошто је нумерисао све у то време познате елементе Њулендс их је све свео у следећу таблицу

H	1	F	8	Cl	15	Co и Ni	22	Br	29	Pd	36	I	42	Pt и Jг	50
Li	2	Na	9	K	16	Cu	23	Rb	30	Ag	37	Cs	44	Os	51
Be	3	Mg	10	Ca	17	Zn	24	Sr	31	Cd	38	Ba и V	45	Hg	52
B	4	Al	11	Cr	19	Y	25	Ce и La	33	U	40	Ta	46	Tl	53
C	5	Si	12	Ti	18	Jn	26	Zr	32	Sn	39	W	47	Pb	54
N	6	P	13	Mn	20	As	27	Di и Mo	34	Sb	41	Nb	48	Bi	55
O	7	S	14	Fe	21	Se	28	Rh и Ru	35	Te	43	Au	49	Th	56

Као што се из таблице види многи елементи (Mn, Fe, итд.) долазе на потпуно неодговарајућа места. Сам принцип непрекидне нумерације без икаквих празнина искључио је могућност открића нових елемената.

И Мајер и Одлинг су покушавали да нађу одређене односе између атомских тежина различитих елемената. Ни једном ни другом то није пошло за руком али су обојица осећали да ту постоји нека правилност. „Не може се сумњати да постоји правилност у бројним величинама атомских тежина“, — пише Мајер. Још одређеније изражава се Одлинг: „Несумњиво је да су неки од аритметичких односа претстављени у предњој табlici само случајно, но узети у целини они су сувише многобројни и јасно изражени да не би зависили од неког до сада непознатог закона“. Овај закон је открио Д. И. Менделејејев, који му је пришао сасвим независно од радова својих претходника.

3) Као што је правилно указивао А. В. Раковски (1927 год.), научни подвиг Д. И. Менделејева је уствари већи од открића Леверјеа (и једновремено Адамса): „Леверје и Адамс открили су Нептун, ослањајући се на видљиве неправилности кретања Урана и базирајући се на закону Њутона који је био од свих признат. Менделејејев је открио елементе и претсказао њихове особине ослањајући се на празна места које је он сам створио и базирајући се на закону који је он сам пронашао и који су мало њих признали.“

4) После дефинитивног признања периодног закона чинили су се са разних страна не једанпут покушаји да се оспори заслуга за његово откриће једног научника у корист неког другог научника. Тим поводом је сам Д. И. Менделејејев 1906 год. писао следеће: „Утврђивање закона могуће је само помоћу извођења закључака који без њега не би били могући, као и помоћу потврде ових закључака експерименталним проверавањем. Због тога увидевши природни закон, ја сам са своје стране (1869—1871 год.) извео из њега такве логичне закључке који су могли показати, да ли је он тачан или не Без таквог начина испитивања не може се утврдити ниједан закон природе. Ни де-Ша и Куртуа, коме Французи приписују права на откриће периодног закона, ни Њулендс, кога истичу Енглези, ни Л. Мајер кога цитирају неки као оснивача периодног закона, — нису се усудили да претскажу особине неоткривених елемената, да измисле признате атомске тежине атома, и уопште да природни закон схвате као строго постављени закон природе који је у стању да обухвати још досада неупоштена факта, како сам ја то учинио од самог почетка“.

§ 2. Развитак периодног закона. „Периодни закон очекује не само нове прилоге, већ и усавршавања, детаљну разраду и свеже снаге,“ писао је Д. И. Менделејејев 1890 год. Прво озбиљно искушење које је периодни закон доживео одмах ускоро после његовог општег признања, било је откриће у 1893 год. а р г о н а. По својој атомској тежини (39,9) нови елемент морао би доћи између калијума (39,1) и калцијума (40,1) где за њега није било слободног места. Тек после проналаска хелијума на земљи и открића других инертних гасова, постало је јасно, да су сви они чланови посебне „нулске“ групе, која је морала доћи у систем иза седме. На тај начин опасност која је претила самом опстанку периодног система, а која је поникла услед открића аргона, с открићем осталих инертних гасова, претворила се у своју супротност — периодни систем елемената постао је потпунији и савршенији. „Очигледно периодном закону убудуће не прети опасност већ само дограђивање и развој“ писао је Д. И. Менделејејев 1905 год.

Следећа важна етапа у развоју периодног закона (1912) године везана је за радове Мозлија (III § 3) који су показали да је истински основ овога

закона не атомска тежина, већ позитивни набој језгра атома (бројно изражен редним бројевима одговарајућих елемената). С принципијелног гледишта таква промена тумачења периодног закона није с њим у контрадикцији, јер тачније изражавање општих формулација на основу нових експерименталних података неопходан је услов за развој науке.

Радови Мозлија потврдили су правилност распореда неких елемената у систему, који са тачке гледишта атомских тежина као основе, нису стајали на својим местима. Ако не узмемо у обзир Os, Ir, Pt и Au, за које су подаци о атомским тежинама били касније исправљени, онда су већ при самој појави система била два таква случаја: Менделјејев је био поставио кобалт (58,9) испред никла (58,7) и телур (127,6) — испред јода (126,9). Ово отступање од општег принципа размештаја по атомским тежинама наметало се особинама ових елемената, јер је, на пример, телур био врло сличан по својим особинама селену, а потпуно различит од брома, док је јод обратно — врло сличан брому, а различит од селена. После открића инертних гасова дошло је до трећег отступања: аргон (39,9) је дошао испред калијума (39,1). Са гледишта нове основе — набоја језгра — све су те несугласице отпале: показало се да кобалту заиста одговара место бр. 27, никлу — бр. 28 итд.

Једновремено је било прецизирано и изванредно важно питање о броју још неоткривених елемената. У то време признати облик периодног система с једне стране, остављао је могућност претпоставке да постоји низ елемената, који би дошли између водоника (који је стављен у I групу) и хелијума, а с друге стране садржавао је битну нејасност, што се тиче како броја, тако и распореда елемената између Ва и Та. Радови Мозлија су са свом прецизношћу установили, да између водоника и хелијума не може бити нових елемената и да број елемената између Ва и Та мора бити шеснаест.

Иако је на тај начин број елемената између баријума (Бр. 56) и тантала (Бр. 73) био потпуно одређен, нејасним је остао њихов распоред у систему. Решење овога питања дала је теорија структуре атома.

Прелаз од лакних атома ка тежим можемо себи претставити, да иде путем поступног увођења протона у језгро и одговарајућег броја електрона у спољну сферу атома. При томе одмах настаје питање, да ли ће придошли електрони образовати нови слој, или ће се укључити у један који већ постоји. Решење овог питања је могуће, ако се руководимо општим схватањем о релативној стабилности различитих могућих структура с једне стране и аналогјама спектра — с друге стране. То је Бор и учинио (1922 год.).

Показало се, да је прелаз на пример од аргона (Бр. 18) ка калијуму (Бр. 19), везан с појавом новог електронског слоја, прелаз од калијума ка калцијуму (Бр. 20) — с укључењем придошлог електрона у већ постојећи спољни, а код скандијума (Бр. 21) најстабилнија је структура 2, 8, 9, 2, која одговара укључењу новог придошлог електрона у други слој, рачунајући од периферног.

Од елемената који долазе за скандијумом титан има структуру 2, 8, 10, 2, ванадијум 2, 8, 11, 2 итд. Попуњавање претпоследњег електронског слоја зауставља се тек код бакра (Бр. 29), чијем атому одговара структура 2, 8, 18, 1. Распоред електрона по слојевима у атомима још тежих елемената показан је на приложеној табlici која претставља периодни систем елемената у облику који је предложио Вернер.

При разматрању елемената који непосредно долазе за баријумом (2, 8, 18, 18, 8, 2) показало се, да се код лантана (Бр. 57) нови електрон укључује у претпоследњи слој а код атома лантанида — Бр. 58, 59 итд. у идући трећи слој од периферног. Највећој стабилности тога

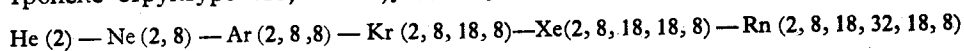
слоја, одговара ипак попуњавање овог слоја само до извесне границе. Таква граница је 32 електрона, што одговара елементу Бр. 71.

Код идућег елемента Бр. 72 нови електрон мора да се укључи у претпоследњи слој. Према томе тај елемент мора имати структуру 2, 8, 18, 32, 10, 2 и са хемиске стране мора бити аналоган лантанидима, који му претходе већ цирконијуму (2, 8, 18, 10, 2). Стога и није требало тражити га у рудама у којима се обично срећу лантаниди (и где се елемент Бр. 72 већ много раније пре тога узалудно тражио), него у цирконијумовим минералима. Доиста елемент Бр. 72 (Hf) био је нађен у цирконијумовој руди (1923 год.).

Откриће хафнијума омогућило је да се дефинитивно утврди положај лантанида у периодном систему: сви они који се одликују дограђивањем дубљих електронских слојева, морали су се сврстати у једну исту и то трећу групу. На исти начин, у трећу групу долазе данас и *актиниди*, тј. елементи који долазе за актинијумом (Бр. 89).

Међутим основни значај структуре атома за периодни закон не састоји се у томе да се тачно утврди распоред неких елемената. Као што је указао сам Д. И. Менделејев (1889 год.) „ми не разумемо узроке периодног закона“. Давши слику поступног развоја атомске структуре праћене периодичним понављањем сличних електронских комбинација, теорија структуре атома самим тим је открила *физички смисао* периодног закона. Може се рећи, да смо развитком ове теорије почели да га схватамо не формално, него по суштини.

§ 3. Структура периодног система. Менделејевљев систем елемената, који претставља прегледни израз периодног закона (в. I § 5) састоји се из *периода* и *група*. Систем има седам периода, три мале и четири велике. Свака периода (сем прве и последње) садржи елементе, чије електронске структуре стоје између два суседна инертна гаса:

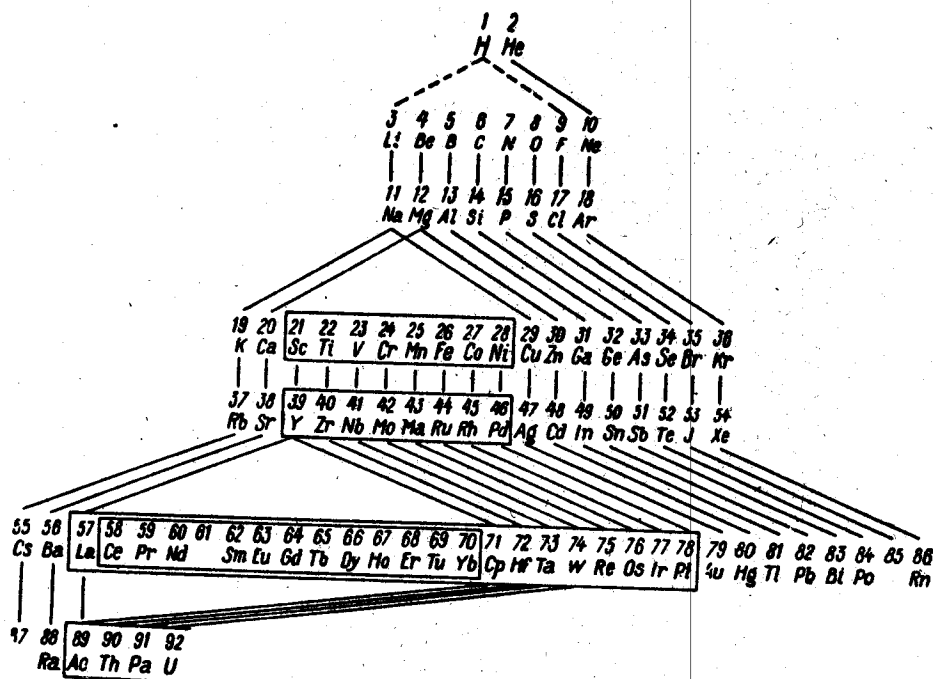


Од малих периода прва садржи само водоник и хелијум, даље две — по 8 елемената. Од великих периода четврта и пета садрже по 18 елемената, шеста — 32 елемента, седма је недовршена. Општи карактер промена електронских структура атома по појединим периодама прегледно је изложен овим поређењем:¹⁻⁵

Периоде	Атомски бројеви	Елементи	Број електрона у различитим слојевима							
			K n = 1	L 2	M 3	N 4	O 5	P 6	Q 7	
1	1 → 2	H → He	1 → 2							
2	3 → 10	Li → Ne	2	1 → 8						
3	11 → 18	Na → Ar	2	8	1 → 8					
4	19 → 36	K → Kr	2	8	8 → 18	1 → 8				
5	37 → 54	Rb → Xe	2	8	18	8 → 18	1 → 8			
6	55 → 86	Cs → Rn	2	8	18	18 → 32	8 → 18	1 → 8		
7	87 →	Fr →	2	8	18	32	18 →	8 →	1 →	

Групе периодног система обједињују оне елементе који су хемиски сродни. Таквих група у систему има свега девет. Од њих нулта група са-

ПЕРИОДНИ СИСТЕМ ЕЛЕМЕНАТА Д. И. МЕНДЕЉЕЈЕВА (ПО БОРУ)



У оквирина се налазе елементи, у чијим се атомима допуњују унутрашњи електронски слојеви: други (прости оквири) или трећи (двосложни оквири)

пржи инертне гасове, а осма садржи само елементе који припадају великим периодима. У свакој од осталих група после елемената малих периода (које је Мендељејев назвао типичним) долазе две подгрупе елемената великих периода.

Битни недостатак обичне варијанте периодног система састојао се у томе, што у њему није била изражена веза између типичних елемената сваке групе и чланове њене леве и десне подгрупе. Тако, према систему на пример у V групи антимион је аналогија арсену, ниобијум је аналогија ванадијуму а фосфор је аналогија азоту. Остало је ипак нејасно, у каквом односу према фосфору стоје ванадијум и арсен.

При решавању овог питања руководило се дуго време оним појединим особинама елемената, уствари случајно изабраним, које су највише падале у очи. Тако на пример у V групи полазило се од тога, да водоникова једињења типа EH_3 постоје и код фосфора и код арсена док таква не постоје код ванадијума. На основу тога подгрупу арсена сматрали су као главну подгрупу V групе, која се јавља као непосредно продужење њених типичних елемената. Напротив подгрупу ванадијума сматрали су као „споредну“ сасвим одвојено од фосфора и азота. Као резултат тога, ничим није било оправдано што су елементи групе ванадијума постављени у V групу. Пошто су се такви случајеви јављали и код других група, многим се чинило правилније озаконити створено стање путем одговарајућег прилагођавања самог периодног система, како је на пример и предложио Вернер (1905 год.).

После разјашњења електронских структура различитих атома и њиховог одговарајућег утицаја на особине елемената, било је јасно да су баш те структуре донста пресудни чиниоци, који треба да буду подлога свакој хемиској систематици. То је и нашло свој израз у облику периодног система који је дао Бор (стр. 166), базирајући се на аналогијн електронских структура неутралних атома. Као што се види из самог система (в. линије које спајају елементе) подела на „главне“ и „споредне“ подгрупе у њему је потпуно сачувана. На тај начин претставама, које су се сложиле силом околности, дата је и теориска база.

Међутим, Бор је пришао расправљању периодног система елемената веома једнострано. Диста структура неутралних атома као таквих, може имати одлучујућн значај само за особине прости х материја и оних реакција, које теку уз њихово учешће. Напротив за особине свих сложених материја и реакција између њих одлучујуће су структуре одговарајућих атома у оним валентним стањима који одговарају дотичним једињењима. Отуда излази да се периодни систем елемената исцрпно може расматрати тада само, ако се узму у обзир структурне особености атома не само у његовом неутралном стању, него и у свим валентностима које су за њега карактеристичне.

Допуне

1) Као што је већ поменуто раније (IV § 2 доп. 6) потпуна карактеристика сваког појединог електрона у атому може се дати са четири кванта броја. Принцип Паулија (1925 год.), једно од најважнијих физичких уопштавања тврди, да у атому не могу једновремено постојати два електрона, који би имали све квантне бројеве једнаке. Из принципа Паулија излази да у електронском слоју, који одговара неком квантном броју n може максимално бити толико електрона, колико различитих комбинација дају остали квантни бројеви — l, m_l, m_s . Израчунавање ових комбинација упрошћава се ако се узме у обзир да m_s може имати само две потпуно одређене вредности $(+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2})$ тј. увек се удвостручава број комбинација l и m_l . Али магнетни квантни број непосредно зависи од споредног броја и добија $2l + 1$ различитих вредности. Зато је максимално дозвољени број електрона у слоју једнак удвострученом броју могућих вредности m_l . Ниже је дата схема рачуна за прва четири слоја.

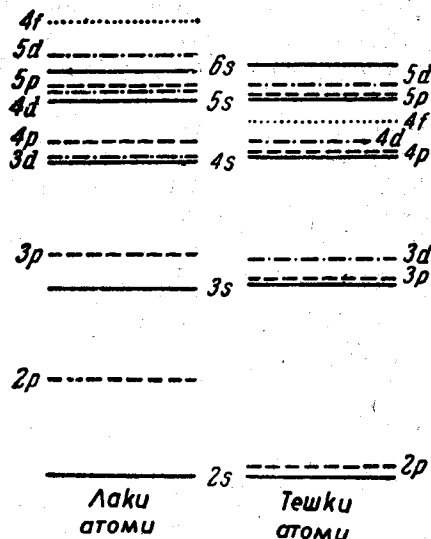
n	1		2		3			4			
l	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	
m_l	0	0	-1 0 +1	0	-1 0 +1	-2 -1 +1 +2	0	-1 0 +1	-2 -1 0 +1 +2	-3 -2 -1 0 +1 +2 +3	
Капацитет слоја	2		8		18			32			

На тај начин за периодни систем елемената карактеристични бројеви, — 2, 8, 18, 32 безусловно излазе из теорије структуре атома. Истовремено се види да је целокупни број могућих вредности m_l једнак n^2 , а теориски максимално допуштен број електрона у слоју — $2n^2$.

Упоредбе последњег резултата са подацима већ у главном тексту наведене таблице, која изражава стварно попуњавање слојева, показује, да се први и други слој донста и попуњава до максимално могуће границе већ у 1 и 2 периоди, док трећи слој добија потпуно завршену структуру тек у 4 периоди, а четврти тек у 6. Ово „задоцњавање“ условљено је јаким узајамним одбијањем електрона код слојева са много електрона, које се може савладати

само при довољном порасту позитивног набоја језгра. Стварни број елемената у појединим периодима може се изразити општом формулом $[2n+3+(-1)^n]^{2/8}$ где је n — главни квантни број.

2) На основу могућих вредности m_l које одговарају различитим вредностима за l , лако је утврдити максимални капацитет по јединих подгрупа неког слоја



Сл. 132. Схема енергетских нивоа електронских подгрупа

које одговарају једном истом главном квантном броју n , близу су једни другом. Према томе њихови облаци стварају сви заједно слој у облику лопте са максимумом електронске густине на неком одређеном отстојању од језгра (в. сл. 87).

4) На бази Паулијевог принципа и претстава о одлучујућој улози електронских спинова при узајамном дејству атома (III § 4 доп. 2), била је изграђена такозвана *теорија валентности на бази спина*. Сагласно тој теорији (Лондон 1928 год.) стварање валентне везе између два атома условљено је узајамном компензацијом спина њихових валентних електрона, при чему добијени електронски пар улази у спољни електронски слој о б а атома.

Могуће вредности за валентност неког атома одређују се допуштеним варијантама постајања некомпензованих електронских спинова. Ове се варијанте могу извести из основних карактеристика атома — броја електрона у његовом спољњем слоју и максималног капацитета овог слоја. Из нешто ранијег разматрања излази, да број хелија у слоју мора бити једнак квадрату његовог главног квантног броја. На пример, неметални атоми друге периоде окарактерисани су присуством четири хелије: једном хелијом s и трима хелијама p .

Валентности које допушта теорија спина за ове атоме показане су на схеми 133. Седам сопствених електрона флуора могу се распоредити у четири хелије на један једини начин, при чему спољни слој може да прими само још један електрон. Одавде излази, да флуор може да буде само једновалентан.

За атом кисеоника могућа су већ два различита распореда електрона у хелијама. Код првог сви су спинови узајамно компензовани и валентност атома је једнака нули. Код другог постоје два некомпензована спина и према томе, валентност је једнака два. Од ове две варијанте, нормалном стању атома кисеоника, одговара друга, јер у области сваке подгрупе, електрони, који њој одговарају, теже да попуне m а k с i м а l н и број квантних хелија. На тај начин двовалентност кисеоника се директно изводи из електронске карактеристике његовог атома. Виша валентност за атом кисеоника није могућа (јер би требало да она искористи високи енергетски ниво $3s$).

У случају атома азота на сличан начин изилази, да су могућа само два стања — једновалентно и тровалентно. Овде треба напоменути да прво уопште није карактеристично за азот. Напротив, p е t о v а l е n т n о стање које је за њега толико карактеристично са гледишта теорије спина (у њеном најпростијем облику) немогуће је.

Попуњавање тих подгрупа електронима са повећањем редног броја елемената врши се на тај начин, што сваки ново придобити електрон тежи да заузме најнижи (од оних који још нису попуњени) енергетски ниво, јер то одговара његовој најјачој вези са језгром.

Подгрупа	s	p	d	f	g
Максимални капацитет	2	6	10	14	18
Број хелија	1	3	5	7	9

Енергетски нивои различитих подгрупа приближно су окарактерисани у главном подацима на сл. 132. Као што се види из цртежа, уколико расте редни број елемената њихов се узајамни распоред може у извесним случајевима битно мењати. Расподела електрона по подгрупама, за сваки посебан атом види се из података даље наведене таблице (стр. 170).

3) Свака оделита доградња подгрупа даје електронски облак који има симетрију лопте. Уједно с тим максимуми електронске густине код свих подгрупа

Ово неслагање са опитом, може се мимоћи ако се претпостави да у једињенима петовалентног азота постоји једна јојска веза, створена на рачун губитка електрона од стране азотовог атома. Тада четири електрона, који постоје код позитивног јона N^+ могу да се разместе у четири хелије, и да тиме омогуће стварање још четири ковалентне везе као допуна јонској. На тај начин азот се показује сумарно петовалентним. Та његова валентност нема сад чисто ковалентни већ мешовити карактер. Пошто теорија на бази спина важи само за стварање ковалентне везе, овакав азот по њеним терминима иззива се четворовалентним. Правилније би било иззвати га четвороковалентним елементом.

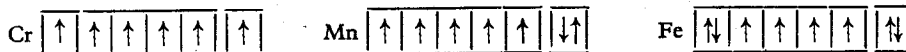
Што се тиче атома угљеника општа валентност 2 и 4, која се добро слаже са огледима изводи се без икаквих специјалних допуна. Треба приметити, да је за изоловани атом угљеника основно двовалентно стање, за прелаз од тог на обичном четворовалентном треба утрошити веома велику енергију надражаја (96,4 кџал/гр. атом).

	0	1	2	3	4
F		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓			
O	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓		
N		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	
C	↑↓ ↑↓ ↑		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑		↑↓ ↑↓ ↑↓

Сл. 133. Могуће валентности неметала друге периоде

За атоме идућих периода ($n \geq 3$), у вези са бројем хелија у спољњем слоју ограничења максималне валентности практично опадају, јер се овде јавља могућност искоришћења енергетски сразмерно блиских d -подгрупа. По томе фосфор већ може да буде петовалентан, сумпор — шестовалентан, хлор — седмовалентан. И за саме ове елементе као и за њихове аналогје на крајевима великих периода повишено валентно стање везано је са делимичним или потпуним распаривањем електрона p - и s -подгрупе. Отуда излази да промена валентности мора да се збива од једном за две јединице при чему за једне атоме су карактеристичне парне, а за друге непарне валентности. И једно и друго тврђење се показало обично правилним.

Друкчије стоји ствар у односу на елементе који се налазе у средини великих периода (атоми који су окарактерисани дограђивањем d -подгрупа). Покушаји да се претскажу њихове валентности, полазећи од спектроскопски одређене електронске структуре атома обично не води овде једнозначним резултатима. На пример, атомима Cr , Mn и Fe одговара следећи распоред спољних електрона, (подгрупе $3d$ и $4s$)



За хром и гвожђе нарочито карактеристично тровалентно стање и сасвим некарактеристично за хром једновалентно, а за манган петовалентно, никако не могу да се образложе овим схемама.

На основу свега може се рећи да су осовидеје валентне теорије на основу спина (распоред електрона по квантним хелијама, значај њиховог спаривања) у односу на ковалентну везу без сумње правилне. Али ипак конкретни одговори на поједина питања које даје теорија у њеном садашњем облику често противрече огледу. Ово несавршенство теорије условљено је изгледа пре свега тим што она изједначаје квантне нивое молекула са одговарајућим квантним нивоима изолованих атома. Такође је могуће да битну улогу игра чињеница што нису узете у обзир орбиталне особине електрона.

5) У вези са раније изложеним принципијелни значај имају резултати испитивања структуре молекула озона. Показало се да он претставља равностранни троугао са растојањем између језгра $d(OO) = 1,26 \text{ \AA}$ и углом при врху $\alpha = 127^\circ$. Како ови подаци, тако и приметна поларност молекула озона (дужина дипола $0,10 \text{ \AA}$ према одређивању у течном кисеонику) потпуно искићује раније усвојену прстенасту структуру O_3 у којој су сви атоми кисеоника равноправни и двовалентни.

И велика вредност α и мала растојања између језгра и само слабо изражена поларност молекула O_3 — све то заједно говори у прилог његове електронске структуре по типу $\ddot{O}=\ddot{O}=\ddot{O}$ са четворовалентним атомом кисеоника у центру. За стварање такве његове валентности потребно је да се искористе два електрона високог енергетског нивоа

3s, што се добро слаже са ендотермношћу озона. У принципу аналогно искоришћење нивоа 3s постоји и код деривата петовалентног азота (код N_2O_5 , итд.).

§ 4. Електронске аналогије. Неопходан претходни услов за могућност разматрања стварног материјала опште хемије на основу периодног закона јесте правилно груписање аналогних елемената. То груписање несме се извести тако што ће се руководити простом блискошћу појединих особина, јер ипак знак за аналогни елемената несме да буде формална сличност међу њима него, напротив њихово равномерно разликовање које се одражава у изградњи атомских структура у дотичном низу. Баш те структуре као одлучујући фактор целокупног хемиског понашања елемената морају и служити као основа правилног груписања аналогнија.

Ако би неутрални атоми и елементарни јони (тј. јонизовани атоми) били лопте без структуре, њихове особине би биле потпуно одређене величинама само набоја и радијуса. Уствари, пак, огромни значај има структура електронских омотача. Одлучујућу улогу за појаву ових или оних хемиских особина игра при том периферни слој. Већ је несправљено мање оштро изражена зависност особина атома и јона од претпериферног слоја, при чему је утицај његове структуре утолико слабији, уколико има више електрона у самом периферном слоју (а мање у претпериферном). Значај структура још дубљих електронских слојева своди се скоро на нулу. Стога при одабирању аналогнија, треба у првом реду водити рачуна о структури спољњег омотача, а претпериферни узети у обзир само као поправни фактор.

Размотримо, руководећи се тиме, елементе као што су Mg, Ca и Zn. При валентности једнакој нули (тј. у облику неутралних атома), сви они имају у спољњем омотачу по два електрона. Према томе, атоми Ca и Zn могу се са истим правом (ако не узмемо у обзир структуру другог омотача) сматрати аналогнијама атома Mg. Други је случај за двовалентно стање, где Mg и Ca садрже у спољњем омотачу по 8 електрона, а Zn — 18. Овде се већ као аналогнија Mg јавља само Ca, а не Zn. То исто вреди и за елементе као што су Na, K и Cu. Разлика је овде само у томе што се, захваљујући присуству само једног електрона у спољњем омотачу његовог неутралног атома, утицај структуре другог слоја овде показује тако јасним, као ни на једном месту периодног система. Стога код свих атомских аналогнија, најмање се сличност опажа баш код Na и Cu.

Спроводећи постепено оваква упоређења елемената у различитим валентним стањима, лако је увидети да у групама периодног система могу постојати два различита случаја аналогније. У једном посматрани елементи имају једнаку структуру спољних електронских омотача, при било каквој датој валентности и могу бити стога названи *јошвијуним аналогнијама*. Ту долазе сви елементи великих периода које стоје један испод другог, на пример V, Nb, Ta, с једне стране (мала разлика неутралног атома Nb од V и Ta нема принципијелног значаја) и As, Sb, Bi — с друге стране као што се види из датих електронских структура:

V	Nb	Ta	Валентност	As	Sb	Bi
—	—	—	— 3	2, 8, 18, 8	2, 8, 18, 18, 8	2, 8, 18, 32, 18, 8
2, 8, 11, 2	2, 8, 18, 12, 1	2, 8, 18, 32, 11, 2	0	2, 8, 18, 5	2, 8, 18, 18, 5	2, 8, 18, 32, 18, 5
2, 8, 10	2, 8, 18, 10	2, 8, 18, 32, 10	+ 3	2, 8, 18, 2	2, 8, 18, 18, 2	2, 8, 18, 32, 18, 2
2, 8, 8	2, 8, 18, 8	2, 8, 18, 32, 8	+ 5	2, 8, 18	2, 8, 18, 18	2, 8, 18, 32, 18

У другом случају једнакост структура спољашњих омотача постоји само код појединих ступњева валентности и због тога се елементи који овде припадају могу назвати *нејошћуне аналогије*. Такви су на пример у односу на фосфор ванадијум и арсен:

Валентност	V	P	As
-3	—	2, 8, 8	2, 8, 18, 8
0	2, 8, 11, 2	2, 8, 5	2, 8, 18, 5
+3	2, 8, 10	2, 8, 2	2, 8, 18, 2
+5	2, 8, 8	2, 8,	2, 8, 18

Као што се види из датог поређења арсен је аналогија фосфора, само за валентности -3, 0 и +3, но престаје бити аналогија за валентност +5. С друге стране, ванадијум који при нижим валентностима нема структурне сличности са фосфором постаје при валентности +5 његова непосредна аналогија. Потпуно слични односи карактеристични су за одговарајуће елементе III, IV, VI и VII групе периодног система. Самим тим је теориски образложена правилност структура његовог обичног (кратког) облика.

Из изложеног произлази да се за све валентности изузев позитивне која одговара броју групе, (која може да се назове *карактеристичном* и јавља се по правилу максимално могућом), може поставити један низ аналогних елемената (А), а за карактеристичну валентност — битно други низ (Б):

Групе	I	II	III	IV	V	VI	VII
A	Li Na K Cu	Be Mg Ca Zn	B Al Sc Ga	C Si Ti Ge	N P V As	O S Cr Se	F Cl Mn Br
B	Li Na K Cu	Be Mg Ca Zn	B Al Sc Ga	C Si Ti Ge	N P V As	(O) S Cr Se	(F) Cl Mn Br

Оба распореда аналогија јасно се одражавају у приложеној модификацији периодног система. Пуним линијама спојене су потпуне аналогије, испрекиданим-елементи, аналогни за све степене валентности осим карактеристичне и најзад тачкастим-елементи, који су аналогни баш за карактеристичне валентности (и само за њих). Знаком [La] претстављени су лантан и лантаниди, знаком [Ac] — актинијум и актиниди.

Да би се згодно искористио систем потребно је приметити да број сваког низа аналогија одговара (осим 9, 10, 18) непосредно или са одбитком десет,

ПЕРИОДНИ СИСТЕМ ЕЛЕМЕНАТА Д. И. МЕНЕВЕЉЕЈЕВИ (ПО ЊЕКРАСОВУ)

		Г р у п е						vii	o										
		I	II	III	IV	V	VI	H	He	1									
2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne		2	Периоде								
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar		3									
viii																			
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	4
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ma	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	Xe	5
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	6
			4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
7	Fr	Ra	Ac																
	1	2	3																

Низови аналогија

броју групе. Према томе на пример у трећој групи, *леву* и *десну* подгрупу чини 3. и 13. низ, у четвртој — 4. и 14. итд. Пошто наведена модификација периодног система узима у обзир електронску структуру елемената, не само у виду неутралних атома него и за сва за њу карактеристична валентна стања, она је и најпогоднија за систематику хемиског материјала.^{1, 2}

Допуне

1) Извесно допунско образложење потребно је за одређивање места водоника у систему. При формалном посматрању структуре његовог атома — водоник би морао да се сматра као аналог литијуму. Али карактер спољњег електронског омотача одређује аналогију елемената не сам по себи већ у светлости опште правилности развоја структуре. Сагласно овом прелазу у периодима 2→1 праћен је код аналогних елемената смањивањем позитивног набоја језгра и броја спољњих електрона за осам јединица (Ne→He). Према томе неутрални атом водоника аналоган је уствари атому флуора. При негативној валентности, водоник се потпуно односи према флуору као He према Ne, Li⁺ према Na⁺ итд., а при позитивној валентности (као голи протон) уопште не може имати аналоге међу другим елементима и стоји сасвим засебно. Уопште, према томе, водоник је не потпуна аналогија флуора. Блискост његова породици халогена у сагласности је са целокупним физичким особинама водоника и потврђује се такође кристало-хемиским подацима.

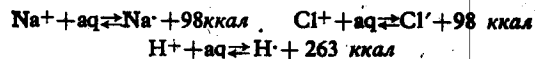
2) Поред мало пре посматране формалне аналогије водоника с алкалним металима с обзиром на структуру спољњег електронског омотача његово стављање у прву групу мотивише се тим, што се водоник у хемиским реакцијама „понаша као метал“. При томе у већини случајева губи се из вида да је тако понашање водоника карактеристично само за оне реакције које се збивају у воденим растворима. Иако се баш с таквим реакцијама водоника најчешће срећемо у пракси, ипак, за његово окарактерисавање као елемента овим реакцијама се не сме дати пресудна улога, јер је хемиска функција атома овде оштро изражена нарочитим особинама позитивног јона (голог протона).

Степен металне функције неког елемента одређује се према лакоћи одшљења електрона од његовог атома. Упоредимо са тога гледишта натријум водоник и хлор:

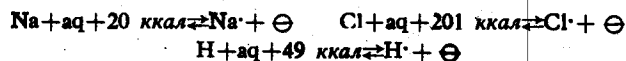


Као што показују ови подаци енергија јонизације водоника не само да јако превазилази енергију јонизације натријума, него шта више донекле превазилази и енергију јонизације хлора. На тај начин ни о каквој карактеристичној металној функцији слободног атома водоника не може бити речи.

У присуству воде, јавља се допунски ефекат — хидратација јона. Од величина које нас овде интересују, једна је — енергија јонизације јона Cl^+ — непозната но она се може без велике грешке узети, да је једнака енергији хидратације јона Na^+ . Тада имамо:



Сабирајући посебно све три једначине с претходним, добија се резултат који с у м а р н о карактерише понашање атома у воденој средини



Као што се види из ових резултата у воденој средини водоник стоји много ближе Na , него Cl тј. при тим условима заиста добија сличност с металима. Ипак ова сличност не припада с а м о м а т о м у као таквом и зато не може да служи као база за одређивање места водоника у периодном систему. Структурна сличност његовог атома с атомима елемената прве групе има такође чисто формални карактер, као што је сличност атома хелијума са атомима елемената друге групе.

VII СЕДМА ГРУПА ПЕРИОДНОГ СИСТЕМА

	H 1,0080 1
	9 F 19,00 7 2
	17 Cl 35,457 2 8
25	
2 13 8 2	Mn 54,93
	35 Br 79,916 2 7 18 8
43	
2 13 18 8 2	Tc [99]
	53 I 126,91 2 7 18 8
75	
2 13 32 18 8 2	Re 186,31
	85 At [210] 2 7 18 32 18 8

Од чланова ове групе о водонику је већ раније говорено. Елементи који непосредно долазе за њим — F, Cl, Br и J — носе заједнички назив халогени. Њима треба додати и елементат Бр. 85 — астат At. Други део групе сачињавају елементи подгрупе мангана (Mn, Tc, Re).

Као што се из приложених електронских структура види, атоми халогена окарактерисани су са седам електрона у спољњем слоју. На основу тога, могу да се опишу неке црте њиховог хемиског карактера: пошто до стабилне конфигурације спољњег слоја недостаје само по један електрон, најтипичнија једињења за халогене морају бити она, код којих они играју улогу једновалентних неметала. С друге стране, може се очекивати да ће њихова максимална позитивна валентност бити једнака седам.

Друкчији је случај код подгрупе мангана. Овде већ постоје два недовршена спољња слоја. Пошто се у најудаљенијем од језгра налазе само два електрона то тенденција да исти привуче још које електроне не постоји. Напротив, при њиховом отпуштању при стварању валентне везе поред већ два спољња, могу узети учешћа и 5 електрона идућег слоја. Зато се може очекивати да ће максимална позитивна валентност елемената подгрупе мангана такође бити једнака 7.

На тај начин по својим основним тенденцијама елементи обеју подгрупа јако се разликују један од другог: док се халогени у првом реду одликују јако израженом неметалношћу, манган и његове аналогije понашају се као метали.

§ 1. Флуор. Као и остали халогени, флуор се среће на земљиној површини искључиво у виду соли. Његова целокупна количина у земљиној кори износи 0,02%*. Главна маса флуора расејана је по разним

* Наведени подаци о распрострањености елемената у земљиној кори (А. П. Виноградов 1946 год.) свуда су изражени у атомским процентима (в. II § 3).

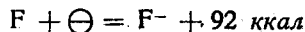
стенама. Од појединих његових природних концентрата најважнији је минерал флуорит — CaF_2 , који и служи као обичан полазни производ за добијање других једињења флуора.^{1,2}

Добијање флуора у слободном стању веома је отежано због његове изузетно велике реакционе способности. Обично се оно остварује путем електролизе истопљених соли, при чему се флуор издваја на аноди по схеми:



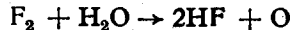
Слободан флуор се састоји из дватомних молекула. То је скоро безбојан (у дељим слојевима зеленкасто-жут) гас, оштрог раздражујућег мириса. Под обичним притиском прелази у жућкасту течност на -187° и мрзне се на -218° .^{3,4}

Са хемиске стране флуор се може окарактерисати као једновалентни неметал и то као најактивнији од свих неметала. Ово је условљено тиме, што атом флуора има врло велико сродство према електрону, тј. врло енергично привлачи валентни електрон, који му недостаје за попуњавање спољњег слоја:



Овај број — 92 ккал/гр-атом је управо квантитативан израз сродства флуора према електрону.

Већ на обичним температурама флуор се енергично једини готово са свим металима и са већином неметала. Многа хемиска једињења се под његовим дејством разарају. Тако се вода разлаже по схеми



при чему се истиснути атоми кисеоника једине не само један с другим него делимично такође и са молекулима воде и флуора. Стога, поред гасовитог кисеоника при овој реакцији увек се такође ствара водоникпероксид и флуормоноксид (F_2O). Овај последњи је безбојан гас, по мирису сличан озону.⁵⁻⁷

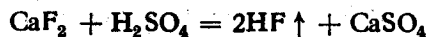
Практчна примена слободног флуора развила се тек последњих година. Углавном се употребљава за флуоровање органских једињења (тј. за замену њихових водоника флуором). Овај процес добио је данас велики технички значај, јер многи флуоро-органски производи веома су цењени за практичне сврхе. Поред слободног флуора велики практични значај имају његово водонично једињење флуороводник (HF) и многи његови деривати.

Непосредно сједињавање флуора са водоником праћено је знатним ослобађањем топлоте:



Реакција обично иде с експлозијом, која се дешава чак и при јаком клађењу гасова и у мраку. За добијање HF ова реакција непосредне синтезе из елемената нема практичног значаја.

Техничко добијање флуороводоника засновано је на дејству између CaF_2 и концентроване H_2SO_4 по реакцији:

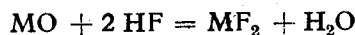


Процес се изводи у челичним пећима на $120-300^\circ$. Делови инсталације који служе за апсорпцију HF израђени су од олова.⁸

Флуороводоник је безбојан и има оштар мирис. Кључа на $+19,5^\circ$, а мрзне се тек на -83° . Флуороводоник се дими на ваздуху услед стварања капљица раствора с влагом из ваздуха. Паре HF јако нагризају органе за дисање.⁹

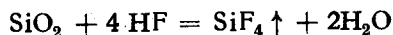
У течном стању флуороводоник је безбојна покретљива течност, скоро не проводи електричну струју. С водом се на температурама испод $+20^\circ$ меша у сваком односу. Многа неорганска једињења лако се растварају у течном HF, при чему ти раствори по правилу проводе електричну струју.¹⁰⁻¹²

Хемиске особине флуороводоника битно зависе од отсуства или присуства воде. Потпуно сув флуороводоник не дејствује на већину метала. Не реагује такође ни с оксидима метала. Ипак, ако би ова последња реакција и у најмањем степену отпочела, то би неко време ишла са спонтаним убрзањем јер се услед реакције по схеми



количина воде повећава.

На сличан начин дејствује флуороводоник и на оксиде неких неметала. Нарочито је практично важно његово дејство на силицијумдиоксид — SiO_2 (песак, кварц) јер је овај саставни део стакла. Реакција иде са стварањем гасовитог силицијумфлуорида и воде:



Стога се флуороводоник несме добијати ни чувати у стакленим судовима. Обично се његов раствор чува у боцама од олова, ебонита или парафина, на које HF не дејствује.¹³

На узајамном дејству HF и SiO_2 заснована је и примена гасовитог флуороводоника за „нагризање“ стакла. Услед острањивања честица SiO_2 с његове површине оно постаје мат, што се искоришћује да се на стаклу изведу различите ознаке, натписи итд. Ако се замени гасовити HF његовим воденим раствором, нагрижена места на стаклу остају провидна.

Растварањем флуороводоника у води праћено је доста знатним издвајањем топлоте:



У воденом раствору он се понаша као једнобазна киселина средње јачине. Раствор *флуороводоничне* киселине који долази у трговину садржи обично 40% HF.¹⁴⁻¹⁷

Флуороводонична киселина више или мање енергично реагује са већином метала. Ипак код многих случајева реакција тече само на површини метала после чега овај бива заштићен од даљег дејства киселине слојем који стварају тешко растворне соли. Тако се понаша на пример олово, што и омогућава да се они употребе за израду делова апаратуре постојаних према HF.

Соли флуороводоничне киселине називају се флуориди. Већина флуорида тешко се раствара у води — од једињења најобичнијих метала добро се растварају само флуориди Na, K, Ag, Al, Sn и Hg. Све соли хлороводоничне киселине су отровне. Сама она кад падне на кожу изазива болне опекотине, које тешко зарашћују (нарочито на ноктима). Стога при раду са флуороводоничном киселином треба употребити гумене рукавице.^{18,19}

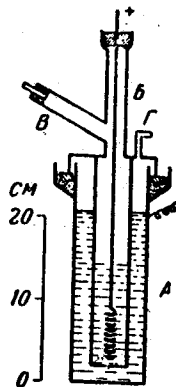
Практично примена флуороводоничне киселине доста је разноврсна. Поред нагризања стакла, она се употребљава у индустрији нафте (код синтезе високо квалитетних бензина), у индустрији врења (за уништавање штет-

них бактерија при врењу), за отстрањење песка са металног лива, при анализама минерала итд. Широке практичне примене имају такође неки флуориди који ће бити ближе размотрени код одговарајућих елемената.

Допуне

1) Први пут је флуор опажен у флуороводоничној киселини (1810 год.). Покушаји да се издвоји овај елемент остали су дуго времена безуспешни и слободни флуор је први пут добијен тек 1886 год.

2) Просечна количина флуора у земљишту износи 0,02%, у речној води — 0,00002%, а у океану 0,0001%. Човечији организам садржи флуорова једињења углавном у зубима и костима. Зуби садрже око 0,02% флуора, при чему већи део те количине долази на глеђ, чији хемиски састав приближно одговара формули $\text{Ca}_2\text{F}(\text{PO}_3)_2$. У појединим костима садржи флуора јако је променљив. За организме растиња концентрација флуора није карактеристична. Од културног биља сразмерно су њиме богати лук и сочиво.



Сл. 134. Електролизер за добијање флуора

3) Згодан лабораториски апарат за добијање флуора показан је на сл. 134. Електролизис се излаже лако топљива смеша састава $\text{KF} \cdot 3\text{HF}$, стављена у спољни бакарни суд А, који служи као катода. У бакариом цилиндру Б, који је у свом доњем делу снабдевен отворима, налази се анода од дебеле никлене жице. Флуор који се издваја излази кроз цев В (а водоник кроз одвод Г). Сва места састава појединих делова апарата начињена су од запушача израђених из CaF_2 и преручених смешом PbO и глицерина.

Код индустриског добијања флуора као електролит служи пре свега смеша састава $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ (често са малим додатком LiF). Процес се изводи на температурама од око 100° у челичним електролизерима са челичним катодама и угљеним анодама.

4) Растојање између језгра у молекулу F_2 износи 1,44 Å. Термичка дисоцијација флуора према једначини $\text{F}_2 + 72 \text{ ккал} \rightleftharpoons 2\text{F}$ постаје приметна тек на врло високим температурама. Треба приметити да за енергију дисоцијације молекула F_2 за сада нема једне опште признате вредности: разним методама су добијене вредности, које леже у границама између 72—33 ккал/мол.

5) Огромна већина метала непосредно се једини с флуором већ под обичним условима. Ипак у многим случајевима узајамно дејство се ограничава услед стварања површинске скраме флуоровог једињења, које чува метал од даљег нагризања. Тако се понашају на пример Cu , Ni и Mg , који су због тога практично доста отпорни према флуору (у одсуству влаге). Неки метали (на пример Au и Pt) реагују с њим тек на доста високим температурама.

Пошто су цуророва једињења с неметалима обично лако испарљиве материје то њихово стварање не штити површину неметала од даљег дејства флуора. Стога дејство овог на неметале често бива знатно енергичније, него на многе метале. На пример силицијум, фосфор и сумпор запале се у атмосфери флуора. Аналогно се понаша такође и аморфни угљеник (дрвени угаљ), док графит реагује само на температурама црвеног усјања. Са азотом и кисеоником флуор се непосредно неједини.

Од воденикових једињења са другим елементима флуор одузима водоник. Већину оксида разлаже с истискивањем кисеоника. Треба поменути постојаност угљеникових оксида — CO и CO_2 према флуору.

6) Оксид флуора (друкчије — флуор моноксид — OF_2) може да се добије логаном пропуштањем флуора кроз 2%-ни раствор NaOH . Реакција, изгледа, иде по једначини: $2\text{F}_2 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O} + \text{F}_2\text{O} \uparrow$. Молекул F_2O има структуру равнокраког троугла [$d(\text{FO}) = 1,38 \text{ \AA}$, $\angle \text{FOF} = 101,5^\circ$] Хлађењем до -145° оксид флуора прелази у интензивно жуту течност, која се мрзне на -224° . Без обзира на то што је F_2O ендотермно једињење (топлота стварања — 11 ккал) он је поред свега тога сразмерно постојан, на пример, он се при загревању до 200° не разлаже. Скоро се не разлаже хладном водом, у којој се мало раствара. Напротив у додиру с алкалним течностима или под дејством јаких редукционих средстава разлагања F_2O иде врло брзо. Оксид флуора је врло отрован.

7) При дејству тихог електричног пражњења на смешу гасовитог флуора и кисеоника, охлађену течним ваздухом, стварају се наранџаста кристали флуоровог оксида састава F_2O_2 (т.т. -163°). Ови последњи су постојани само испод -95° , а на вишим температурама разлажу се на елементе.

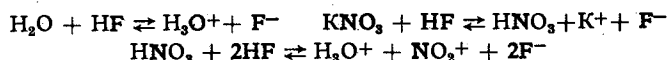
8) У лабораторијама се за добијање чистог флуороводоника употребљавају мали апарати, направљени цели од платине (или бакра). Као полазна материја служи врло бри-

жљиво осушени кисели калијумфлуорид ($KF \cdot HF$), који се при загревању разлаже с издвајањем HF . Добијени производ често садржи као механички повучену примесу кисели калијумфлуорид. У циљу пречишћавања он се предестилише на $35-40^\circ$. Потпуно безводни или скоро потпуно безводни флуороводоник тренутно угњенише хартију за цеђење. Ова проба по каткад се искоришћује као контрола, да се види у коме је степену осушен. Безводни флуороводоник најбоље се чува у сребрној посуди охлађеној ледом

9) Веза $H-F$ окарактерисана је растојањем између језгра $0,92 \text{ \AA}$, енергијом 148 ккал и веома великом поларношћу ($0,45$). Ово последње условљава јако изражену склоност флуороводоника ка асоцијацији помоћу стварања водоникових веза по схеми... $H-F \dots H-F \dots$. Енергија те везе износи око 7 ккал/г-ајом , тј. она је нешто јача него водонична веза између молекула воде. Као што показује одређивање густине пара близу тачке кључања, молекули гасовитог флуороводника имају средњи и састав који је приближно изражен формулом $(HF)_4$. При даљем загревању асоцирани агрегати се постепено разлажу и привидна (средња) молекулска тежина смањује се тако да већ око 90° достиже вредност 20, која одговара простим молекулима HF (сл. 135).

10) Као и густина ($0,99$), диелектрична константа течном флуороводоника (84 на 0°), врло је блиска одговарајућој вредности за воду. Поред ове, од неорганских једињења у течном HF лако се растварају флуориди, нитрати и сулфати једновалентних метала (и амонијума), теже — аналогне соли Mg, Ca, Sr и Ba . У низу $Li-Cs$ и $Mg-Ba$, тј. с појачањем металног карактера елемената, растворљивост се повећава. Алкалне и земноалкалне соли других халогена растварају се у HF с издвајањем халогенводоника. Соли тешких метала у течном HF по правилу се не растварају. Практично су нерастворљиви такође и други халогено водоници. Концентрирана сумпорна киселина дејствује на течни HF по схеми: $H_2SO_4 + 2HF \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_3F + F^-$

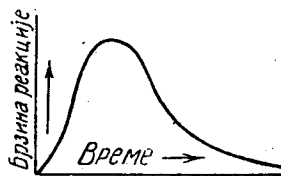
11) Раствори воде и соли у течном флуороводонику добро проводе електричну струју што је условљено дисоцијацијом, на пример, по схемама:



Аналогни однос према HF карактеристичан је и за неке органске молекуле, које садрже кисеник. Тако у воденој средини, глюкоза је типичан неелектролит, а у течном HF , напротив, типичан електролит услед реакције по схеми: $C_6H_{12}O_6 + HF \rightleftharpoons [C_6H_{12}O_6 \cdot H]^+ + F^-$

12) Кристали чврстог флуороводоника састављени су из ланаца $\dots FH \dots FH \dots$ $FH \dots$ шевуљастог облика, остварених преке водоничних веза. Растојање $d(FH)$ код таквих ланаца износи $2,7 \text{ \AA}$, а угао шевуљастог поретка — 134°

13) У главном тексту размотрени случајеви реакције сувог флуороводоника са оксидима метала и неметала могу да послуже као типичан пример аутокаталитичких реакција, тј. таквих процеса, код којих се катализатор (у даном случају вода) не уводи у систем споља, већ је то један од продуката реакције. Као што показује слика 136 брзина ових процеса у почетку расте с повећањем количине катализатора, у систему до неког максимума после чега почиње постепено да се смањује услед снижавања концентрација материја које реагују.



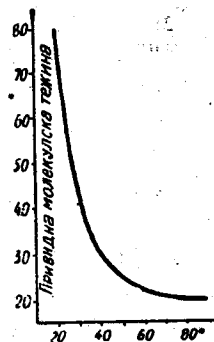
Сл. 136. Схема тока аутокаталитичке реакције

14) Техничка флуороводонична киселина обично садржи читав низ примеса $Fe, Pb, As, H_2SiF_6, SO_2$ и др. Да би се, углавном, пречистила, подвргава се дестилацији у апаратури која је цела од платине (или олова) одбацујући прве фракције дестилата. Ако ово пречишћавање није довољно техничка се киселина преводи у кисели калијумфлуорид, који се затим разлаже загревањем а добијени флуороводоник

раствара у дестилованој води.

15) За флуороводоник карактеристично је да с водом гради азеотропну смешу која кључа на 112° (II § 6 доп. 4). Она садржи око 37% HF . Та азеотропна смеша добија се разуме се при дестилацији како јаче тако и разблаженије киселине.

16) На ниским температурама флуороводоник гради непостојана једињења с водом састава $H_2O \cdot HF, H_2O \cdot 2HF$ и $H_2O \cdot 4HF$. Сразмерно је најпостојаније прво (т.т. -35°), које треба сматрати као флуорид оксохијума — $(H_2O)F$.



Сл. 135. Зависност асоцијације HF од температуре

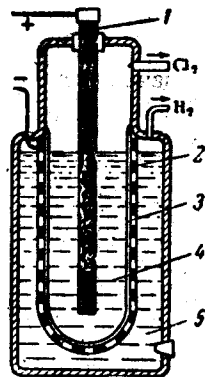
17) Поред обичне електролитичке дисоцијације по једначини $\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}'$ ($K = 7 \cdot 10^{-4}$) за растворе флуороводоничне киселине карактеристична је равнотежа: $\text{F}' + \text{HF} \rightleftharpoons \text{HF}_2$. Вредност константе ове равнотеже ($[\text{HF}_2]/[\text{F}'][\text{HF}] = 5$) показује да се у прилично jakim растворима флуороводоничне киселине налази више сложених анјона HF_2 , него простих анјона F' . Ова тенденција стварања јона HF_2 (који имају линеарну структуру са $d(\text{FF}) = 2.3 \text{ \AA}$); аје своје обележје целој хемији флуороводоничне киселине и њеним једињењима.

18) Веома карактеристично је за флуороводоник стварање производа адисије с флуоридима најактивнијих метала. Ова једињења по правилу добро кристалишу и имају одређену температуру топљења. Као пример могу да послуже једињења калијума — $\text{KF} \cdot \text{HF}$ (т.г. 239°), $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ (62°), $\text{KF} \cdot 3\text{HF}$ (66°) и $\text{KF} \cdot 4\text{HF}$ (72°). Последње од ових није издвојено у чистом стању, али је његово постојање несумњиво доказано. Структура ових производа адисије одговара вероватно формулама типа $\text{K}[\text{F}(\text{HF})_n]$ с водоничним везама између јона F^- и молекула HF . Закисељени раствор KF може се згодно искористити за нагрзање стакла. Разблажени раствори KHF_2 некад су се примењивали за удаљавање мрља од рђе.

19) При раду са флуороводоником и другим флуоридима треба бити предострожан јер сва ова једињења су мање или више отровна. Сам флуороводоник осим тога што нагрза слезокожу разарава такође нокте и зубе. Поред тога он таложи калцијум у ткивима. Као средство за прву помоћ при jakim тровањима флуоридима служи 2%-ни раствор CaCl_2 . Код опекотина флуороводоничном киселином озлеђено место треба лагано (неколико часова) умивати струјом хладне воде а затим ставити на њега облогу од свеже справљене смеше глицерина и 20%-ног MgO .

До хроничног тровања флуоридима може доћи како услед повећања њихове количине у води за пиће тако и удисањем истих с ваздухом у виду прашице. Као последица хроничног тровања опажа се оштећење глеђи код зуба. Нарочито се повећава крстост костију, што ствара предуслов да се лакше ломе. Има података да повишење количине флуора у води и ваздуху изазива зубоболу. Осим непосредно у индустрији флуорида са могућношћу хроничног тровања флуором једињењима треба особито рачунати и приликом производње алуминијума и суперфосфата.

2. Хлор. Овај елемент, откривен 1774 год. по својој распрострањености у природи близак је флуору. На његов део долази 0,02% од целокупног броја атома у земљиној кори. Човечији организам садржи 0,25% хлора по тежини.



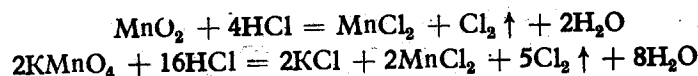
Сл. 137. Схема електролизера за добијање хлора: 1) угљена анода; 2) гвоздена катода; 3) азбестна дијафрагма; 4) раствор NaCl ; 5) раствор NaOH

Примарни облик налажења хлора у природи одговара његовој изванредној распрострањености: мале количине тога елемента улазе у састав различитих минералних стена земљине коре. Као резултат утицаја воде, у току милиона година, на разарању стена и испирању из њих свих растворљивих састојака, једињења хлора гомилала су се у морима. Исушење ових довело је до стварања на многим местима земљине лопте моћних лежишта NaCl , који и служи као главна сировина за добијање свих једињења хлора.

Као практично најважнији од свих халогена, хлор се у огромним количинама употребљава за белење тканина и целулозе, стерилисање воде за пиће (око $1,5 \text{ gr}$ на 1 m^3) и за справљање низа производа у разним гранама хемиске индустрије. Светска потреба у хлору износи око 2 млн. т. годишње.

Данас се хлор технички добија скоро искључиво електролизом јаког раствора NaCl (сл. 137). При томе се на аноди издваја хлор ($2\text{Cl}' - 2\ominus = \text{Cl}_2 \uparrow$), а у катодном простору издваја се водоник ($2\text{H}' + 2\ominus = \text{H}_2 \uparrow$) и ствара се NaOH . Добијени хлор прелази под притиском у жуту течност већ на обичној температури. Чува се и транспортује у челичним боцама, где је сабијен под притиском од око 6 атм.

За лабораториско добијање хлора обично се искоришћује дејство соне киселине на MnO_2 или $KMnO_4$:



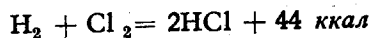
Друга од ових тече много енергичније од прве (која захтева загревање). Слободан хлор је жутозелени гас, који се састоји од двоатомних молекула. Под обичним притиском прелази у течно стање на -34° , а мрзне се на -101° . Једна запремина воде раствара око две запремине хлора. Створени раствор се често назива „хлорном водом“¹

Слично флуору, хлор се одликује оштрим мирисом. Удисање хлора изазива запаљење органа за дисање. Као против отров при јаким тровањима хлором примењује се удисање пара смеше алкохола и етра. Такође је корисно удисање пара амонијака.²

По својој главној хемиској структури хлор је сличан флуору; он је такође врло активан једновалентни неметал. Ипак је сродство хлора према електрону (85 ккал) мање него код флуора. Стога је овај способан да одузме електрон од хлора (по схеми $Cl^- + F \rightarrow F^- + Cl$), тј. да га истискује из једињења.

У вези с мањим сродством према електрону, неметалне особине хлора изражене су слабије него код флуора. Али је ипак његова хемиска активност поред свег тога врло велика; хлор се непосредно једини скоро са свим обичним металима, (каткад само у присуству трагова воде или при загревању) и са свима неметалним елементима, осим С, N и О. Важно је приметити, да при потпуном отсуству влаге хлор практично не дејствује на гвожђе. То и омогућава да се он чува у челичним боцама.^{3,4}

Дејство хлора на водоник по реакцији



на обичној температури и на дифузној светлости је веома споро, а реакција иде с експлозијом само при загревању смеше гасова или при јачем његовом осветљавању (непосредном сунчевом светлошћу, запаљеним магнезијумом итд.) Детаљним изучавањем ове реакције могуће је било објаснити суштину њених појединих елементарних процеса.

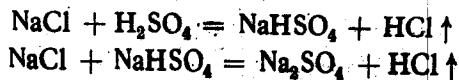
Пре свега на рачун енергије ($h\nu$) ултраљубичастих зракова (или загревањем) молекули хлора дисосују се на атоме, који затим реагују с молекулима водоника стварајући HCl и атом водоника. Овај са своје стране реагује с молекулом хлора, стварајући HCl и атом хлора итд. Цео процес може бити изражен овом схемом:

- 1) $Cl_2 + h\nu = Cl + Cl$ (почетни надражај)
- 2) $\dots \dots \dots Cl + H_2 = HCl + H$
- 3) $\dots \dots \dots H + Cl_2 = HCl + Cl$ итд.

На тај начин ствара се као неки ланцац сукцесивних реакција, при чему се на рачун сваког почетно надраженог молекула Cl_2 , ствара 100 хиљада молекула HCl . Реакције овога типа зову се ланчане. Оне играју велику улогу код многих хемиских процеса.⁵

Данас је директна синтеза главни индустриски начин добијања HCl . Као почетне сировине служе хлор и водоник који се једновремено издвајају при електролизи раствора $NaCl$. Ток процеса омогућен је мешањем оба гаса тек у моменту реакције.⁶

Други на јан техничког добијања HCl заснива се на реакцији између NaCl и концентроване H_2SO_4 по реакцијама:



Прва од ових тече у знатној мери већ под обичним условима и практично до краја — при слабом загревању, друга иде тек на вишим температурама. За извођење процеса служе специјалне механичке пећи великог капацитета.^{7,8}

Хлороводоник је безбојан гас (т.т. -112° , т.к. -84°). У отсуству влаге на обичним температурама не дејствује на већину метала и њихових оксида. Гасовити кисеоник оксидише га само при загревању.⁹⁻¹¹

На ваздуху се хлороводоник дими услед стварања капљица магле с воденом паром. Његова растворљивост је врло велика: под обичним условима 1 запремина воде може да апсорбује до 450 запремина хлороводоника. Растварање тече са знатним ослобађањем топлоте:



Раствор HCl у води назива се *хлороводонична* (друкчије *сона*) киселина. Она припада броју најјачих киселина. Концентрована сона киселина има спец. теж. 1,19 и садржи око 37% хлороводоника.¹²⁻¹⁴

Слично другим јаким киселинама, HCl енергично раствара многе метале, реагује са оксидима метала итд. Њене соли називају се *хлориди* ма. Већина хлорида се лако раствара у води. Од једињења најобичнијих метала тешко растворљиви су хлориди сребра и олова.

Сона киселина се у великим количинама употребљава у хемиској, металуршкој и другим гранама индустрије. Широке практичне примене имају такође и многе њене соли.

Непосредно дејство хлора на кисеоник не доводи до стварања кисеоничних једињења хлора, који могу да се добију само посредним методама. При проучавању начина њиховог постојања, целисходно је поћи од реверсивне реакције између хлора и воде



Под обичним условима у zasiћеном раствору хидролизовано је око половине целокупног раствореног хлора.

При хидролизи хлора стварају се две киселине — сона и *хипохлораста* (HOCl) — прва је врло јака, а друга — врло слаба (слабија од угљене). Ова оштра разлика у јачини обеју киселина може се искористити за њихово одвајање.

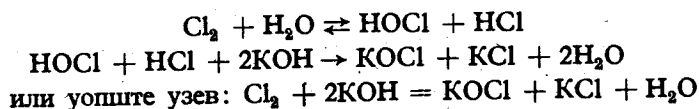
Ако се у води размути прашак креде (CaCO_3) и затим пропусти кроз њу хлор, то ће сона киселина реаговати с кредом (по једначини $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$), док ће се хипохлораста нагомилавати у раствору. Ако се реакциона смеша подвргне дестилацији, у прихватном суду добиће се разблажен раствор HOCl .

Пошто је HOCl слабо постојано једињење, она се споро разлаже чак и у тако разблаженим растворима. Соли хипохлорасте киселине називају се *хипохлорити* ма. Сама HOCl као и њене соли врло су јака оксидациона средства.

Практична метода за добијање хипохлорита заснована је на искоришћењу поменуте реверсивне реакције између хлора и воде. Пошто обе материје на десној страни једначине — HCl и HOCl — дају у раствору јоне H^+ , а оба

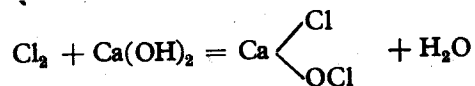
полазна производа — Cl_2 и H_2O — не стварају такве јоне (тачније, скоро их не стварају), то се може равнотежа померити удесно, везујући јоне H^+

Ово се може најпростије извести, ако унесемо у реакциону смешу неку алкалију. Пошто ће се јони H^+ , уколико се буду стварали, одмах везивати са јонима OH^- у недисосоване молекуле воде, то ће се равнотежа практично померити сасвим удесно. Узимајући, например, KOH , имаћемо



Као резултат реакције хлора с раствором алкалија добија се, према томе, смеша соли хипохлорасте и соне киселине. Ова реакција има велики технички значај, пошто добијени раствор хипохлорита има јаке оксидационе особине и много се примењује за белење тканина (памучних, и ланених) и хартије.^{16,17}

Дејством хлора на јевтинију базу — $\text{Ca}(\text{OH})_2$ („гашени креч“) — ствара се тзв. хлорни креч. Реакција се може приближно изразити једначином:



према којој је хлорни креч мешовита со соне и хипохлорасте киселине.

Хлорни креч је бео прах, који има јаке оксидационе особине. Он се примењује у знатним количинама за белење и дезинфекцију, а служи такође као један од главних дегазатора, тј. материје за уништавање бојних отрова.^{18,19}

Слободна хипохлораста киселина може да претрпи у раствору три различита типа промена, које теку независно једна од друге, и зато се називају паралелним реакцијама:

- 1) $\text{HOCl} = \text{HCl} + \text{O}$
- 2) $2\text{HOCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2\text{O}$
- 3) $3\text{HOCl} = 2\text{HCl} + \text{HClO}_3$

Сви ови процеси могу да теку једновремено, али њихове релативне брзине јако зависе од постојећих услова. Ако се ови измене, може се постићи, да претварање иде само у једном правцу.

Под дејством директне сунчеве светлости разлагање хипохлорасте киселине иде практично до краја по првој једначини. Исто тако иде оно у присуству материја које лако везују кисеоник, а такође и у присуству неких катализатора (например, соли кобалта).²⁰

При разлагању по другом типу добија се гасовит продукт — хлормоноксид (Cl_2O). Ова реакција иде претежно у присуству материја, које одузимају воду (например CaCl_2). Хлормоноксид је експлозиван мрко жут гас, мириса сличног хлору. При дејству Cl_2O на воду ствара се HOCl , тј. хлормоноксид је анхидрид хипохлорасте киселине.^{21,22}

Распадање HOCl по трећем типу нарочито лако иде при загревању. Због тога се дејство хлора на загрејани раствор базе изражава збирном једначином:

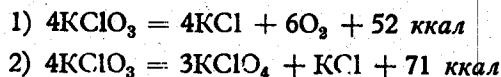


Производи реакције су KCl и калијумова со *хлорне* киселине (HClO_3). Пошто се ова со тешко раствара у хладној води, то се при хлађењу течности она таложи.

Слободна HClO_3 може постојати само у раствору и јака је киселина, дисосована приближно у истом таквом степену као HCl и HNO_3 . Једновремено, она је веома енергично оксидационо средство. Њен анхидрид је непознат.

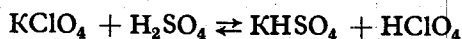
Супротно слободној HClO_3 , њене соли (хлорати) не понашају се у растворима као оксидациона средства. Већина од њих је безбојна (као и сама HClO_3) и добро се растварају у води. Сви су јако отровни.²³⁻²³

При загревању KClO_3 до 356° он се топи, а око 400° почиње да се разлаже при чему његово распадање може ићи у два правца:



Реакција тече претежно по првом типу у присуству катализатора (MnO_2 и сл.) по другоме — у његовом отсуству. Калијумперхлорат, који се ствара при распадању по другоме типу врло се мало раствара у води и стога може да се лако одвоји од калијумхлорида.²

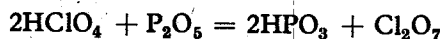
Дејством концентроване сумпорне киселине на калијумперхлорат може се добити слободна *перхлорна киселина* (HClO_4), безбојна, на ваздуху јако пушљива течност. Пошто под смањеним притиском HClO_4 дестилише без разлагања то се може лако издвојити из реакционе смеше:



Безводна HClO_4 слабо је постојана и некад експлодује просто при стајању, међутим њени водени раствори су потпуно постојани. Као оксидационо средство, HClO_4 је много мање активна него HClO_3 и у разблаженим растворима практично не показује оксидационе особине. Напротив киселинска својства су код ње необично јака: она је најјача од свих познатих киселина.

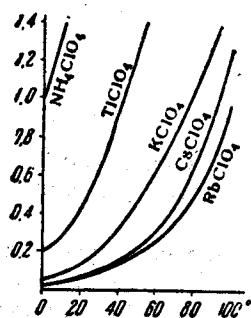
Соли HClO_4 , са мало изузетака (сл. 138), врло су лако растворљиве у води. Многе од њих се добро растварају такође у органским растворачима (алкохолу и сл.). Као и сама киселина већина перхлората је безбојна.³⁰⁻³¹

При загревању смеше перхлорне киселине и анхидрида фосфорне киселине (P_2O_5) дестилише безбојна уљаста течност, *анхидрид перхлорне киселине*, који настаје према реакцији:



Мада при јаком загревању (и од удара) Cl_2O_7 експлодује, ипак је он много постојанији него Cl_2O . Дејством воде на њега лагано се ствара перхлорна киселина.³²⁻³⁴

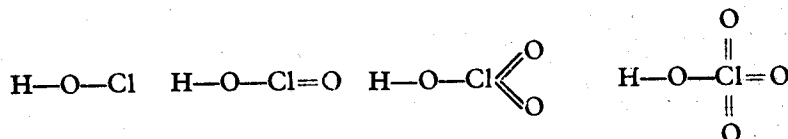
Мада смо већ дали називе појединих кисеоничних киселина и соли хлора ипак је корисно ставити их један поред другог, укључујући ту још и слабо постојану киселину HClO_2 .



Сл. 138. Растворљивост неких перхлората (мол на литар H_2O)

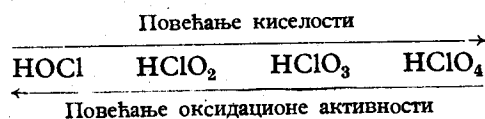
Киселина	Формула	Назив соли
Хипохлораста	HOCl	Хипохлорити
Хлораста	HClO_2	Хлорити
Хлорна	HClO_3	Хлорати
Перхлорна	HClO_4	Перхлорати

Структурне формуле све четири киселине изгледају овако:



Као што се из ових формула види, валентност хлора у поменутиим киселинама мења се по реду: +1, +3, +5, +7.

Ако упоредимо особине кисеоничних киселина хлора једне с другим по најважнијим њиховим хемиским особинама — киселост и оксидационе активности — добићемо ову схему:



Киселост се према томе мења супротно оксидационој активности, која је тим већа, што је мање постојана посматрана киселина. Дсиста, хипохлораста и хлораста киселина постоје само у разблаженим растворима; концентрацију хлорне киселине могуће је довести већ до 40%, а перхлорна је позната и у безводном стању. Прве три киселине у растворима се постепено разлажу, а перхлорна, пак, под тим истим условима може да се чува ма колико дуго. Одговарајуће соли обично су знатно постојаније од слободних киселина, али њихова релативна постојаност је приближно иста таква као и постојаност киселина.³⁵

Допуне

1) Растојање између језгра у молекулу Cl_2 износи 1,98Å. Термичка дисоцијација према једначини $\text{Cl}_2 + 58 \text{ ккал} \rightleftharpoons 2\text{Cl}$ постаје приметна тек око 1200°. У течном стању хлор има спец. теж. 1,4. Из воденог раствора zasiћеног на 0°, издваја се жућкасти кристало-хидрат $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Знатно теже (око четири пута) него у води раствара се хлор у zasiћеном раствору NaCl који се зато и подесно може искористити за скупљање хлора изнад течности. Најпогоднији органски растварач за рад с њим је угљентетрахлорид (CCl_4) на који хлор хемиски не дејствује.

2) Крајње допуштена концентрација слободног хлора у ваздуху у индустријским предузећима је 0,001 mg l. Бављење у атмосфери која садржи 0,01% хлора и више, брзо доводи до тешког обољења. Као знак јаког тровања јавља се мучан кашаљ. Настрадаоном је неопходно пре свега обезбедити потпуни мир; такође је корисно удисање чистог кисеоника. Хронично тровање хлором у малим концентрацијама изазива зеленкасту боју лица, болест бронхије, јако мршављење и превремену старост. Уједно с тим удисање врло малих количина хлора показало се добро при лечењу кијавице.

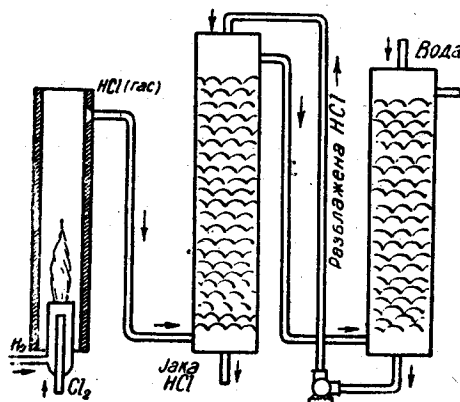
3) Средство хлора (аналогно и других халогена) према електрону може се израчунати помоћу реакција стварања хлорида према појединим стадијумима. На пример за NaCl имамо:

- 1) $[\text{Na}] = (\text{Na}) - 26 \text{ ккал}$ (топлота сублимације)
- 2) $\frac{1}{2} (\text{Cl}_2) = (\text{Cl}) - 29 \text{ ккал}$ (топлота дисоцијације)
- 3) $(\text{Na}) = (\text{Na}^+) + \ominus - 118 \text{ ккал}$ (енергија јонизације)
- 4) $(\text{Cl}) + \ominus = (\text{Cl}^-) + X \text{ ккал}$ (тражено средство према електрону)
- 5) $(\text{Na}^+) + (\text{Cl}^-) = [\text{NaCl}] + 183 \text{ ккал}$ (енергија кристалне решетке)

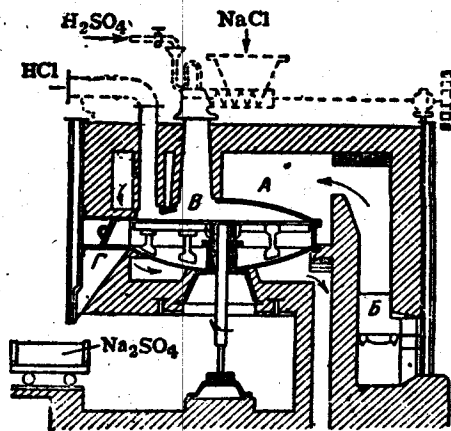
Укупно: $[\text{Na}] + \frac{1}{2} (\text{Cl}_2) = [\text{NaCl}] + (X + 183 - 118 - 29 - 26) \text{ ккал}$

С друге стране, непосредно експериментално одређена топлота стварања NaCl из елемената једнака је: $[\text{Na}] + \frac{1}{2} (\text{Cl}_2) = [\text{NaCl}] + 98 \text{ ккал}$. Према томе по Хесовом закону, $X + 183 - 118 - 29 - 26 = 98$, одакле је $X = 88 \text{ ккал}$. Просечно се из резултата сличних рачуна за низ различитих хлорида добија да је вредност средства хлора према електрону једнака 85 ккал .

4) Хлор и флуор дејствују један на други само при загревању њихове смеше изнад 200° . Под тим условима с издвајањем топлоте (12 ккал/мол) ствара се безбојни ClF (т. т. -154° , т. к. -101°), а ако се загреје с вишком флуора може да се добије безбојни ClF_3 (т. т. -83° , т. к. $+11^\circ$). Ово једињење је такође егзотермно (топлота стварања из елемената 28 ккал/мол). Обе материје одликују се својом изузетно високом реакционом способношћу. Нарочито је она велика код ClF_3 , у чијим се парама, например, стаклена вуна одмах запали.



Сл. 139. Схема постројења за синтезу HCl



Сл. 140. Схема механичке пећи за добијање HCl

сама од себе. Скоро исто толико енергично дејствује он и на материје које су саме по доби изванредно постојане, као MgO , CaO , Al_2O_3 и т. сл. Пошто ClF_3 лако отпушта флуор и на обичним температурама и пошто већ под нешто повишеним притиском прелази у течност, то се он згодно може да искористи за транспортовање флуора.

5) Очигледно је да би се ланац дат у главном тексту могао прекинути, ако би уместо трећег стадијума текла реакција: $\text{H} + \text{Cl} = \text{HCl}$. Таква могућност није искључена али је вероватноћу остварења ове реакције врло мала, јер је концентрација атома изванредно мала у поређењу с концентрацијом молекула и стога су несравњено већи изгледи да ће се догодити судар сваког од атома с молекулима другог елемента, него судари оба атома један с другим. С друге стране рачуни изведени на основу експерименталних података, показују, да се чак и при судару оба атома нествара међу њима ни издалека увек једињење; на супрот, проценат успешних судара је врло мали (в. IV § 1 доп. 16). Из истих тих разлога ланци се ретко прекидају услед реакције: $\text{Cl} + \text{Cl} = \text{Cl}_2$ и $\text{H} + \text{H} = \text{H}_2$. На пример, последња реакција се дешава у гасовитој фази само једном на сваки милион судара.

„Велика већина реакција, ако се ближе размотре, јесу ланчане реакције“ (Н. Н. Семенов). Ово често условљава отступање њихове стварне молекуларности од оне која одговара најпростијој збирној једначини; например, огледом одређена бимолекуларна реакција стварања воде из елемената условљена је управо њеним ланчастим карактером: почетак ланца даје реакција $\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{OH}$, после чега ланац се рачва по схемама $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$, $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$, $\text{O} + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{H}$ итд.

6) За техничку синтезу HCl служи апаратура схематски приказана на сл. 139. Пошто се у почетку запали смеша хлора и водоњика, она продужава да гори мирним пламеном стварајући хлороводоник. Овај затим пролази кроз две апсорпционе колоне, у којима га

вода апсорбује. У систему је искоришћен принцип противтока тј. супротни правац кретања гаса и течности, који обезбеђује потпуну апсорпцију HCl и дозвољава да се цео процес спроводи континуално.

7) Главни део механичке пећи показане на сл. 140 за добијање HCl састоји се из гвоздене пећице А, која се са свих страна греје врелим гасовима, који долазе из ложишта Б. Унутра у пећици лагано се окреће мешалка В, чије су грабље тако подешене да оне терају масу која реагује од центра пећице (где најпре долазе полазне материје) ка њеним крајевима. Издвојени хлороводоник после чишћења од прашине и хлађења, хвата се у води, а створени Na_2SO_4 пада у бункер Г (одакле се товари на вагонете). Пећ ради континуално и преради за 24 часа неколико тона NaCl.

8) С теоријске стране занимљива је метода добијања хлороводоника пропуштањем смеше хлора и водене паре кроз слој усијаног угља. Реакција под тим условима тече по једначини: $2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{C} = 4\text{HCl} + \text{CO}_2 + 69 \text{ ккал}$. Пошто је она јако екзотермна, подржава угаљ у усијаном стању на рачун своје топлоте. Ова се метода практично мало примењује јер добијени влажни хлороводоник јако разједа делове апаратуре.

9) Молекул HCl окарактерисан је растојањем језгра $d(\text{HCl}) = 1,28 \text{ \AA}$, енергијом везе 103 ккал и довољно израженом поларношћу (раздаљина дипола 0,22 Å). Под притиском од око 70 атм хлороводоник прелази у течност већ на обичној температури и слично хлору може да се транспортује до места употребе у челичним боцама. Разлагање HCl на елементе почиње да бива приметно тек изнад 1500°

10) Реакција у гасној фази према једначини $\text{O}_2 + 4\text{HCl} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2 + 27 \text{ ккал}$ је реверсивна. Испод 600° њена равнотежа померена је удесно, изнад 600° — улево. На тој реакцији била је заснована метода, која се раније често примењивала за техничко добијање хлора: пропуштањем смеше HCl и ваздуха преко загрејаног катализатора до 450° (азбест наквашен раствором CuCl_2) успевало је да се постигне принос у хлору око 70 % од теоријског.

11) Крајње допуштена концентрација хлороводоника у ваздуху индустријских предузећа износи 0,01 мг/л. Већ 0,05 мг/л брзо изазивају надражај у носу и гуши, пробаде у грудима, промуклост и сушење у грлу. При хроничном тровању његовим малим концентрацијама нарочито страдају зуби, чија глеђ брзо пропада.

12) Приближни процентни садржај HCl у воденом раствору лако је наћи, ако се са 2 помножи број разломачких цифара његове специфичне тежине. На пример, при специфичној тежини 1,19 процентни садржај једнак је $19 \times 2 = 38\%$. Према томе и обрнуто, знајући процентни садржај HCl у соној киселини неке јачине, могуће је приближно проценити и њену специфичну тежину.

13) Слично HF хлороводоник гради с водом азеотропну смешу. Ова кључа под обичним притиском на 110° и садржи 20,2% HCl. Мењањем притиска мења се и њен састав овако:

Притисак (мм)	50	150	500	760	1000	2500
Садржај HCl (%)	23,4	22,5	20,9	20,2	19,7	18,0

14) При јаком хлађењу врло концентрованих водених раствора хлороводоника, могу се из њих издвојити кристалохидрати HCl са 3,2 и 1 молекулом H_2O , који се топе разлажући се на -25° одн. -18° , одн. -15° . С течним хлором хлороводоник даје молекулска једињења састава: $\text{Cl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ и $\text{Cl}_2 \cdot \text{HCl}$, који се топе на -121° одн. -115° .

15) Сона киселина налази се у желудачном соку (око 0,5%) и игра важну улогу, јер потпомаже варење хране и убија различите заразне бактерије (нолере, тифуса итд.). Ако ове доспеју у желудац заједно са већом количином воде, то због разблажења раствора HCl оне оживе и изазивају болест у организму. Стога је за време епидемије нарочито опасна некувана вода. Повишена концентрација HCl у желуцу осећа се као „горушица“, која се отстрањује малом количином NaHCO_3 или MgO. Обратно, при недовољној концентрацији киселине желудачног сока прописује се разблажен раствор HCl.

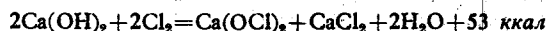
16) Услед тога што је хипохлораста киселина врло слаба ($K = 3 \cdot 10^{-8}$) она се на тканинама натопљеним раствором хипохлорита, делимично издваја под дејством угљендиоксида из ваздуха: $\text{NaOCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3 + \text{HOCl}$. Белење се заснива на оксидацији хипохлорастом киселином различитих прљавштина на тканинама. Пошто присуство NaCl при белењу не штоди, то се примењује директно раствор добијен дејством хлора на алкалије. Тај раствор се често назива „жавелска вода“. У фабрикама текстила и хартије она се обично добија електролизом раствора NaCl без дијафрагме. При томе се прво стварају NaOH и Cl_2 , који реагујући један с другим дају „жавелску воду“. После белења са њом неопходно је врло брижљиво испрати тканине, јер би их вишак NaOCl постепено разјео.

17) Кристални хипохлорит натријума може се добити истеривањем воде из његовог раствора под смањеним притиском. Он се издваја у виду кристалохидрата $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, који лако прелази у $\text{NaOCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ова се со при загревању на 70° разлаже с експлозијом.

18) На ваздуху се хлорни креч постепено разлаже углавном по једначини: $2\text{CaCl}(\text{OCl}) + \text{CO}_2 = \text{CaCl}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{Cl}_2\text{O}$. При дејству соне киселине издваја се хлор: $\text{Ca}(\text{Cl})\text{OCl} +$

+2HCl=CaCl₂+H₂O+Cl₂. Ово се каткад искоришћује за његово добијање; хлорни креч се помеша с гипсом и из добијене масе формирају се коцке, којима се напуни апарат за добијање гаса (в. сл. 69). Квалитет хлорног креча цени се обично по количини хлора који се издваја под дејством сонне киселине. Доброј трговачкој врсти приближно одговара састав 3Ca(Cl)OCl·Ca(OH)₂·xH₂O и садржи „активног“ (тј. који се издваја под дејством сонне киселине) хлора до 35 тежинских процената.

19) За добијање хлорног креча веће концентрације, који се углавном састоји из калцијумхипохлорита [Ca(OCl)₂] хлоровању се подвргава не суви Ca(OH)₂ већ његова суспензија у малој количини воде. На 30° реакција иде углавном по једначини



при чему се велики део створеног Ca(OCl)₂ издваја у виду ситног кристалног талога. После цеђења добијени и осушени технички производ садржи 45—70% активног хлора. Вода га готово потпуно раствара, док обичан хлорни креч даје обилан талог Ca(OH)₂.

20) При загревању јаког раствора хлорног креча у присуству кобалтових соли он се распада по једначини: 2Ca(Cl)OCl = 2CaCl₂ + O₂ + 26 ккал. Ова се реакција каткад искоришћује за лабораториско добијање кисеоника.

21) Молекул Cl₂O одликује се троугластом структуром (d(ClO)=1,70Å, α=111°) и поларношћу (дужина дипола 0,16Å, према мерењима у раствору). Хлормоноксид се лако претвара у црвено-мрку течност (т. т. — 121°, т. к. +2°). Најзгодније је добити га дејством хлора на свеже сталожен сув оксид живе, хладћи овај при том. Реакција тече према једначини



Експлозија течног хлормоноксида понекад се дешава већ при пресипању истог из једног суда у други, а гасовитог при загревању или при додиру са запаљивим материјама. Она тече с распадањем Cl₂O на елементе и с издвајањем велике количине топлоте: 2Cl₂O = 2Cl₂ + O₂ + 36 ккал.

22) За добијање малих количина чистих раствора хипохлорасте киселине згодно је увести хлор (али не у вишку) у суспензију живиног оксида у угљентетрахлориду. Из насталог раствора, Cl₂O се екстрахује водом. Охлађењем јаких водених раствора Cl₂O може да се добије кристалохидрат хипохлорасте киселине састава HOCl·2H₂O.

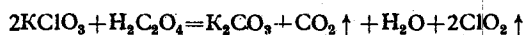
23) Од соли хлорне киселине практично је најважнији KClO₃, који се примењује у индустрији жижица, за израду сигналних ракета итд. У води лако растворљив NaClO₃ одлично је средство за уништавање корова (на железничким насипима итд.).

При загревању, калијумхлорат сразмерно лако отпушта кисеоник што се искоришћује за добијање овог у лабораторији. Истопљени KClO₃ енергично подржава горење. његова смеша са материјама које се лако оксидишу (сумпором, фосфором, шећером итд.) експлодује од удара.

24) Пошто се при реакцији поменутој у главном тексту на 1 молекул KClO₃ стварају 5 молекула KCl, знатан део сразмерно скупог КОН троши се узалудно. Да би се то избегло, најпре се начини Ca(ClO₃)₂, пропуштајући уз загревање хлор кроз воду, која садржи суспендован гашени креч: 6Ca(OH)₂ + 6Cl₂ = 5CaCl₂ + Ca(ClO₃)₂ + 6H₂O + 195 ккал. Добијени раствор помеша се затим са еквивалентном количином калијумхлорида, при чему се услед двогубе измене ствара KClO₃ и CaCl₂. Калијумхлорат може да се добије такође електролизом врућег раствора KCl. Јон ClO₃⁻, који се у хлорату налази, има облик троугласте пирамиде [d(ClO)=1,48, h=0,49Å].

25) Раствор хлорне киселине обично се добија дејством разблажене H₂SO₄ на Ba(ClO₃)₂. После цеђења од талога BaSO₄, могуће је упаравањем на ниским температурама (у вакууму) концентровати раствор до приближно 40% садржаја HClO₃. Добијена густа безбојна течност при загревању преко 40° разлаже се експлозивно. Такав раствор одликује се толико јако израженим оксидационим особинама, да се хартија, вата и т. сл. при додиру с њим запале. Разблаженији раствори HClO₃ под обичним условима прилично су постојани. Када се јако охладје постају густе и сирупасте, али немогу да кристалишу.

26) Загревањем до 60° слабо овлажене смеше KClO₃ и оксалне киселине (H₂C₂O₄) по реакцији



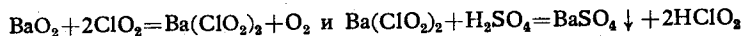
ствара се зеленкасто жут хлордиоксид, који се при хлађењу испод +10° згушњава у црвено мрку течност и може се на тај начин издвоји од угљендиоксида. Недавно је био предложан начин за добијање ClO₂ заснован на реакцији 2KClO₃ + K₂S₂O₈ = 2K₂SO₄ + O₂ + 2ClO₂, која се изводи у присуству сумпорне киселине на температурама не изнад 50°. У последње време хлордиоксид почиње да налази непосредно практичну примену (за белење итд.).

Молекул ClO_2 одликује се структуром [$d(\text{ClO})=1,49\text{Å}$, $\alpha=117^\circ$] и дужином дипола $0,35\text{Å}$ (према мерењу у раствору). У чврстом стању хлордиоид жид гради наранџасто-црвене кристале (т. т. — 59°). Густина његових пара одговара једноставној формули. Као јако ендотермно (топлота стварања — 27 ккал) и веома непостајано једињење, хлордиоксид енергично експлодује при загревању или у додиру са материјама, које могу да се оксидишу. Хлордиоксид добро се раствара у води, која га сасвим споро разлаже.

27) Реакција између ClO_2 и F_2 , јако разблажених ваздухом, у строго одређеном односу води стварању безбојног гасовитог једињења састава FClO_2 (т. т. — 115° , т. к. — 6°).

28) При реакцији ClO_2 с раствором базе лако се стварају соли двеју киселина — хлорне и хлорасије: $2\text{ClO}_2 + 2\text{KOH} = \text{KClO}_3 + \text{KClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Одвојено од хлорне могуће је добити хлорасту киселину преко њене баријумове соли по једначини:



Слабо постојана хлораста киселина ($K=5 \cdot 10^{-8}$) позната је само у разблаженим растворима, који се при стајању врло брзо разлажу. Њене соли (хлорити, по правилу, су безбојне и са изузетком AgClO_2 ($1,7\text{ gr/l}$) и $\text{Pb}(\text{ClO}_2)_2$ ($0,35\text{ gr/l}$ при 0°) добро се растварају у води. За разлику од хипохлорита они се одликују веома израженим оксидационим особинама само у киселој средини. С друге стране, под дејством KMnO_4 хлорити се могу оксидисати до хлората. Потребно је указати на могућност стварања неких хлорита при непосредном дејству одговарајућих метала (на пример Ni) на раствор ClO_2 . У чврстом стању многе соли HClO_2 лако експлодују при загревању или удару. Препарати који садрже NaClO_2 налазе примену у текстилној индустрији (за белење тканина).

29) Перхлорат калијума примењује се за справљање неких експлозивних материја. На 510° он се топи и једновремено почиње да се разлаже по једначини: $\text{KClO}_4 + 8\text{ ккал} = \text{KCl} + 2\text{O}_2$. У техници се KClO_4 добија обично електролизом раствора KClO_3 . Реакција иде по схеми: $\text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2$ (катада) + KClO_4 (анода).

30) При дестилацији разблажених раствора HClO_4 у почетку прелази води, затим разблажена киселина и на крају на 203° почиње да дестилише азеотропна смеша која садржи 72% HClO_4 . Пошто се она разлаже при кључању, дестилацију HClO_4 је боље изводити у вакууму (под притиском од 20 mm азеотропна смеша дестилише на око 111°). Концентрована (72%) киселина је постојана при стајању и не разлаже се под дејством светлости. Перхлорна киселина се примењује при хемиским анализама, на пример за издвајање испарљивих киселина из њихових соли.

Безводна перхлорна киселина (т. т. — 112° , т. к. + 39°) је веома покретљива течност, док су њени концентровани водени раствори зејтињави. Хлађењем ових може се добити кристалохидрат састава $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, који се топи тек на $+50^\circ$ и кога треба сматрати као перхлорат оксонијума $[\text{H}_3\text{O}^+]\text{ClO}_4^-$. Он се каткада делимично ствара по схеми $3\text{HClO}_4 \rightleftharpoons [\text{H}_3\text{O}^+]\text{ClO}_4 + \text{Cl}_2\text{O}_7$, и у безводној перхлорној киселини. Управо због те реакције (као последица распадања Cl_2O_7 по схеми $2\text{Cl}_2\text{O}_7 + 4\text{ClO}_2 + 3\text{O}_2$) је и условљена вероватно непостајаност безводне перхлорне киселине. Она експлодује већ при загревању изнад 90° , а некад и просто при стајању. Веома јаке експлозије настају такође ако дођу у додир са материјама које могу да се оксидишу.

31) Дејством F_2 на 72% -ну HClO_4 може да се добије безбојни *флуорперхлорат* — FClO_4 (т. т. — 167° , т. к. — 16°). Ово слабо постојано једињење има оштар мирис и веома је активно. Како у гасовитом тако и у течном стању оно се разлаже са експлозијом.

32) Структура молекула анхидрида перхлорне киселине (т. т. — 91° , т. к. + 82°) одговара формули $\text{O}_3\text{Cl}-\text{O}-\text{ClO}_3$. Угао код кисеониковог атома, који сједињава обе пирамиде ClO_3 , износи 128° . Молекул се одликује претежно израженом поларношћу (дужина дипола $0,15\text{Å}$). Са материјама, као што су сумпор, фосфор, хартија, струготине и т. сл., анхидрид перхлорне киселине на обичној температури не реагује.

33) Дејством озона на ClO_2 постаје хлортриоксид. То је тамно црвено уље (т. мржњења 3°). Одређивање молекулске тежине говори да се течност састоји из удвојених молекула (Cl_2O_6) док је у гасовитом стању равнотежа $\text{Cl}_2\text{O}_6 \rightleftharpoons 2\text{ClO}_3$ јако је померена удесно. У чистом стању је доста постојан и разлаже се само лагано, али у присуству разних органских материја лако експлодује. С водом настаје енергична реакција по схеми $\text{Cl}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO}_3 + \text{HClO}_4$. Поменути оксид претставља на тај начин мешовити анхидрид хлорне и перхлорне киселине.

34) Дејством јода на етарски раствор AgClO_4 таложи се AgI и ствара се безбојни *йероксид хлора* (Cl_2O_8). Он не испарава с парама етра и у разблаженим растворима је постојан. С металима даје перхлорате [по схеми на пример $\text{Zn} + \text{Cl}_2\text{O}_8 = \text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$], а вода га одмах разлаже на перхлорну и врло непостајану HClO_5 : $\text{Cl}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO}_4 + \text{HClO}_5$. Оба пероксидна једињења хлора позната су само у растворима.

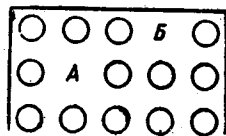
35) Пошто је од свих кисеоничних киселина хлора најпостојанија HClO_2 , могло би се очекивати, да ће се дејством хлора на базе она одмах и створити. Међутим, стварно

се у почетку добијају мање постојана једињења, која затим само постепено (брже при загревању) прелазе у постојанија. На основу проучавања низа оваквих случајева, већ је Ге-Лисак (1842 год.) формулисао такозвано правило ступњева реакције: при хемским процесима у почетку не постају обично најпостојаније материје, већ оне, које су по непостојаности најближе полазном систему.

У свим оним случајевима, када се даља претварања сразмерно мање постојаних производа дешавају врло брзо или обратно, врло споро, ми их практично или не примећујемо, или интермедијарне продукте не узимамо у обзир. Према томе ово изражено правило ступњева реакције и не пада у очи. Међутим при разматрању тока хемских процеса оно се често показује корисним.

§ 3. Атсорпција. Већ крајем XVIII века било је познато да површине чврстих тела могу привући гасове, паре и растворене материје. Та појава носи општи назив *атсорпција*. Нарочито се често срећемо са атсорпцијом водене паре, која се у већем или мањем степену задржава на површини свих предмета, који се налазе у додиру с ваздухом. Таква атсорбована или како се она друкчије зове *хигроскопна* вода битно утиче на неке особине самих овлажених материја и стога се с њом мора рачунати код многих процеса њихове техничке прераде.

Једна од материја која има најјаче развијену способност за атсорпцију тј. *за упијање површином*, јесте дрвени угаљ. Обрада прегрејаном паром на високим температурама јако повишава његове атсорпционе особине и такав *активан* угаљ постао је најважнији саставни део главног средства заштите од бојних отрова — маске. При пролазу кроз кутију отровне материје се задржавају на површини угља и на тај начин у органе за дисање улази ваздух који је од њих ослобођен¹.



Сл. 141. Схема порекла атсорпционог тока

Узрок атсорпционих способности материје може да се објасни на основу сл. 141. Код било каквог чврстог тела, његове поједине честице (атоми, молекули или јони) распоређени су у извесном поретку. При том су услови друкчији за честице које се налазе у самом телу, него за оне на његовој површини. Стварно, на пример, честица *А*, окружена је другим честицама равномерно са свих страна. Њено спољашње поље је према томе компензовано сличним пољима суседних честица са свих страна подједнако. У друкчијем положају налази се честица *Б*, јер њено поље са спољне стране није *компеновано*. Стога на површини остаје слободно поље сила, на чији рачун се могу привући к чврстом телу честице неких материја из гасова или раствора које су с њим у додиру.

Сила атсорпционог поља и његов карактер одређен је природом даног *атсорбента* (материје која упија) и распоредом честица на његовој површини. Осим тога, атсорпциона способност зависи од величине површине. Стога је разумљиво да се поједини атсорбенти могу јако разликовати један од другог по својим способностима упијања, како квантитативно, тако и квалитативно.²⁻

Практични значај атсорпционих појава врло је велики. Маске разне конструкције много се примењују при раду са различитим штетним производима. Атсорпција се непосредно искоришћује при преради шећера (за његово пречишћавање), у индустрији нафте (за издвајање бензина из природних гасова) итд. Атсорпциони процеси јесу основни процеси при бојади-сању тканина, штављењу коже итд. Као последица атсорпције неких материја, јако се снижава тврдина метала и стена што у суштини олакшава њихову механичку прераду.

Атсорпција игра главну улогу код многих каталитичких процеса и у хемији колоидних раствора. На њој су засноване такође неке важне реакције и методе аналитичке хемије. Тако најбоља реакција за доказивање слободнога јода — плаво обојење скроба — изазвано је стварањем атсорпционог једињења. Веома велики значај стекла је данас тзв. хроматографска метода оделљивања материја коју је први открио М. С. Цвет (1903 год.) и која се заснива на различитој атсорпцији од стране атсорбента појединих саставних делова полазне смеше.

Допуне

1) На сл. 142 показан је један од типова савремене маске: 1-образица од каучука, која се ставља на главу; 2-начари; 3-вентил за дисање; 4-савитљиво гумено црево; 5-кутија с филтром (која се налази за време употребе маске у нарочитој торбици). Осим угља у састав филтра улазе још неки додаци, који хемиски везују бојне отрове, а такође тампон од ваљане вуне, који служи за задржавање честица отровних димова које не атсорбује угаљ.

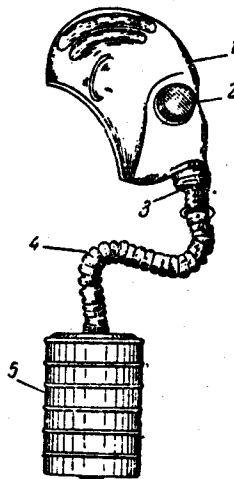
2) Главну улогу при атсорпцији играју обично дисперсионе силе (III § 6) Најчешће употребљавани атсорбенти јесу угаљ и под специјалним условима справљен силицијум-диоксид (SiO_2) — тзв. с и л и к а г е л. Мада је специфична површина оба ова атсорбента приближно једнака, (реда стотине квадратних метара на грам) по карактеру свога дејства они су битно различити. Док из раствора различитих органских материја у води угаљ упија претежно те материје, докле силикагел упија углавном воду; угаљ упија добро из воденог раствора киселине, а рђаво базе. Силикагел — обротно. Карактер атсорпције и њена величина веома зависе од претходне обраде самог атсорбента и структуре његове активне површине. У још већем степену постоји зависност од природе саме материје, која се атсорбује. На пример, угаљ много боље атсорбује из водених раствора органске материје, него неорганске, боље азотну киселину — него сону итд.

3) Атсорпциона моћ је особина не само чврстог тела, него уопште било какве површине на граници двеју фаза. Практично долази у обзир само атсорпција на чврстим телима. При томе, првом реду атсорбованих молекула може се, уопште говорећи, прикључити идући итд., услед чега се око површине атсорбента ствара п о л и м о л е к у л с к и (тј. који се састоји из многих редова) атсорпциони слој. Инак привлачење сваког идућег реда толико брзо опада, да се често ствара само м о н о м о л е к у л с к и слој.

4) На површини атсорбоване честице не стоје непомично, него врше извесна осцилаторна кретања у њеној равни. При томе могу неке од њих да се отргну и да пређу поново у фазу која се додирује с атсорбентом (гас или раствор), с друге стране на површину атсорбента непосредно удара низ нових молекула и један део може да се на њој задржи. Као резултат истовременог тока оба процеса успоставља се атсорпциона равнотежа тј. стање при коме се у јединици времена на површини задржи онолико честица колико се и удаљи с ње.

5) Очигледно је да на положај атсорпционе равнотеже, поред природе атсорбента и материје која се атсорбује, много утиче к о н ц е н т р а ц и ј а материје у фази, која се додирује с атсорбентом. Доиста, при повећању концентрације расте и количина честица, која се налази у сваком даном тренутку на површини атсорбента, тј. расте величина атсорпције. Али однос броја атсорбованих молекула према целокупном броју молекула, који се налазе у додирној фази, биће при томе мањи. На тај начин, у исти мах с порастом а п с о л у т н е величине атсорпције њена р е л а т и в н а величина (атсорбовани део у %) с повећањем концентрације смањује се.

Битни утицај на положај атсорпционе равнотеже мора имати и промена т е м п е р а т у р е. Пошто се енергија кретања молекула повећава с повишењем температуре, то ова обично изазива с м а њ е њ е атсорпције. Овакав ток промена процеса је у пуној сагласности с принципом померања равнотеже, пошто је атсорпција праћена издвајањем топлоте. *Топлота ајсорпције* може бити у појединим случајевима врло различита. На пример, при атсорпцији NH_3 на Cu она је једнака 7 ккал/гр. мол, на Ni —11 ккал/гр. мол и на Fe —17 ккал/гр. мол.



Сл. 142. Схема маске

6) У неким случајевима померање адсорпционе равнотеже долази као резултат секундарних процеса, који се дешавају на површини. Један од њих може бити растварење адсорбоване материје у адсорбенту, тј. прелаз њен с површине у унутрашњост адсорбента (а п с о р п ц и ја).

Јасно је, да се при том површина ослобађа и може адсорбовати нове количине материје. Управо тако, изгледа, и иде адсорпција водоника од стране паладијума. У целини посматрајући, процеси адсорпције и апсорпције носе општи назив *сорпција*.

Други фактор који помера адсорпциону равнотежу јесу хемиске реакције на површини. Оне могу да се дешавају како између различитих истовремено адсорбованих материја, тако између ових и самог адсорбента. Процеси првога типа односе се на каталитичке и биће детаљно проучени у идућој глави. Као пример процеса другог типа може да послужи реакција између угља и низа једињења тровалентног кобалта, која су у растворима потпуно постојана: било је примећено да при њиховој адсорпцији наступа разарање створених једињења при чему се кобалт редукује до двовалентног стања. Реакције другог типа воде ка с п е ц и ф и ч н о ј адсорпцији површином оне материје, која с њом хемиски реагује и ка промени самог карактера површине. Управо таквим реакцијама проузрокована је, изгледа, јака адсорпција алкалија од стране силикагела.

Најзад померање адсорпционе равнотеже може уследити увођењем (или стварањем у току реакције на површини) неке материје која се боље адсорбује од првобитне. У том ће случају настати и с т и с к и в а њ е првобитне материје новом уведеном, тј. померање већ успостављене равнотеже. Ако на пример, угљак који је адсорбовао HCl, прелијемо раствором HNO₃, то ће већи део HCl да се замени на његовој површини азотном киселином и прећи поново у раствор.

7) Наједноставнија правилност опажа се при адсорпцији гасова. По правилу, гас се адсорбује утолико лакше уколико је виша његова критична температура. Пошто је температура кључања приближно пропорционална критичној (2/3 вредности критичне, ако се рачуна по апсолутној скали), та иста правилност може се и друкчије изразити: материја се адсорбује из гасне фазе обично утолико више, уколико је виша њена тачка кључања. Тиме се објашњава, зашто се при пролазу ваздуха који садржи хлор, кроз маску, задржава управо хлор, а не кисеоник или азот. Истим тим је условљена адсорпција на површини чврстих тела, углавном водене паре из ваздуха, а не неких других гасова. На практичном искоришћењу оваквих разлика основане су неке важније методе раздвајања гасовитих смеша као на пример добијање криптона и ксенона из ваздуха путем њихове адсорпције на нижим температурама и затим обратно, издвајањем с површине адсорбента (д е с о р п ц и ј о м) при загревању.

8) Много сложеније стоје ствари при адсорпцији из раствора, пошто у том случају може да се адсорбује на само растворена материја, него и сам растварач. Једина правилност која се овде опажа састоји се у томе, да се материја обично адсорбује из раствора тим више што је мања њена растворљивост у даном растварачу. У вези с тим стоји делимично „испирање“ већ адсорбоване материје, када се један растварач замени другим, који њу боље раствара.

9) Посебан случај адсорпције из раствора јесте особина површине неких талога саграђених по јонском типу, да адсорбују једне јоне, радије него друге. При томе се примећује једно опште правило по коме се претежно адсорбују такви јони који граде тешко растворљива једињења са супротно наелектрисаним јонима самог талога.

Нарочито често се срећемо са површинском адсорпцијом оних јона од стране талога, које он сам садржи. Ако се на пример таложу AgNO₃ вишком раствора HCl то ће талог AgCl адсорбовати углавном управо јоне Cl⁻. Обратно при таложењу HCl вишком AgNO₃, AgCl адсорбоваће претежно јоне Ag.

Свакако да се не адсорбују на овај начин једино јони који улазе у састав самог талога. На пример, ако у разблажени раствор соли олова, додамо довољну количину кристала BaSO₄ (који је добијен при вишку H₂SO₄), могуће је на рачун адсорпције јона Pb, од стране површине талога, практично потпуно ослободити раствор од олова. Само се по себи разуме да талог при томе привлачи и еквивалентну количину одговарајућих анјона, што је већ секундарни процес.

§ 4. Подгрупа брома. Од елемената који припадају овој подгрупи, јод је откривен 1811 год., бром — 1826 год., а Бр. 85 — астат (At) добијен је вештачки 1940 год. Пошто се располагало са изванредно малим количинама овог, то његове особине нису још довољно проучене.

Земљина кора садржи $3 \cdot 10^{-5}\%$ брома, а јода $4 \cdot 10^{-6}\%$. По карактеру свога распрострањања у природи оба елемента су врло слична хлору, но стварање секундарних наслага за њих није карактеристично.

је да се за одузимање електрона од негативног јода мора да утроши тачно та иста количина енергије. У табели су дати радијуси јонова X^- и одговарајуће величине сродства према електрону

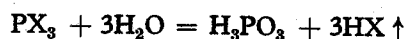
Халоген	F	Cl	Br	J
Радијус јона (Å)	1,33	1,81	1,96	2,20
Сродство према електрону (ккал)	92	85	77	72

Уколико је већи радијус јона, тј. уколико се даље од језгра налази последњи електрон, утолико је он слабије везан тј. утолико је мање сродство према електрону датог неутралног атома.

У вези са смањењем сродства према електрону у низу $F-Cl-Br-J$ сваки халоген је у томе низу способан да истисне из њихових једињења све друге који стоје десно од њега. О истискивању хлора флуором већ је раније било говора (§ 2). На сличан начин хлор истискује бром из његових једињења, а бром — јод.

Без обзира на релативно мање сродство према електрону, бром и јод су ипак врло активни неметали. С многим металима и неким неметалима (на пример о фосфором) реагују на обичним температурама. При том бром по активности само мало уступа хлору, док се јод већ знатно разликује од њега.

Бром реагује с водоником тек при загревању. Јод реагује с водоником само при довољно јаком загревању и то непотпуно, јер почиње и обратна реакција — разлагање јодоводоника. Сами по себи оба халогеноводоника не налазе никакву значајнију техничку примену. У лабораторији их је најзгодније добити разлагањем одговарајућих халогенских једињења фосфора водом по схеми:



Реакција иде лако већ на обичној температури.

Слично хлороводонику, HBr и HJ јесу безбојни гасови који се пуше на ваздуху и врло добро растварају у води. Неке њихове особине упоређене су са особинама HF и HCl у приложеној табелици и на сл. 143. Овде су такође престављени и радијуси јонова X^- , који приближно карактеришу димензије молекула одговарајућих халогеноводоника.

Халогено-водоник	Топлота стварања из елемената (ккал/гр мол)	Отстојање језгара (Å°)	Поларност везе Н—Х	Дужина молекуларног дипола (Å°)	Температура топљења (°C)	Температура кључања (°C)	Степен дисоцијације у 0,1 n раствору %
HF	64	0,92	0,45	0,41	— 83	+20	8,0
HCl	22	1,28	0,17	0,22	—112	—84	92,6
HBr	8	1,41	0,12	0,17	— 88	—67	93,5
HJ	—6	1,62	0,05	0,08	— 51	—35	95,0

Као што се из сл. 143 види особине халогеноводоника у низу $HJ-HBr-HCl$ мењају се врло правилно, али при прелазу на HF опажају се више или мање оштри скокови каткад чак и у супротном смислу од општег хода. Ово је условљено великом асоцијацијом флуороводоника, која не постоји код његових аналога.¹¹

По својим хемиским особинама HBr и HJ су врло слични хлороводонику. Слично овом, они у безводном стању не дејствују на већину метала и њихове оксиде док у воденом раствору дају врло јаку бромоводоничну и јодоводоничну киселину. Соли прве зову се бромиди, друге — јодиди

Главни извори за индустриско добијање брома су воде неких сланих језера (0,01—0,5% Br) и морска вода (0,007% Br). Делимично, он се такође добија из бромних једињења која се налазе као незнатне примесе у природним налазиштима калијумових соли, а и из петролејских вода нафтоносних области (0,01—0,1% Br).

За индустриско добијање јода главни значај имају поменуте петролејске воде, које садрже просечно 0,003% J. Други извор овог елемента је водено биље чији пепео обично садржи до 0,5% J.

За добијање слободног јода и брома искоришћује се реакција истискивања истих из њихових соли помоћу хлора. Бром се притоме издваја у облику тешке мрко-црвене течности — јод у чврстом стању. Годишња светска производња брома износи неколико десетина хиљада тона, јода — неколико хиљада тона.¹⁻⁵

По својим физичким особинама бром и јод се природно укључују у један ред са хлором и флуором, као што се види из приложене таблице (у коју је такође укључен и водоник).

Хемиска формула	Молекулска тежина (заокружено)	Под обичним условима		Температура топљења	Температура кључања
		агрегатно стање	боја		
H ₂	2	гас	безбојан	-259	-253
F ₂	38	гас	скоро безбојан	-218	-187
Cl ₂	71	гас	жута зелен	-101	-34
Br ₂	160	течност	црвено-мрк	-6	59
I ₂	254	чврсто тело	црно-љубичаст	113	184

Исто тако се правилно мења у целом низу ових елемената и њихова постојаност према загревању — енергија дисоцијације молекула уколико је већа, уколико је мање растојање између језгра оба њихова атома:

Молекул	H ₂	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
Растојање између језгра	0,74	1,44	1,98	2,28	2,66
Енергија дисоцијације (ккал/мол)	104	72	58	46	36

Распадање молекула јода на поједине атоме почиње да бива приметно већ на 600°, а молекула водоника — тек изнад 2000°.

Специфична тежина брома једнака је 3,1, а јода — 4,9. Растворљивост брома у води под обичним условима износи 35 гр, а јода — 0,3 гр. на литар. Оба ова халогена (и астат) много се лакше растварају у различитим органским растварачима него у води.

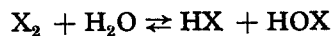
Паре брома и јода имају оштар мирис. По своје отровном дејству бром је врло сличан хлору. Паре јода такође проузрокују оштро раздражујуће дејство на слузокожу. Као петопроцентни алкохолни раствор (јодна тинктура) јод се примењује за стерилизацију рана. Јод улази такође у састав низа других медицинских препарата. Бром налази главну примену за израду специјалних додатака који побољшавају квалитет моторних бензина. У мањим количинама он се употребљава и у низу других грана индустрије.⁶⁻⁹

По својој најкарактеристичнијој хемиској функцији бром и јод су једновалентни неметали. Као што је већ раније поменуто (§ 1), хемиска активност неметала може се окарактерисати величином његовог сродства према електрону, тј. оном енергијом, која се издваја при сједињавању сувишног електрона с одговарајућим неутралним атомом. Очигледно

(а халогеноводоничних киселина уопште — халогениди). Растворљивост бромида и јодида у већини случајева блиска је растворљивости одговарајућих хлорида. Постојање негативног једновалентног јона у растворима карактеристично је и за астат.^{14,13}

Битније разлике између HJ , HBr и HCl опажају се у њиховом понашању према оксидационим средствима. Молекулски кисеоник постепено оксидише јодоводоничну киселину већ на обичној температури (при чему се под дејством светлости реакција јако убрзава). На бромоводоничну киселину дејствује знатно спорије, док се сона уопште не оксидише молекулским кисеоником. Пошто ипак сона киселина може да се оксидише дејством MnO_2 и т.сл., из изложеног изилази да халогеноводоници (осим HF) могу да служе као материје, које одузимају кисеоник тј. као редукционе материје, при чему је најактивнији у том погледу HJ . Гасовити јодоводоник може шта више да гори у атмосферни кисеоника (дајући H_2O и J_2). И за једињења негативног једновалентног астата карактеристично је да се у растворима може лако да оксидише.^{14,15}

При проучавању кисеоничних једињења брома и јода, исто као у случају хлора, згодно је поћи од реверсивне реакције

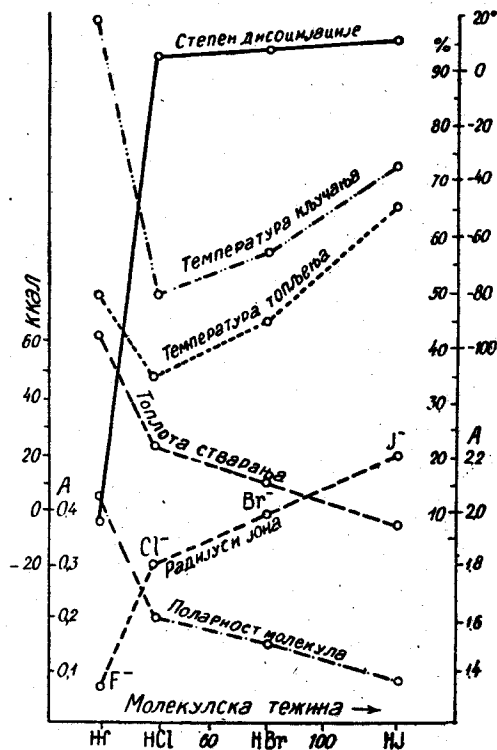


чија је равнотежа при прелазу од хлора ка брому и затим ка јоду све јаче померена улево.¹⁶

Раствори хипобромасте HOBr и хипојодасте (HOJ) киселине могу да се добију аналогно хипохлорастој киселини. Слично овој, обе киселине су непостојана једињења и јака оксидациона средства. У низу $\text{HOCl}—\text{HOBr}—\text{HOJ}$ постојаност и оксидациона активност се смањује.

У том истом смислу, од хлора ка јоду, слаби кисели карактер једињења HOX . Хипобромаста киселина је већ врло слаба, док хипојодаста има јасно изражени амфотерни карактер, при чему њена дисоцијација по базном типу (на $\text{J}^- + \text{OH}'$) иде шта више у нешто већем степену него по киселом. Обе киселине су познате само у разблаженим растворима, који имају жућкасту или зеленкасту боју и карактеристичан мирис.^{17,18}

Поред оксидационог распадања, за HOBr и HOJ карактеристична је реакција по схеми



Сл. 183. Особине водоник-халогенида

која доводи до стварања бромне (HBrO_3) или јодне (HJO_3) киселине. Од ових је прва позната само у растворима (не јачим од 50%), док друга може да се издвоји у виду лако растворљивих кристала, потпуно постојаних на обичној температури. Обе су киселине безбојне.

Бромна киселина је по својим особинама врло слична HClO_3 , док су и оксидационе и киселе особине јодне киселине изражене знатно слабије. У низу $\text{HClO}_3 - \text{HBrO}_3 - \text{HJO}_3$ растворљивост соли се по правилу смањује. Слично хлоратима, бромати и јодати нису оксидациона средства у базним и неутралним растворима.

Анхидрид који одговара HBrO_3 , није познат. При загревању чврсте HJO_3 до 200° ствара се бео кристални прах *анхидрида јодне киселине* — I_2O_5 , који с водом поново даје јодну киселину. Изнад 275° он се распада на јод и кисеоник.^{19,20}

Једињења брома која би одговарала HClO_4 и Cl_2O_7 нису позната. Напротив добро је проучена *јерјодна* киселина — HJO_4 , а такође и многе њене соли (п е р ј о д а т и). Сама киселина обично се издваја из раствора у виду безбојних кристала састава $\text{HJO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Киселе особине HJO_4 изражене су несравњено слабије, него код HClO_4 , а оксидационе, напротив знатно јаче. Њен одговарајући анхидрид није познат. Загревањем HJO_4 се разлаже уз стварање воде, I_2O_5 и кисеоника.²¹⁻²⁵

Као што се из изнетог материјала види, аналогија брома и јода с хлором и његовим кисеоничним једињењима већ није толико потпуно изражена, као код водоничних. Овде се сродство ограничава скоро искључиво на киселине типа HOX и HXO_3 и на њима одговарајуће соли. О кисеоничним једињењима астата познато је да она постоје, при чему виши оксидациони степен одговара јону AtO_3^+ , тј. валентности + 5.²⁶

Допуне

1) Бром, добивен истискивањем хлора, садржи примесе истог. Да би се очистио, делује се концентрованим раствором CaBr_2 , при чему хлор истискује бром, који се при следећем разблажењу раствора издваја у виду тешког слоја, који садржи само врло мало (око 0,05%) растворене воде.

Безводни бром може да се добије дестилацијом истог из смеше са концентрованом H_2SO_4 . Течан бром има веома малу диелектричну константу ($\epsilon=3$). Хлађењем његовог zasiћеног воденог раствора добија се кристалохидрат $\text{Br}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (т. т. 6°).

2) Пошто је садржај јода у петролејским водама врло мали, главна тешкоћа његовог добивања је к о н ц е н т р о в а њ е тог елемента. Ово се постиже било путем адсорпције јода угљем (или скробом), било екстракцијом помоћу каквог органског растварача, који се не меша с водом (обично петролеумом), било превођењем у тешко растворљива јодна једињења (CuJ , AgJ). Даља прерада зависи већ од карактера метода која се применила за концентровање.

3) Морска вода садржи око 0,000005% јода, кога узимају неке водене биљке и нагомиланавају га каткад у знатним количинама. На пример, ламинарија (морски купус) кога становници Јапана и Кине много употребљавају као храну садржи у на ваздуху сувом стању око 0,5% јода.

4) Да би се добио јод из пепела морских биљака, пепео се прелије водом и после упаравања раствора овај се оставља да искристалише. Велики део хлорида и сулфата који се налазе у пепелу, издвајају се при томе као талог, док јодиди као лакше растворљиви остају у матичном раствору. Јод се ослобађа из матичног раствора помоћу хлора (или MnO_2 и H_2SO_4).

5) Пошто је притисак пара чврстог јода врло велики, он при загревању обично сублимише. Паре се концентрују на хладним деловима суда, стварајући дивне црно-љубичасте кристале. Сублимација техничког јода (који се претходно помеша са малом количином KJ) искоришћује се за његово пречишћавање.

6) Тројној тачки на дијаграму стања јода одговара температура 116° и притисак 90 *mm*. За добијање течнога јода неопходно је дакле створити такве услове, да парцијални притисак његових пара буде већи од 90 *mm*. (IV § 4). То се најједноставније постиже загревањем доста велике количине кристала јода у балону са уским грлом.

Течан се јод добро раствара у S, Se, Te, у растворима јодида низа метала и многим органским једињењима. Он сам је делимично дисосован по схеми $J_2 \rightleftharpoons J^+ + J^-$, али је та дисоцијација врло мала: $[J^+][J^-] = 10^{-22}$.

7) Растворљивост јода у води јако се повећава са повишењем температуре и на 100° износи око 3,3 гр/л. Његови раствори у органским растварачима су различито обојени: љубичасто, црвено, мрко и прелазним нијансама. Пошто се састоје од слободних молекула J_2 паре јода се одликују љубичастом бојом, чије присуство у раствору (на пример бензинском) указује на то, да не постоји приметна солватација растворених молекула јода. Напротив мрка боја раствора, (на пример у алкохолном) указује на њихову јаку солватацију.

8) Захваљујући већој растворљивости халогена у органским растварачима него у води, при мућкању воденог раствора с органским растварачем велики део халогена прелази у органски растварач. Код тога се халоген р а с п о р е ђ у ј е између органског растварача и воде у строго одређеним односима. Ако се као пример узму бром и угљендисулфид (CS_2), то ће однос концентрације брома у фази угљендисулфида према концентрацији његовој у воденој фази за најразличитије укупне количине раствореног брома остати сталан и једнак приближно 80.

У том константном односу концентрације материје (тачније — односа активности), расподељене између два растварача који се не мешају састоји се такозвани закон расподеле. Али он важи само у том случају, ако расподељена материја у обе фазе има један исти састав (на пример ако се састоји из молекула) и не ступа у директну хемиску реакцију с растварачем. Нађени однос концентрације (у даном примеру 80) назива се *коэффициентом расподеле*. Његова је величина (на константној температури) карактеристична за дати систем: растварач А — расподељена материја — растварач Б. На пример, замењујући угљендисулфид угљентетрахлоридом, коэффициент расподеле брома биће око 30.

Расподела има велики технички значај, јер често омогућава да се растворене материје екстрахују из раствора помоћу неког другог растварача. Ако се при том материја, коју треба екстраховати, налази првобитно у смеси са неким другима, то се помоћу подесног растварача може постићи, да се она одвоји од примеса. Поред до сада посматраних случајева двеју течности које се не мешају, материја може да буде расподељена између течне и чврсте фазе.

9) Физиолошка улога б р о м н и х једињења при нормалном раду организма још није довољно разјашњена. Према његовом узимању као лек најосетљивији је централни нервни систем: бромиди се употребљавају у медицини као средства за умиривање код повећане раздражљивости. Они се врло споро излучују из организма (углавном преко бубрега). При опекотини течним бромом препоручује се пострадао место испрати раствором амонијака.

Једињења јода играју важну улогу код регулисања измене материја. У живим организмима јод се нагомилава углавном у штитастој жлезди (аналогно се понаша у организму и унесени астат). Од обичних животних намирница најбогатији су јодом лук и морска риба. Недостатак јода изазива појаву болести познату под именом „гушавост“. Од те болести каткад страдају поглавито насеља оних терена (углавном удаљених од мора на висоравнима), где ваздух, вода и храна садрже сувише мало јода. Свакодневна употреба мале дозе (у виду примеса кухињској соли) омогућава да се потпуно спречи ова болест. У Кини су већ одавно болесне од гушавости лечили пепелом морских сунђера (који садрже до 8,5% процената јода). Ако се краве хране воденим биљем, које садржи јода, повећава им се количина млека а овцама брже расте вуна. Такође је примећено благотворно дејство малих доза јода на ишоње јаја, товљење свиња итд.

10) Извесна једињења брома, јода и других халогена упоређена су ј е д н а с д р у г и м а у приложеној табlici

Особине	ClF	ClF ₃	BrF	BrF ₃	BrF ₅	JF ₅	JF ₇	BrCl	JCl	JCl ₃	JBr
Агрегатно стање	гас	гас	теч.	теч.	теч.	теч.	гас	гас	чврст	чврст	чврст
Боја	безбојан	безбојан	црвен	безбојан	безбојан	безбојан	безбојан	жут	црвен	жут	љубичаст
Температура топљења (°C)	-154	-83	-33	+9	-61	+10	+6 (при тисак)	-66	+27	+101 (при тисак)	+42
Температура кључања (°C)	-101	+11	+23	+123	+41	+98	+5	+5	+97	+64	+59

JCl може да се добије и у мање постојаној мркој модификацији која се топи на $+14^\circ$. Сва ова једињења добијају се непосредним дејством одговарајућих халогена и релативно су мало постојана.

Хемиска веза JCl и JCl_2 лако се подвргава јонизацији: и у истошњеном стању и у неким неводним растворима оба једињења проводе електричну струју, при чему јод иде на катоду. Просторна структура JF_3 одговара тетрагоналној пирамиди с атомом јода у њеној средини, а JF_7 — пентагоналној бипирамиди с атомом јода у центру. Дејством BrF_3 на флуориде K , Ag и Ba могу се добити чврста једињења састава $KF \cdot BrF_3$, $AgF \cdot BrF_3$ и $BaF_2 \cdot 2 BrF_3$ постојана на обичним температурама, али која се разлажу изнад 280° и при дејству воде. Постоје такође двојне соли типа $BrF_3 \cdot SbF_5$ и $2BrF_3 \cdot SnF_4$. При дејству BrF_3 на оксиде многих неметала и метала стварају се одговарајући флуориди с издвајањем слободног брома и кисеоника. Са JF_3 добијена је кристална двојна со састава $KF \cdot JF_3$.

11) Судићи по карактеру промене топлоте стварања халогеноводоника, њихова термичка постојаност мора се јако смањивати од флуора на јоду. Доиста распадање HF на елементе није приметно чак ни на врло високим температурама, док је HJ приметно дисосован већ на 300° . У органским растварачима (бензолу и сл.) сви халогеноводоници растварају се много теже него у води.

12) Као и хлороводоник тако и HBr и HJ стварају с водом азеотропне смеше које садрже 47% HBr (т.к. 126°), одн. 57% HJ (т.к. 127°). За оба халогеноводоника познати су кристалохидрати са 2, 3 и 4 молекула воде.

13) Растворени у неводним растварачима халогеноводоници се великим делом понашају као неелектролити или слаби електролити. У последњем случају обично је много оштрије појачање јонизације са повишењем редног броја халогена него у воденим растворима. Тако у пиридину константе дисоцијације халогеноводоника имају следеће вредности: $3 \cdot 10^{-9}(HF)$, $4 \cdot 10^{-8}(HCl)$, $1 \cdot 10^{-6}(HBr)$, $3 \cdot 10^{-5}(HJ)$.

14) Слободан јод издвојен при делимичној оксидацији јодоводоничне киселине, не таложи се, већ остаје у раствору, захваљујући дејству вишка јона J по схеми $J' + J_2 = J_3$. Стварање овог сложеног јона J_3 не бива прелазом електрона, већ привлачењем молекула J_2 јону J' (на исти начин као што овај привлачи молекуле воде). Аналогно могу постати такође и јони Br_3' и Cl_3' . Јон X_3' који се ствара у раствору, налази се при том у равнотежи с продуктима свог распадања: $X_3' \rightleftharpoons X' + X_2$. У случају J_3' равнотежа се јако помера улево, у случају Cl_3' — скоро сасвим на десно, а Br_3' заузима интермедијарни положај. Разблажење раствора и загревање помаже померање равнотеже удесно, већа пак концентрација X' — улево.

15) Добијање раствора јодоводоничне киселине (све до 50%-не концентрације) лако је извести пропуштањем H_2S у водену суспензију јода. Реакција иде по схеми: $J_2 + H_2S = 2HJ + S \downarrow$. Да би се сачувао водени раствор HJ од оксидације ваздушним кисеоником препоручује се да му се дода мала количина црвеног фосфора (1 *г*/*л*), који, пошто је практично нерастворан у јодоводоничној киселини, одмах истог часа преводи слободан јод, који се може створити при оксидацији, поново у HJ .

16) Зависно од природе халогена, константе равнотеже њихових хидролиза имају ове вредности:

$$\frac{[H \cdot] [X] [HOX]}{[X_2]} = K \quad \frac{X}{K} \left| \frac{Cl}{2 \cdot 10^{-4}} \right| \left| \frac{Br}{4 \cdot 10^{-9}} \right| \left| \frac{J}{5 \cdot 10^{-13}} \right|$$

Треба приметити да је могуће и друкчије тумачење хидролизе слободних халогена, наиме по схеми: $X_2 + OH' \rightleftharpoons HOX + X'$. Ипак такво тумачење, изгледа, мање је правилно.

17) Дестилацију раствора $HOBr$ ($K = 2 \cdot 10^{-9}$) могуће је извести само под јако смањеним притиском, док за добијање HOJ то није уопште потребно. Константа дисоцијације хипојодасте киселине по киселинском типу ($K = 2 \cdot 10^{-11}$), мања је него по базном ($3 \cdot 10^{-10}$). Базна дисоцијација (по схеми $HOX \rightleftharpoons HO' + X'$), изгледа, могућа је и код $HOBr$, а такође и код $HOCl$.

18) Дејством титог електричног прањњења на јако охлађену смешу O_2 и пара Br_2 , ствара се бромдиоксид (BrO_2). То је светло жута чврста материја, постојана само испод -40° . Један од продуката његовог термичког разлагања у вакууму је мрки монооксид брома (Br_2O), који се топи на -17° (с разлагањем) и који даје са водом $HOBr$. Последњи оксид се делимично ствара такође при дејству брома на суви оксид живе или на његову суспензију у CCl_4 . Он је потпуно постојан само испод -40° .

19) Брзина реакције $3HOX = 2HX + HXO_2$ при прелазу од хлора на бром и затим ка јоду брзо расте. У случају оба последња халогена реакција између HX и HOX много зависи од главног процеса. Стога општа једначина разлагања хипобромасте и хипојодасте киселине изгледа овако: $5HOX = HXO_2 + 2X_2 + 2H_2O$.

Једна киселина постаје, на пример, при дејству хлора на јод размучен у води по реакцији: $J_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2HJO_2 + 10HCl$. Стога ако се раствору неког јодида дода вишак хлорне воде, појавиће се у почетку боја јода, која ће затим поново ишчезнути.

За добијање HJO_2 обично се искоришћује дејство јаке азотне киселине на јод, које гече углавном по једначини: $J_2 + 10HNO_3 = 2HJO_2 + 10NO_2 + 4H_2O$. Азотни оксиди

који се издвајају, отстрањују се пропуштањем јаке струје ваздуха кроз течност. Из испареног раствора при хлађењу таложе се безбојни кристали HJO_3 , који се расплињују на ваздуху. У раствору јодне киселине постоји равнотежа $x\text{HJO}_3 \rightleftharpoons (\text{HJO}_3)_x$, где је $x = 2$ или 3.

Супротно HClO_3 и HBrO_3 , за јодну киселину врло је карактеристична заједничка кристализација с њеним солима. Познати су $\text{NaJO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{KJO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{KJO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, итд. Добијени су такође неки адicione производи анхидрида јодне киселине с јодатима, например $\text{KJO}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_5$ (т. т. 316°).

20) Дејством између J_2O_5 и JF_5 може се добити оксифлуорид петовалентнога јода, састава JOF_5 . То је безбојно кристално једињење које се расплињује на влажном ваздуху и врло се лако раствара у води. При загревању JOF_5 лако се разлаже. Дејством концентроване HF на KJO_3 може да се добије со састава KJO_2F_2 .

21) Као киселина HJO_4 ($K = 2 \cdot 10^{-2}$) је слабија од јодне ($K = 2 \cdot 10^{-1}$). Напротив као оксидационо средство активнија је од HJO_3 (али мање од HJO). Веома је интересантно понашање HJO_4 у води. При узајамном дејству ове материје у зависности од услова, могу да се створе неколико једињења опште формуле $(\text{HJO}_4)_x \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$. Код свих ових једињења водоници воде могу потпуно или делимично да се замене металом, овако исто као и водоник саме HJO_4 . У вези с тим једињења оваквог типа обично се сматрају као хидратисане киселине и приписују им се ове формуле: $\text{HJO}_4(x = 1, y = 0)$, $\text{H}_2\text{JO}_6(x = 1, y = 1)$, $\text{H}_4\text{J}_2\text{O}_9(x = 2, y = 1)$, $\text{H}_6\text{J}_3\text{O}_{12}(x = 1, y = 2)$. Киселе соли познате су за све побројане структурне типове, неутралне — само за неке. На пример, добијена је среброва со Ag_5JO_6 и $\text{Ba}(\text{JO}_4)_2$, код којих се H_5JO_6 понаша као петобазна киселина ($K_1 = 2 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 4 \cdot 10^{-1}$, $K_3 = 1 \cdot 10^{-15}$). При загревању H_5JO_6 (т. т. 130°) у вакууму до 80° добија се $\text{H}_4\text{J}_2\text{O}_9$, до 100° — HJO_4 . Слободна H_5JO_6 засада није издвојена. Структура јона JO_5^{2-} одговара октаедру са јодом у центру [$d(\text{JO}) = 1,93\text{Å}$], а јона JO_4^- — тетраедру с јодом у центру [$d(\text{JO}) = 1,79\text{Å}$].

22) Соли перјодних киселина, по правилу, тешко се растварају у води. Добијају се обично дејством хлора у алкалној средини на одговарајуће соли јодне киселине, на пример по реакцији $\text{NaJO}_3 + 3\text{NaOH} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{H}_5\text{JO}_6$ или пак електролизом раствора соли HJO_3 .

23) Поред наведених једињења халогена с кисеоником, позната су још нека друга. Од њих су најинтересантнији деривати тровалентног јода, у коме овај има метални карактер. Тако на пример познате су соли састава: JPO_4 , $\text{J}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{J}(\text{CH}_3\text{COO})_3$. При електролизи раствора последње соли јод се издваја на катоди, чиме се доказује његов позитивни набој. У овај ред једињења спада изгледа JCl_3 . Слободна база — $\text{J}(\text{OH})_3$ — није издвојена.

Стварање једињења тровалентног јода опажа се, на пример, кад међусобно дејствују раствори J_2 и AgNO_3 у брижљиво дехидратисаном алкохолу:



Као што се види из ових једначина $\text{J}(\text{NO}_3)_3$ налази се при томе у равнотежи с нитратом једновалентног јода. Аналогно тече, изгледа, реакција и при замени јода бромом.

Растварањем смеше $2\text{J}_2 + 3\text{J}_2\text{O}_5$ (што је еквивалентно $5\text{J}_2\text{O}_3$) у концентровано H_2SO_4 могу да се добију жути кристали $(\text{JO})_2\text{SO}_4$, који се расплињавају на ваздуху. Дејством пушљиве H_2SO_4 они погледе, вероватно у вези с прелазом у $\text{J}_2(\text{SO}_4)_3$. Дејством воде на сулфат јода издваја се J_2 и жути тешко растворан прах састава J_2O_4 . Овај оксид, који се изнад 130° разлаже на елементе, треба сматрати као базички јодат тровалентног јода — $(\text{JO})\text{JO}_3$.

Целовањем озона на чврст јод постаје жућкаст прах састава J_4O_9 , који се расплињује на ваздуху (са разлагањем). То је неутралан јодат тровалентног јода — $\text{J}(\text{JO}_3)_3$. Изнад 75° он се разлаже са издвајањем јода.

24) При узајамном дејству старског раствора Cl_2O_8 и слободног јода тече реверсивна реакција по схеми: $\text{Cl}_2\text{O}_8 + \text{J}_2 \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + \text{J}_2\text{O}_8$ при чему се ствара безбојни *пероксид јода*. Он је познат само у раствору и још је мање постојан него пероксид хлора.

25) При дејству вишка озона на брижљиво осушен бром стварају се безбојни кристали оксида састава Br_2O_8 . Ово једињење је изванредно непостојано, може да се чува само неко време у вишку озона или на врло ниским температурама. С водом Br_2O_8 даје безбојни раствор, који реагује кисело и има оксидационе особине.

26) Једињења астата оксидишу се до јона AtO_3^- само најјачим оксидационим средствима (на пример HOC). Позната је (но није тачно установљена) и друга нижа позитивна валентност At , која настаје дејством мање јаким оксидационих средстава (Br_2 , HNO_3 и т. сл.). Раствор FeSO_4 редукује кисеонична једињења At до елементарног. Дејством SO_2 или Zn у киселој средини аstat може да се даље редукује до јона At^+ . Овај се, изгледа, лако оксидише до елементарног At .

§ 5. Оксидационо-редукционе реакције. Сви процеси у неорганској хемији могу да се поделе у две групе: а) на процесе, који теку без промене валентности елемената који реагују и б) на оне који теку с променом валентности. Први се односе на различите случајеве двогубе измене, чије су једначине обично веома просте. Други тип се односи на реакције истискивања и низ других, често врло сложених хемиских процеса. За брзо и правилно састављање њихових једначина неопходно је умети се служити специјално израђеном методиком.

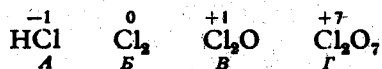
Реакције другог типа називају се *оксидационо-редукционим* — или скраћено (али не потпуно тачно) — реакцијама оксидације. Сам назив показује, да се првобитно под оксидацијом подразумевало само сједињавање кисеоника с материјама, а под редукцијом — његово одузимање. Појам „оксидације“ и „редукције“ може се ипак знатно уопштити, ако се узме у обзир да кисеоник скоро увек привлачи себи електроне од елемента, који се с њим једине. Према томе суштина оксидације састоји се у губитку електрона од стране материје која се оксидише. Напротив, при редукцији она добија поново раније изгубљене електроне. Према томе суштина редукције састоји се у присаједињавању електрона од стране материје, која се редукује.

За сва даља расуђивања није битно, да ли електрони с једног атома прелазе на други потпуно (јонска веза) или су само мање или више удаљени (поларна веза). Стога ће се при анализи материјала овог параграфа, једноставности ради говорити о додавању или присаједињавању електрона, независно од стварног типа валентних веза. Према томе, уопште оксидационо-редукциона реакције могу се дефинисати као процеси, везани с прелазом електрона од једног атома на други.

Размотримо низ хлорних једињења:



У HCl хлор је негативно једновалентан. У молекулу Cl_2 ниједан од атома не отстрањује свој електрон у већем степену него други; према томе набој сваког од њих је једнак нули. У Cl_2O хлор је поново једновалентан, али позитивно. У Cl_2O_7 хлор је позитивно седмовалентан. Схематски се све ово може означити овако:



Говорећи о прелазу хлора из стања A у стање D , можемо казати да је он изгубио осам електрона, при прелазу од B ка D — шест електрона, од B ка C седам електрона. Обратно, при прелазу од D ка B сваки хлор везује шест електрона, од C ка B седам електрона од D ка A — осам електрона. Материја у чији састав улази елемент, који везује електроне зове се *оксидационим* средством; материја, која у свом саставу садржи елемент који губи електроне — *редукционим* средством.^{1,2}

За састављање једначина оксидационо-редукционих реакција потребно је пре свега знати хемиске формуле полазних материја и добијених продуката. Прве, природно знамо, док се друге морају одредити било специјалним хемиским испитивањем, било директно на основу познатих особина елемената. Али пошто оксидационо-редукциони процеси ипак теку обично у водним растворима, непосредно одредити да ли вода улази у редукцију, или

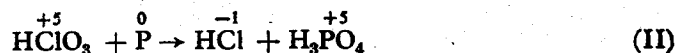
се пак добија као резултат реакције, често није могуће и то се сазнаје само приликом састављања једначине.

Као најпростији пример оксидационо-редукционог процеса може да послужи било која реакција истискивања (V § 8). Овде је размотрена нешто сложенија реакција између елементарног фосфора и раствора хлорне киселине.

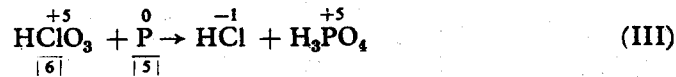
Испитивање производа ове реакције показује, да се као резултат узамног дејства ствара HCl и H_3PO_4 . Према томе:



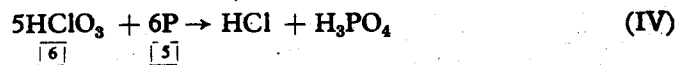
Нашиавши набоје елемената, који мењају валентност и написавши их изнад ових имаћемо:



Из једначине (II) се види, да се валентност хлора променила од +5 до -1. Према томе HClO_3 је оксидационо средство и један њен молекул (тачније хлор) у процесу реакције везује шест електрона. С друге стране, валентност фосфора се променила од 0 до +5. Према томе фосфор се јавља као редукционо средство и сваки његов атом губи пет електрона. Означивши то испод одговарајућих материја добићемо:



Али сви молекули материја, и они који ступају у реакцију и они који постају, јесу електронеутрални. Стога целокупни број електрона, који у процесу реакције даје редукционо средство, мора бити једнак целокупном броју електрона који везује оксидационо средство. Отуда се налазе основни коефицијентни једначине — коефицијенти за оксидационо средство и коефицијенти за редукционо средство.



Сада проверавамо број атома сваког елемента с обе стране једначине и растављамо одговарајуће коефицијенте (целисходно је почети проверавање од елемената који у процесу реакције мењају своју валентност; водоник, а нарочито кисеоник, ако не улазе у једначину у слободном стању, треба проверавати обично на крају). Изједначивши помоћу коефицијента број атома Cl и P с обе стране добија се овај израз:



Проверивши водоник, видимо да га на десној страни има знатно више него на левој. Пошто се слободан водоник у систему не издваја, значи да је у реакцији учествовала вода. Стога најзад добијамо:



Проверавајући кисеоник уверићемо се да је једначина састављена правилно.

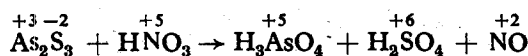
Формулишући укратко ово, што смо досада изнели, долазимо до следећег логичног излагања замишљених операција при састављању једначина

оксидационо-редукционих реакција (служећи се као сложенијим примером реакцијом између As_2S_3 и HNO_3):

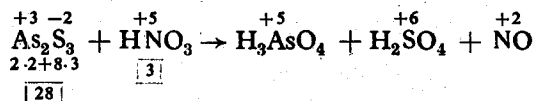
I. Установљавамо формуле материја, које се добијају као резултат реакције:



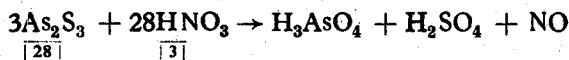
II. Одређујемо валентност елемената који учествују у реакцији пре и после ње:



III. Израчунавамо број електрона који даје један молекул редукционог средства и које везује један молекул оксидационог средства:



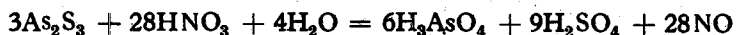
IV. Налазимо основне коефицијенте, тј. коефицијенте за оксидациона и редукциона средства



V. Проверавамо број атома сваког елемента (засада без водоника и кисеоника) почетних и крајњих производа реакције и изједначајемо их стављајући коефицијенте:



VI. Проверавамо водоник и налазимо број молекула воде, који учествују у реакцији:



VII. Проверавамо кисеоник и уверавамо се да је једначина правилно састављена.

Само се по себи разуме, да нема потребе преписивати реакцији неколико пута; све се показане операције врше постепено на једној истој једначини (при мало навике — напамет). Знак, да су коефицијенти правилно постављени јесте једнакост броја атома сваког елемента са обе стране једначине.

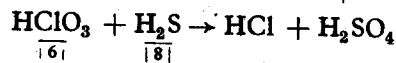
Вежба: Извести до краја ове схематске једначине:

- 1) $\text{Sb}_2\text{S}_5 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{SbO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}$
- 2) $\text{FeSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KCl}$
- 3) $\text{HOCl} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBrO}_3 + \text{HCl}$
- 4) $\text{HClO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2$

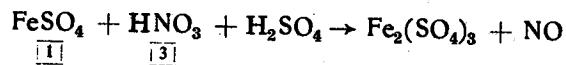
Изнета методика састављања једначина оксидационо-редукционих реакција непосредно се може применити на огромну већину процеса, који се у пракси срећу. Ипак у неким специјалним случајевима потребна су допунска објашњења. Овакве случајеве сада ћемо размотрити.

A) Ако број електрона, које губи редукционо средство и број електрона које прима оксидационо средство имају највећи заједнички

чинилац, то се оба броја деле с њим при налажењу основних коефицијената. На пример, за реакцију



основни коефицијенти неће бити 8 и 6, већ 4 и 3. Обрнуто, ако број електрона, који учествује у реакцији није паран број, а у резултату се мора добити паран број атома, онда се основни коефицијенти удвајају. Тако при реакцији:



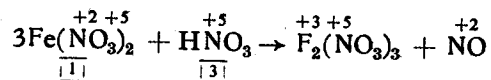
основни коефицијенти неће бити 3 и 1, него 6 и 2.

Вежба: Довести до краја ове схематске једначине:

- 1) $\text{HClO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$
- 2) $\text{FeSO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NO}$
- 3) $\text{HClO}_4 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$
- 4) $\text{FeCl}_3 + \text{HJ} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{HCl} + \text{J}_2$

Б) Оксидационо или редукционо средство, осим главне оксидационе реакције, троши се још и на везивање добијених производа.

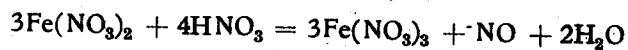
На пример, судећи по претходном, налазимо да се при реакцији, већ проведеној кроз стадијуме I—IV:



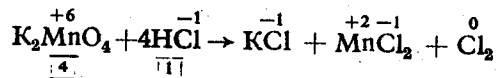
на свака три молекула редукционог средства — $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ — потребно је потрошити један молекул оксидационог средства — HNO_3 . Али поређењем материјала на левој и десној страни једначине види се, да осим тога при прелазу $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ у $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ на сваки молекул редукционе материје треба потрошити један молекул HNO_3 за допунско везивање тровалентног гвожђа. На тај начин, уопште, је потребно азотне киселине: 1 молекул за оксидацију + 3 молекула за везивање, тј. 4 молекула. Једначина добија облик



и најзад (после пролаза кроз фазе V и VI):



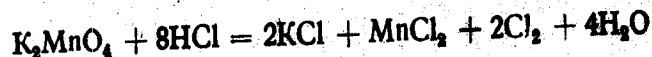
Сличан пример, али сад за редукционо средство имамо код реакције:



Овде такође налазимо, да је осим 4 молекула HCl који реагују као редукционо средство потребно имати још 4 молекула за везивање 2K и Mn . На тај начин једначина добија облик



и најзад:



Вежба: Довести до краја ове схематске једначине:

- 1) $\text{CrO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{Cl}_2$
- 2) $\text{Cu}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}$
- 3) $\text{Ag} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{AgNO}_3 + \text{NO}$

В) Оба елемента — и онај који губи, и онај који узима електроне — налазе се у једном истом молекулу. Овде долазе, на пример, случајеви распадања материје на једињења једног истог елемента, који се истовремено јавља у нижој и вишој валентности. Ради изналажења основних коефицијената узимамо као да такви процеси теку с десна на лево.

Вежба: Довести до краја ове схематске једначине:

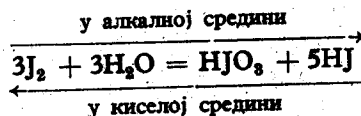
- 1) $\text{CuI}_2 \rightarrow \text{CuI} + \text{I}_2$
- 2) $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{NO}$
- 3) $\text{HClO}_2 \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{HClO}_4$

Г) Као оксидационо (или редукционо) средство имамо једно пероксидно једињење. Пошто су сва таква једињења деривати водоникпероксида она се и понашају аналогно њему (IV § 6). Сам H_2O_2 распада се при оксидацији, ослобађајући један атом кисеоника, према томе његов молекул као оксидационо средство у стању је да привуче два електрона. При редукционом распадању H_2O_2 ослобађа се два атома водоника што одговара одавању опет два електрона.³⁻⁵

Вежба: Довести до краја ове схематске једначине:

- 1) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$
- 2) $\text{HOCl} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_2$

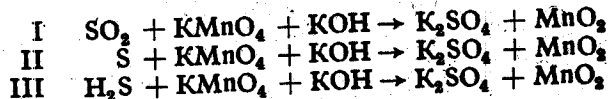
На крају остаје нам да се укратко зауставимо на зависности оксидационо-редукционих процеса од *реакционе средине*, у којој они теку. Најчешће је неко оксидационо или редукционо средство такво само у одређеној средини (киселој или базној). Сам процес тече мање или више енергично зависно од степена киселости (базичности) средине. У неким случајевима утицај карактера средине може бити толико значајан, да проузрокује промену самог праваца процеса. На пример, реакција по схеми:



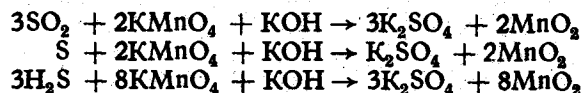
у алкалној средини иде на десно, у киселој — на лево.^{6,7}

Практично за стварање киселе средине у раствору најчешће се употребљава сумпорна киселина (HCl и HNO_3 примењују се ређе, јер прва од њих може да се оксидише, док је друга већ оксидационо средство и стога у оба случаја некад могу да наступе различите споредне реакције). За стварање алкалне средине служи обично NaOH или KOH .

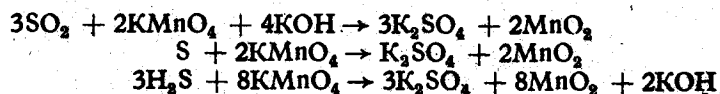
Материја помоћу које се добија одређена средина, не долази увек у крајњу једначину реакције. Размотримо, на пример, следеће случајеве оксидације помоћу KMnO_4 у базној средини:



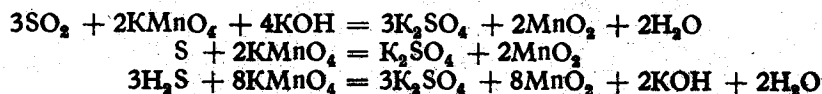
После налажења основних коефицијената и сравњивања броја атома, који мењају валентност при процесу реакције имамо:



Остало је само да се приступи провери атома материје која ствара одређену средину (засада без водоника и кисеоника). Сравњивање броја атома калијума даје:



На крају, после сравњивања водоника и кисеоника добијамо:



На тај начин, с гледишта избора коефицијената алкалија или киселина које се уводе у систем да би се створила одређена средина понашају се слично води: она може учествовати у реакцији (случај I), неучествовати у њој (случај II), или чак се стварати као последица реакције (случај III).⁸⁻¹⁰

Дошуге

1) Однос између појма „редукционо“ и „оксидационо“ средство може да се прегледно изрази овом схемом:



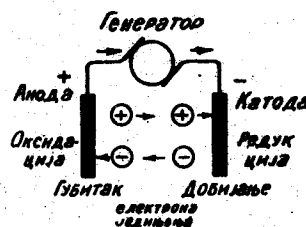
Најпростији оксидационо-редукциони систем је апаратура за електролизу (сл. 144). У њој катода све време даје електроне јонима, тј. она је *редукционо средство*, док их анода све време с јона откида, тј. функционише као *оксидационо средство*. Треба приметити, да од свих оксидационо-редукционих метода које се употребљавају у хемији, електролиза је најмоћнија и универзална.

2) При раду с оксидационим и редукционим средствима zgodно је употребити њихове нормалне концентрације. Под нормалним раствором оксидационог или редукционог средства подразумева се раствор који садржи у литру једну нормалну оксидациону тежину, тј. део грам — молекула, који одговара једном електрону, који сваки молекул губи или узима. На пример, ако се примени као оксидационо средство HClO_2 , које се у процесу реакције редукује до HCl валентност хлора се мења од +5 до -1, тј. један његов атом (а према томе и један молекул HClO_2) узима шест електрона. Према томе, нормални раствор HClO_2 садржаваће у литру 1/6 његовог грам-молекула. Сва означавања концентрација остају иста као и код нормалних раствора киселина и база (V § 5).

3) Пошто је веза између једнаких (не само по природи елемената, већ и по његовом валентном стању) атома неполярна, то се при израчунавању електрохемијске валентности она не узима у обзир. На пример у једињењу $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Cl}$, жива иако је по суштини двовалентна има позитивну валентност +1.

4) Неподударње електрохемијске и опште валентности може да се сретне и у низу других случајева. На пример у $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$, приписујући водоничку валентност +1, азоту -3, добија се за угљеник (због неутралности молекула) електрохемијска валентност +2.

Треба приметити, да на вредности коефицијената оксидационо-редукционих једначина не утиче карактер интермолекулског распореда. Тако се за реакцију



Сл. 144. Схема електролитичке оксидације и редукције

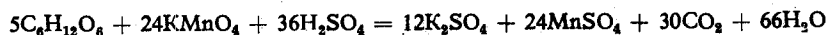
сагоревања HCN у кисеонику — $4\text{HCN} + 5\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{CO}_2 + 2\text{N}_2$ — основни коефицијенти 4 и 5 израчунавају независно од тога, да ли се узима за поједине атоме молекула HCN раније поменуте електрохемиске валистности или било које друге (на пример нулта). Само се по себи разуме да при било коме распореду набоја, мора бити обезбеђена електро-неутралност молекула у целини.

5) Због мале поларности везе у органским једињењима често је тешко решити који су од атома у молекулу поларизовани позитивно а који негативно. Стога при састављању једначине реакције оксидације органских једињења, лакше је наћи основне коефицијенте не по непосредном израчунавању броја електрона, већ одређујући претходно број атома кисеоника потребан да би полазни молекули прешли у производе реакције. Знајући затим да сваки атом кисеоника утрошен на оксидацију одговара прелазу два ју електрона, лако је наћи и главне коефицијенте једначине.

Пример 1. При оксидацији етилалкохола ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) до сирћетне киселине (CH_3COOH) у полазни молекул уводи се само један атом кисеоника и осим тога, из њега одлазе два атома водоника, за чије је везивање неопходно потрошити још један атом кисеоника. На тај начин за сваки молекул етилалкохола потребно је два атома кисеоника, што одговара отпуштању четири електрона: У вези с тим и налазимо основне коефицијенте доње једначине

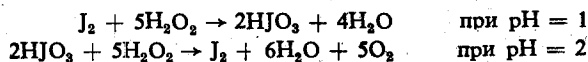


Пример 2. Дејством KMnO_4 у киселој средини глюкоза може бити до краја оксидирана по схеми: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Израчунавајући број атома кисеоника и њених продуката оксидације, налазимо да на сваки молекул глюкозе, може да се утроши 12 атома кисеоника. То одговара отпуштању 24 електрона, с чиме се у вези и налазе основни коефицијенти једначине:



6) Пошто су матерње на левој страни једначина датих у главном тексту, скоро недисоване, а на десној насупрот, јако дисосоване, реакција у јонском облику има изглед: $3\text{J}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 6\text{H}^+ + \text{JO}_3^- + 5\text{J}^-$ одакле је очигледно, да кисела средина мора повољно деловати на померање равнотеже улево, (захваљујући повећању концентрације јона H^+), а алкална — надесно (захваљујући везивању H^+ јона помоћу OH^- јона средине)

7) Занимљив пример потпуног обртања оксидационо-редукционе функције једињења при релативно малој промени рН средине дају ове реакције водоникпероксид:



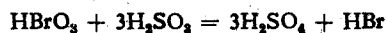
У првом од ових процеса H_2O_2 игра улогу оксидационог средства, у другом — редукционог.

8) Промена *температуре* обично се испољава само на брзини оксидационо-редукционих процеса у раствору, али не мења његов правац. Занимљив је изузетак дејство телура на алкалије: $3\text{Te} + 6\text{KOH} = 2\text{K}_2\text{Te} + \text{K}_2\text{TeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. При загревању ова реакција иде слева надесно, при хлађењу — здесна налево.

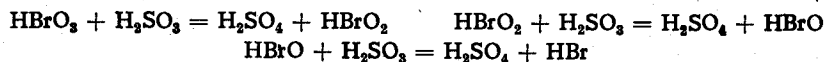
9) Занимљив пример оксидационо-редукционог процеса који тече под дејством *свејлосији* (ултраљубичастих зракова) претставља реакција по схеми: $\text{Fe}^{2+} + \text{Hg}^{2+} + h\nu \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Hg}^0$. Обртна реакција, која тече врло полако у тамни може да се искористи за добијање електричне струје (са напоном од 0,1 волта). На тај начин посматрани систем у целости може играти улогу фотоаккумулятора. Због незнатног коефицијента корисног дејства за практичне циљеве није погодан. Ипак оправданост тражења других, техничких савршенијих процеса погоднога типа није искључена.

10) Нешто друкчије од раније размотрених случајева стоје конјуговане реакције оксидације. Њихова суштина се састоји у томе да неки оксидациони процеси теку с а м о при истовременом протичању других сличних процеса, са једним заједничким учесником (тзв. актором), који може бити било оксидационо, било редукционо средство. Једињење, које реагује непосредно с актором носи назив индуктора, а оно које реагује само у присуству индуктора зове се акцептор. На пример, HBrO_3 (у даном случају — актор) непосредно оксидише H_2SO_3 , али не оксидише H_2AsO_3 . Али у смеси ових редукционих материја бромна киселина оксидише и H_2SO_3 (индуктор) и H_2AsO_3 (акцептор).

Теорија конјугованих реакција оксидације, полази од тога да хемиско узајамно дејство обично уствари не тече директно према збирној једначини реакције, већ кроз низ интермедијарних фаза (тзв. елементарних процеса). На пример, једначина



показује само крајњи резултат реакције, али ништа не говори о њеном току. Очигледно је да се никако не може очекивати да молекула HBrO_2 одмах реагује са 3 молекула H_2SO_3 , већ много вероватније да се дешава према следећим фазама:



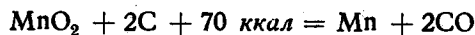
Ако актор није способан да директно реагује са акцептором (H_3AsO_3) у свом полазном стању (HBrO_2) ипак реакција може да се деси са интермедијарним стањима (HBrO_2 , HBrO). Овим се и објашњава постојање конјугованих реакција оксидације. Ове последње се у хемији срећу много чешће него што то изгледа на први поглед.

§ 6. Подгрупа мангана. Први члан ове подгрупе — манган — познат је од 1774 год. и има велики технички значај. Постојање његових аналога је претсказао Д. И. Менделеев 1870 год. Од њих ренијум (Бр. 75) је откривен 1924 год. и његова хемија већ је добро позната. За вештачки добијен техницијум (Бр. 43), у 1937 год. установљено је, да је по хемиским особинама углавном много ближи ренијуму него мангану. Али детаљно изучавање овог елемента и његових једињења није до сада могло да се оствари.

Манган припада веома распрострањеним елементима у природи и чини око 0,03% од целокупног броја атома земљине коре. Мале количине мангана садрже многе стене. Уједно с тим срећу се и налазишта његових кисеоничних једињења, углавном у виду минерала пиролузита ($\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).¹⁻⁴

Количина ренијума у земљиној кори је веома мала ($9 \cdot 10^{-9}\%$). Овај елемент не само да је мало распрострањен, већ је и изванредно расут тако да ренијумом најбогатији минерал (молбденит) садржи овај елемент у количинама које не прелазе $2 \cdot 10^{-3}\%$ по тежини. Широку практичну примену ренијум и његови производи скоро не налазе.

Око 90% од целокупне количине добивеног мангана употребљава металуршка индустрија за израду различитих легура гвожђа. Због тога се из руда обично не вади чист манган, већ високо процентна његова легура с гвожђем и угљеником — фероманган ($60-90\%$ Mn) који служи као сировина за израду осталих манганових легура. Добијање феромангана и смеше манганових и гвоздених руда изводи се у електричним пећима, при чему се манган редукује угљеником по реакцији:



Веома чист манган може да се добије електролизом раствора његових соли.

У виду праха манган и ренијум су сиви, у компактном стању, бели метали — по спољњем изгледу слични гвожђу (Mn) или платини (Re). Њихове важније константе су ове:

Елемент	Специфична тежина	Температура топљења	Температура кључања
Mn	7,4	1250°	2150°
Re	20,9	3170°	5870°

Механичке особине оба метала јако зависе од начина њиховог добијања и претходне обраде⁷.

На ваздух се компактни метални манган покрива танком покожицом оксида, која га штити од даље оксидације чак и при загревању. Напротив, у спрашеном стању он се оксидише доста лако. С халогенима реагује веома енергично, градећи соли MnX_2 . При загревању манган се непосредно једини такође и с другим типичним неметалима сумпором, азотом, фосфором, угљеником, силицијумом и бором. С водоником не реагује.

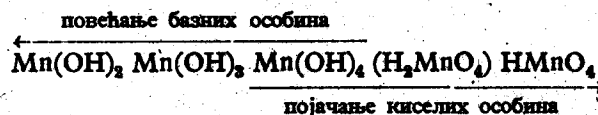
Хемиска активност ренијума нешто је мања. Док он при загревању реагује са кисеоником, сумпором и халогенима, дотле се с азотом например, непосредно не једини. Прах ренијума апсорбује доста јако водоник, али се ипак при том не стварају нека хемиска једињења.

У напонском реду манган стоји између Mg и Zn. У вези с тим његов прах при загревању разлаже воду. С разблаженим киселинама манган реагује веома енергично, истискујући водоник и стварајући катјон Mn^{2+} . Ренијум стоји у напонском реду нешто више десно од бакра и не реагује с разблаженом HCl и H_2SO_4 . Азотна киселина га раствара, оксидишући га до $HReO_4$. Положај техницијума у напонском реду још није установљен. Познато је пак, да га цинк издваја из раствора и лако може да се таложити на катоди помоћу електролизе.

Манган је веома занимљив у хемиском погледу јер ствара једињења, на којима се може пратити утицај промена валентности на особине и то у случају једног истог елемента. Добро су проучена његова једињења која одговарају овим његовим оксидима:

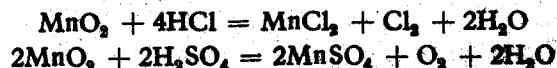
MnO	Mn_2O_3	MnO_2	(MnO_2)	Mn_2O_7
манган оксид	мангани оксид	манган диоксид	анхидрид манганове киселине	анхидрид перманганове киселине

Пошто је повишење позитивне валентности атома везано с повећањем његовог набоја и смањењем радијуса, можемо (према сл. 116) очекивати да ће дисоцијација манганових једињења типа EOH у случајевима разних валентних стања мангана ићи различито. Као што показује доња схема, ово се доиста и дешава:

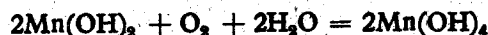


Исти карактер промена особина опажа се уопште и код ренијумових једињења. И за Re и за Tc најкарактеристичније је седмовалентно стање.⁸

Као обичан полазни материјал за добијање једињења мангана служи природан пиролизит. Загревањем овог у струји водоника, може се добити у облику зеленог праха оксид мангана (MnO), који се не раствара у води, али се лако раствара у киселинама. Соли, које одговарају овом последњем, стварају се такође при растварању самог пиролизита у киселинама, на пример по реакцији:



Дејством алкалија на раствор ових соли издваја се као бео талог манганхидроксид [$Mn(OH)_2$]. Он постепено помрчи на ваздуху, услед оксидације, која тече по схеми:

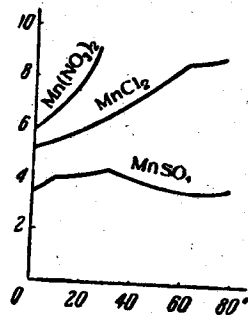


У води практично нерастворан $Mn(OH)_2$ је база и с киселинама, лако даје одговарајуће соли двовалентног мангана. Већина њих је обојена ружичасто-црвеном бојом јона Mn^{2+} и лако се раствара у води. (сл. 145). Соли двовалентног мангана јесу најпостојанија једињења овог

елемента у киселој средини. За ренијум дивалентно стање није карактеристично.⁹⁻¹⁵

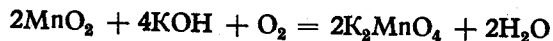
Црни мангани-оксид Mn_2O_3 може се добити загревањем пиролизита до 800° . Његов одговарајући црно-мрк хидроксид $Mn(OH)_3$ скоро је нерастворан у води и врло је слаба база. Његове соли су непостојане и стога се с њима у пракси и не срећемо. Ово се односи и на за сада малобројна једињења тривалентног ренијума.¹⁶⁻¹⁸

Док је под обичним условима MnO_2 најпостојаније кисеонично једињење мангана, дотле се ReO_2 може добити само полазећи од виших оксида ренијума (Re_2O_7); при загревању на ваздуху или дејством оксидационих средстава лако поново прелази у првобитни оксид. Оба диоксида су црне у води нерастворљиве материје. Такође су практично нерастворљиви и одговарајући тамно мрки хидроксиди $E(OH)_4$, који се с хемиске стране одликују амфотерним особинама. Али је и базна и кисела функција оба хидроксида изражена веома слабо. Соли, које се од њих изводе, по правилу су слабо постојане. Постојање валентности 4 — установљено је и за технецијум, али одговарајућа његова једињења нису за сада ближе проучена.¹⁹⁻²⁴



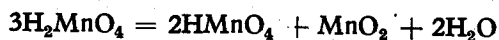
Сл. 145. Растворљивост манганових соли (мол на литар H_2O)

При топљењу MnO_2 са алкалијама у присуству оксидационих средстава стварају се одговарајуће соли манганове киселине (H_2MnO_4), у којој је манган шестовалентан. Обично фино иситњени пиролизит помеша се са 50%-ним раствором KOH и оксидација се изводи на 250° помоћу ваздушног кисеоника:



Соли H_2MnO_4 (манганати) по правилу су тамнозелене боје. Манганати Na и K лако се растварају у води, манганат Ba је тешко растворан.

Слооодна H_2MnO_4 , која се издваја из закисељених раствора манганата, непостојана је и одмах се распада по схеми

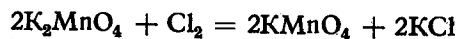


са стварањем MnO_2 и слободне њерманганове киселине ($HMnO_4$). Аналогно спонтано распадање, например, по схеми



карактеристично је и за манганате, али оно тече знатно спорије (у јако базној средини).

Сва једињења шестовалентног мангана јака су оксидациона средства и лако се редукују до MnO_2 (у алкалној средини) или до одговарајућих соли Mn^{II} (у киселој). С друге стране, дејством врло јаких оксидационих средстава (на пример, слободног хлора) манганати могу да се оксидишу до одговарајућих соли перманганове киселине:



Дата реакција се некада искоришћава за добијање $KMnO_4$. Ова со (тзв. њерманганат) је једно од практично најважнијих једињења мангана.

По саставу манганатима аналогне соли ренијумове киселине (H_2ReO_4) још су непостојаније и стога се практично с њима и не срећемо. Постојање валентности 6 + установљено је и за технецијум, но негова одговарајућа једињења нису још ближе проучена²⁵.

Оксиди E_2O_7 , који одговарају седмвалентним елементима, веома се један од другог разликују по својој постојаности. Жути анхидрид њерренијумове киселине (Re_2O_7) најкарактеристичнији је ренијумов оксид и може се лако добити загревањем праха металног ренијума у струји кисеоника. Он се ствара с веома великим издвајањем топлоте (295 ккал/мол). Анхидрид перренијумове киселине топи се на 297° и кључа на 363° без разлагања. Он почиње приметно да се распада тек на око 600° . За оксид технецијума вероватно састава Tc_2O_7 , установљено је да испарава у струји кисеоника на 500° .²⁶

Анхидрид њерманганове киселине (Mn_2O_7) издваја се у виду зеленкасто црне уљасте течности при дејству 90%-не H_2SO_4 на спрашени KMnO_4 . Он је постојан само испод 0° и већ при обичној температури разлаже се експлозивно на MnO_2 и кисеоник (који садржи знатан проценат озона). Супротно Re_2O_7 анхидрид перманганове киселине има изванредно јаке оксидационе особине. Тако се етар, алкохол и многе друге органске материје, запале у додиру с њим.²⁷

Дејством воде на анхидрид E_2O_7 постаје одговарајући безбојан раствор њерренијумове (HReO_4) или љубичасто црвен раствор њерманганове киселине. Први може да се испари до сува, при чему се на 160° као остатак добија Re_2O_7 . Други издржава испаравање само до 20% садржине HMnO_4 (више од ове концентрације почиње разлагање киселине са стварањем MnO_2 и издвајање кисеоника). Перманганова киселина је веома јака и дисосована је приближно у истом степену као и HCl и HNO_3 . Перренијумова киселина је дисосована нешто слабије. С воденом паром она се приметно испарава.

Соли перманганове киселине (перманганати) обојени су по правилу љубичасто црвеном бојом јона MnO_4^- , соли перренијумове (перренати) слично самом јону ReO_4^- безбојне су. За ове киселине (исто као и са њима по структури сличну перхлорну) веома је карактеристично стварање тешко растворљивих соли с катјонима Rb^+ и Cs^+ . Сразмерно су тешко растворљиве такође и њихове калијумове соли, док се соли натријума и двовалентних метала лако растварају у води.

При загревању перренати су веома постојани. На пример, KReO_4 топи се на 555° , а затим на 1370° дестилише без разлагања. Напротив KMnO_4 већ се изнад 200° распада углавном по схеми:



Ова реакција се радо употребљава за лабораториско добијање кисеоника.

Оксидациона својства, која су веома изражена у пермангановој киселини и њеним солима, за перренијумову киселину и перренате нису карактеристична и њихов прелаз у једињења ниже валентности ренијума дешава се само под дејством врло јаких редукционих средстава. Технецијум у овом случају заузима средњи положај: HTcO_4 чији је раствор ружичаст може да се редукује довољно лако.

Од појединих соли HMnO_4 нарочито често се срећемо с калијумовом — KMnO_4 , тамно љубичасти кристали (растворљивост око 60 гр/л под обичним условима). У техници се перманганат обично добија електролизом јаког раствора K_2MnO_4 (по схеми $\text{MnO}_4'' - \ominus = \text{MnO}_4'$), а на катоди се издваја водоник.

Перманганат налази примену у медицини. На пример код опекотина препоручује се да се одмах замочи опекло место у 4%-ни раствор KMnO_4 — при томе се кожа сасуши и не стварају се мехури. Са KMnO_4 се срећемо често при разним хемиским радовима, јер је он врло јако оксидационо средство и у алкалној, а нарочито у киселој средини. Карактер редуције перманганата у киселој (до Mn^{2+}) и у алкалној или неутралној средини (до MnO_2) треба запамтити, јер се с оксидацијом различитих материја помоћу њега срећемо често у хемиској пракси.²⁸⁻²⁹

Ако сада, после излагања хемије халогена и елемената манганове подгрупе, упоредимо њихова једињења, онда пада у очи оштра разлика особина код нижих валентности и велика сродност код виших. Као што је и требало очекивати са становишта теорије о електронским аналозијама, код највиших валентности елементи подгрупе мангана јесу непосредне аналозије хлора. Доиста Re_2O_7 и Mn_2O_7 аналогни су Cl_2O_7 , перренијумова и перманганова киселина — перхлорној, док напротив седмовалентна једињења брома нису уопште позната.³⁰⁻³³

Дошуне

1) Манган је врло интересант у биохемиском погледу. Тачне анализе показују да Mn улази у састав свега растиња и животиња. Његова количина обично не прелази хиљадите делове процента, али у неким случајевима може бити знатно већа. На пример, организам жутих мравца садржи до 0,05%, а неке бактерије чак и до неколико процената Mn . Огледи са искрамом мишева су показали, да је манган неопходан саставни део њихове хране. У човечјем организму највише Mn (до 0,0004%) има срце, јетра и бубрези. Утицај мангана на животну активност изгледа да је врло различит и односи се углавном на узраст, стварање крви и функцију полних жлезда.

2) Манганова једињења у количинама већим од нормалних (нарочито једињења двовалентног мангана) дејствују као типични отрови, изазивајући хронично тровање. Ово може бити проузроковано удисањем прашина која садржи таква једињења. Она се појављују као различита растројства нервног система, при чему се болест развија врло споро. Допуштен садржај мангана у ваздуху индустријских просторија износи 0,0003 мг/л.

3) Пошто је манган изванредно расут у стенама, вода га извлачи и у виду растворених једињења односи сваке године на стотине хиљада тона у океан. Међутим, садржај Mn у морској води је врло мали (10^{-7} — $10^{-6}\%$), док је у муљу дубоких места оксана он знатно већи (до 0,3%). Узрок овоме је стална оксидација (кисеоником раствореним у води) растворљивих једињења двовалентног мангана до практично нерастворног хидрата четвровалентног мангана $[\text{Mn}(\text{OH})_4]$ који се таложу на дну.

4) Једногодишња светска (без СССР) производња манганових руда износи око 3 млн. т. Најважнија налазишта тих руда налазе се у СССР-у. Најбогатија од њих су Чијатурскоје (Кавказ) и Никопол (УССР). По саставу руде ($\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), по морском пореклу и по карактеру слојева оба ова налазишта потпуно су истог типа.

5) Легуре мангана са гвожђем су врло тврде и отпорне. Најважнија од њих је манганов челик (83—87% Fe , 12—15% Mn , 1—2% C) који се примењује за израду оних машинских делова, који морају бити врло отпорни на удар и на абање. Тако се од ње обично израђују радиј делови дробилица камена, кугле за млинове итд. Највећа количина мангановог челика иде за израду железничких шина. Од других манганових легура у техници се нарочито често употребљава тзв. сјајно гвожђе (15—20% Mn), које се добија непосредно у високим пећима и манганова бронза (95% Cu и 5% Mn), која се одликује великом механичком отпорношћу.

6) У лабораторијама манган се обично добија по реакцији $3\text{Mn}_2\text{O}_4 + 8\text{Al} = 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{Mn}$, која се може изазвати запаљеном магнезијумовом траком. Добијени метал може да се пречисти дестилацијом у електричној пећи под смањеним притиском. Познате су четири алотропске модификације мангана, чије тачке прелазе леже на 730° , оди. 1100° , оди. 1140° .

Метални ренијум добија се обично загревањем његових једињења (најчешће — NH_4ReO_4) у струји водоника. Годишња светска производња ранијума и његових једињења износи неколико стотина килограма.

Технецијум се добија за сада само у количинама које не прелазе 1 гр. Готово по свим особинама сличан је више ренијуму, него мангану. Раздвајање Tc од Re лако се постиже пропуштањем влажног HCl кроз њихов раствор у 80%-ној H_2SO_4 загрејаној до 200° : ре-

нијум прелази у дестилат, а технецијум се налази у остатку. Метални Тс је добијен загревањем његовог сулфида (Tc_2S_5) до 1100° у струји водоника. Он може такође да се издвоји електролитички на катоди. Различно од Re, елементарни Тс нерастворан је у кључалој смеси H_2O_2 и NH_4OH . Његова специфична тежина је 11,5.

7) Електропроводљивост ренијума је 3,5 пута већа него живе, а приближно толико пута мања него у волфрама. Овај метал је веома занимљив за електротехничку индустрију, јер је изврстан материјал за прављење нити сијалица, отпорних и дуговечнијих него што су обичне волфрамове. Ренијум је такође добар катализатор за многе органске реакције. У виду легуре с платином служи за израду термоелемента.

8) Под специјалним условима — при дужем дејству цинка на веома охлађен и од ваздуха ослобођен раствор $KReO_4$ у сумпорној киселини — ренијум може да се редукује до негативно једновалентног. Једињења ренијума који одговарају овој за халогене карактеристичној валентности нису били издвојени, али сам факат њиховог постојања у датим условима, изгледа да је утврђен довољно поуздано.

9) Топлоте стварања неких једињења дивалентног мангана из елемената дати су у таблица (ккал/гр-ека):

MnO	MnS	MnCl ₂	MnBr ₂	MnJ ₂
48	24	56	46	25

10) Из раствора соли дивалентног мангана $Mn(OH)_2$ се таложу код $pH = 8,7$. Под дејством кисеоника из ваздуха оксидација овог хидроксида практично тече по једначини: $6Mn(OH)_2 + O_2 = 2Mn_2O_4 + 6H_2O$.

11) Осим загревањем MnO_2 у струји водоника, MnO се лако добија жарењем оксалата мангана — MnC_2O_4 . Прекристалисавањем из истопљеног KCl MnO може се издвојити и у кристалном стању. У таквом облику манганов оксид је потпуно постојан на ваздуху, док се ситан прах напротив доста лако оксидише до MnO_2 . Чист манганов оксид топи се на 1785° . Водоник га редукује до метала само на врло високим температурама.

12) Халогениди дивалентног мангана (MnX_2) у безводном стању граде ружичасте кристале, који се добро растварају у води (изузеи MnF_2). Најважнији је од њих $х л о р и д$ мангана, који се издваја из раствора обично у виду кристалохидрата састава $MnCl_2 \cdot 4H_2O$. При заједничкој кристализацији халогенида мангана с одговарајућим солима неких других метала могу се добити тзв. двојне соли састава, например $MnF_2 \cdot KF$, $MnCl_2 \cdot KCl$, $MnCl_2 \cdot 2KCl$. У низу $MnCl_2$ — $MnBr_2$ — MnJ_2 тенденција стварања сличних једињења нагло опада.

13) Манганов нитрат се на температури испод 25° издваја у виду кристалохидрата састава $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, изнад 25° — састава $Mn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. У води је лако растворљив. Разлагање $Mn(NO_3)_2$ при жарењу (по схеми $Mn(NO_3)_2 = MnO_2 + 2NO_2$) годно се може искористити за добијање мангандиоксида у хемиски чистом стању.

14) Манган сулфат се технички добија дејством концентроване сумпорне киселине на MnO_2 . Продаје се обично у виду лако растворљивог ружичастог кристалохидрата, састава $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ или $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ (тачка прелаза једног од тих кристалохидрата у други лежи на $+20^\circ$). У безводном стању је $MnSO_4$ скоро безбојан и врло постојан при загревању. Он налази примену у пољопривреди (као средство које стимулира клицање семена).

15) Од тешко растворних соли Mn^{++} треба поменути $MnCO_3$ и MnS . Манганкарбонат налази се у природи. Чист $MnCO_3$ је бео прах и употребљава се за справљање уљаних боја (манганово бело). Већ при загревању изнад 100° он почиње приметно да се разлаже на MnO и CO_2 . У води $MnCO_3$ је практично нерастворан.

За квалитативну анализу манганових легура има значај хидратисани мангансулфид ($MnS \cdot xH_2O$), који постаје у виду аморфног талога „боје меса“ при дејству амонијум сулфида на соли Mn^{++} . Овај талог при дужем стајању у отсуству ваздуха (или при трљању у авану) прелази у безводни зелени MnS . Прелаз се убрзава у присуству вишка $(NH_4)_2S$. При стајању на ваздуху талог постепено помрчи услед оксидације по схеми: $MnS + O_2 + 2H_2O = Mn(OH)_2 + S$.

16) Као вино црвени флуорид тривалентног мангана може се добити дејством флуора на MnF_2 на 250° . Јаче загревање изазива распаѓање MnF_2 на полазне супстанце. Водом се разлаже по једначини: $2MnF_2 + 2H_2O = MnO_2 + MnF_2 + 4HF$, али при вишку HF може да се издвоји у виду кристалохидрата, као рубин дрвене боје, састава $MnF_2 \cdot 2H_2O$. У присуству флуорида калијума, натријума и неких других метала издвајају се тамно црвене двојне соли састава например $MnF_2 \cdot 2KF$. Мангани-хлорид аналог MnF_2 може се издвојити само у облику сличних двојних једињења (например, $MnCl_2 \cdot 2KCl$) Треба приметити да у присуству вишка јона флуора $KMnO_4$ се редукује у киселој средини не до дивалентног (као обично), већ само до тривалентног стања.

17) Дејством Mn_2O_3 на врло јаку (више од 75%) сумпорну киселину може да се добије зелени $Mn_2(SO_4)_3$, који се у сувом стању почиње да разлаже тек на око 300° . Ако се ради са 70%-ном киселином издваја се мрки талог састава $Mn_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 6H_2O$, а снижење концентрације H_2SO_4 до 50% доводи до потпуне хидролизозе соли. Са сулфатима неких других метала $Mn_2(SO_4)_3$ способан је да ствара двојне соли, од којих као пример могу да послуже црвени као гранат кристали састава $Cs_2SO_4 \cdot Mn_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$. Позната су такође једињења тровалентног мангана са фосфорном и неким органским киселинама.

18) Од једињења тровалентног ренијума познати су само $ReCl_3$, $ReBr_3$, $Re_2O_3 \cdot xH_2O$ и неке двојне соли. Трихлорид ренијума може се добити загревањем $ReCl_5$ у струји азота и очистити дестилацијом у вакууму. То су сјајни црвено-црни кристали, који се растварају у води, дајући тамноцрвени раствор. Овај не даје талог са $AgNO_3$, што указује да се $ReCl_3$ практички ни мало не дисоције. Према одређивању молекулске тежине (у сирћетној киселини) његова је формула Re_2Cl_6 .

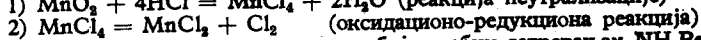
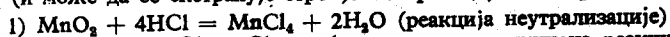
У односу према оксидационим средствима $ReCl_3$ је веома постојан у јакој киселој средини. Напротив, у алкалној киселини он се веома брзо оксидише у $HReO_4$ већ ваздушним кисеоником. Загревањем у струји водоника на 300° $ReCl_3$ редукује се до метала, при чему се нижи хлориди ренијума не стварају. Веома сличан $ReCl_3$ по особинама јесте зеленкастоцрни $ReBr_3$, који се ствара непосредно дејством између елемената на 500° . Са оба халогенида добијене су довољно постојане соли типа $ReX_3 \cdot MX$, где је $M = K, Rb, Cs$.

Неутралишући хладан кисели раствор $ReCl_3$ алкалијама при потпуном отсуству кисеоника из ваздуха и других оксидационих средстава може да се издвоји црни талог од хидроксида тровалентног ренијума — $Re_2O_3 \cdot xH_2O$. Овај талог је растворан у врућој концентрованој HCl (или HBr) на ваздуху се лако оксидише до $HReO_4$. У безводном стању оксид тровалентног ренијума (Re_2O_3) није добијен.

19) Пиролузит је био познат човечанству већ веома давно. Мангандиоксид налази доста разнолику техничку примену. На високим температурама отпушта један део кисеоника и прелази у Mn_2O_3 (са интермедијарним стварањем оксида типа $xMn_2O_3 \cdot yMnO_2$). На томе је засновано искоришћење MnO_2 у индустрији стакла, за оксидацију различитих сумпорних једињења гвожђа, који дају стаклу тамну боју. Примешан ланеном уљу, мангандиоксид каталитички убрзава његову оксидацију на ваздуху, проузрокујући сушење уља. Стога MnO_2 улази у састав „фирниса“, који служи за израду уљаних боја. На каталитичком дејству MnO_2 такође је заснована његова примена у гасним маскама за заштиту од угљенмоноксида. Као јако оксидационо средство у киселој средини, MnO_2 се често искоришћује за различите хемиске радове. С истом том особином је у вези и његова примена у електро-техничкој индустрији за израду неких типова галванских елемената, при чему се улога мангандиоксида састоји у оксидацији водоника, који се издваја при раду елемента. Знатне количине MnO_2 се такође употребљавају у индустрији шпича.

20) Соли које одговарају киселој функцији хидрата мангандиоксида зову се **манганити**. Издвојити их у чистом стању је веома тешко, јер се при синтези сувим путем (жарењем металних оксида са MnO_2) и при таложењу из раствора добија смеша продуката различитог састава. Од манганасте киселине (и хидроксида двовалентног мангана као базе) изводи се на пример тамноцрвени минерал хаузманит: $2Mn(OH)_2 + H_4MnO_4 = Mn_2O_4 + 4H_2O$. На тај начин је хаузманит (Mn_2O_4) с хемиског гледишта манганит мангана. У лабораторији Mn_2O_4 се добија оксидацијом свеже сталоженог $Mn(OH)_2$ струјом ваздуха кроз кључалу течност, у којој се изводи таложење. Хаузманит (т.т. 1560°) ствара се такође при жарењу MnO_2 на 1000° .

21) Од соли које одговарају базној функцији $Mn(OH)_4$, у слободном стању је познат само црни $Mn(SO_4)_2$. Његов тамно мрк раствор у јакој сумпорној киселини при разблажењу с водом разлаже се с издвајањем талоба $Mn(OH)_4$. Манган тетрахлорид $MnCl_4$ ствара се као врло непостојан међупродукт, када се јаком солном киселином дејствује на MnO_2 (и може да се екстракује етром). Ова реакција тече према томе у две фазе:



22) Ренијумдиоксид може да се добије slabим загревањем NH_4ReO_4 у струји водоника. При загревању изнад 750° у отсуству кисеоника он се разлаже по схеми: $7ReO_2 = 2Re_2O_7 + 3Re$. Мада је кисела функција још карактеристичнија за $Re(OH)_4$, него за $Mn(OH)_4$, ипак топлеењем ReO_2 са базама у отсуству ваздуха, могу да се добију у води нерастворни мрки ренити Na и K опште формуле M_2ReO_3 . Од једноставних соли, које одговарају базној функцији $Re(OH)_4$ познати су само тамно зелени ReF_4 (т.т. 125°) и црни ReS_2 (изнад 1000° сублимише). Флуорид четворовалентног ренијума може да се добије редукијом ReF_6 водоником на 200° а ReS_2 — загревањем смеше праха металног ренијума и сумпора. Док је ReS_2 нерастворан у води, ReF_4 се разлаже са издвајањем талоба $Re(OH)_4$.

23) Много постојанија од обичних соли четворовалентних Mn и Re јесу једињења постала заједничком кристализацијом са одговарајућим солима неких других метала. У

виду таквих двојних соли, поред $MnCl_4$ и ReF_4 добијени су такође MnF_4 , $ReCl_4$, $ReBr_4$ и ReJ_4 . Као општи њихов тип за манган и ренијум имамо $EX_4 \cdot 2MX$, где је $E = Mn$ или Re , M — неки једновалентни метал и X — халоген.

24) Једињења петовалентних елемената ове подгрупе добро су проучена код ренијума. Мрко-црни $ReCl_5$ је главни продукт непосредног загревања ренијума с хлором и може да се пречисти сублимацијом у вакууму. Водом се разлаже на једињења четворовалентног и седмовалентног ренијума; напротив у присуству концентроване HCl ствара се, изгледа, из смеше ових и других. Позната су такође зелено-жута двојна једињења састава $ReOCl_3 \cdot 2MCl$ (где је $M = K$ или NH_4), која се изводе од производа делимичног разлагања $ReCl_5$ водом — од оксихлорида $ReOCl_3$. Загревање $ReCl_5$ у меши са KCl води до делимичног оцепљења хлора и стварања жуто-зелене двојне соли састава $ReCl_4 \cdot 2KCl$. По саставу аналогна тамноцрвена со мангана ствара се при реакцији $KMnO_4$ са концентрованом HCl .

Оксид петовалентног ренијума (Re_2O_5) непознат је. Ипак дужим загревањем на 700° смеше $NaOH$, ReO_2 и $NaReO_4$ добијен је одговарајући хипоренат натријума, вероватно састава $Na_4Re_2O_7$. Ова светло-жута со лако се разлаже водом на једињења четворовалентног и седмовалентног ренијума.

Од једињења петовалентног мангана добијена је само плава со састава $Na_2MnO_4 \cdot 10H_2O$. Једињење је мање или више постојано само у јако алкалној средини и на хладно, а при другим условима се распада на MnO_2 и Na_2MnO_4 . Као што се из изложеног види, петовалентно стање сразмерно је мало карактеристично за ренијум, а још је мање карактеристично за манган.

25) Од оксида шестовалентних Mn и Re познат је само ренијум њриоксид (ReO_3) који се ствара при загревању смеше Re_2O_7 са ReO_2 или металним ренијумом. То је црвен кристалан прах, металног сјаја, нерастворан у води, H_2SO_4 , HCl и разблаженим алкалијама. У вези с тим азотна киселина лако оксидише ReO_3 до $HReO_4$.

Стварање зелених рената (тј. соли H_2ReO_4) при топљењу Re или ReO_2 са алкалијама у присуству оксидационих средстава дешава се само као интермедијарни стадијум оксидације, док је крајњи продукт црвена растопина, која садржи одговарајућу со, мезоренијумове киселине — H_2ReO_5 . Ренате Na и K вода одмах разлаже на $Re(OH)_4$ и соли $HReO_4$. Нешто спорије иде овај процес у случају тешко растворљивог $BaReO_4$. Ренати се у раствору потпуно оксидишу до соли $HReO_4$ већ под дејством кисеоника из ваздуха. У вези стим, за ренате су карактеристичне не оксидационе (као код манганата) већ редукционе особине.

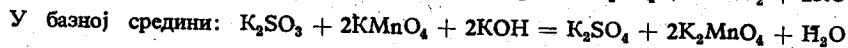
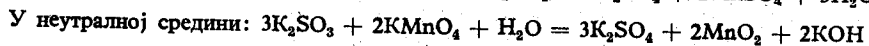
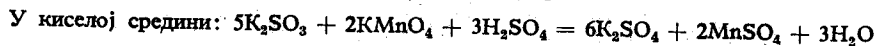
Поред ReO_3 и рената са шестовалентним ренијумом познат је низ других једињења. Бледо-жути ReF_6 (т.т. 19° и т.к. 48°) ствара се на 125° из елемената са знатним издвајањем топлоте (275 ккал/мол.). То је врло реакциона материја, на пример нагриса стакло. С водом ReF_6 реагује по једначини: $3ReF_6 + 12H_2O = 2HReO_4 + Re(OH)_4 + 18HF$. Водоник га при загревању редукује до ReF_4 , а затим до метала.

Дејством ReF_6 на кварц стварају се безбојни оксифлуориди $ReOF_4$ (т.т. 40° и т.к. 63°) и ReO_2F_2 (т.т. 156°). Познати су такође аналогни оксихалогениди с другим халогенима: мрко-црвени $ReOCl_4$ (т.т. 29° т.к. 223°) и плав ReO_2Br_2 (који се разлаже на 70°). Мешовита једињења четворо и шестовалентног ренијума [$Re(ReO_4)_3$] је, изгледа, љубичасто-плави оксид састава Re_3O_8 , који постаје редукцијом Re_2O_7 сумпордиоксидом.

26) Осим жутог Re_2O_7 позната је мање постојана бела модификација која се ствара узајамним дејством кисеоника на Re или ReO_2 на релативно ниским температурама. Изнад 150° он прелази у обичан жут облик. Овај, кад се загрева, потамни и при хлађењу до -80° обезбојава се.

27) Дејством $KMnO_4$ на хладну концентровану H_2SO_4 долази изгледа, најпре до стварања једињења састава $(MnO_4)_2SO_4$, које се већ са врло малом количином воде хидролизује уз издвајање Mn_2O_7 . Ако се место воде дода полазној меши иситњени $NaCl$, то дестилише жута течност, вероватно, оксихлорид мангана — MnO_3Cl . Овом аналогни оксифлуорид (MnO_3F) постаје, изгледа, дејством $KMnO_4$ на безбојни HF . Постоје разлози да се верује да се ствара MnO_3 при дејству $(MnO_3)_2SO_4$ на чврсти Na_2CO_3 . Све ове реакције још нису довољно проучене.

28) Редукција $KMnO_4$ тече у раствору различито, зависно од реакције средине, као што се види из примера тока оксидације калијумсулфита:



По последњој једначини реакција ипак иде само при великој концентрацији алкалија (у недостатку редукционог средства). Пошто се оксидациони процеси највише изводе

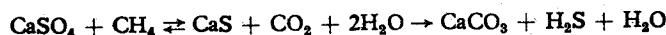
На слободну H_2SO_4 nailazi се врло ретко у природи. Обично она одмах, чим постане, ступа у хемиску реакцију с разним солима које се налазе у земљи или у води (углавном карбонатима) разлажући их према реакцији, например:



Велики део тако насталих сулфата односи се рекама, нагомилавајући се у морима, а када се ова исуше, стварају се слојеви различитих сулфатних минерала (углавном гипс — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Као противтежа до сада посматраним оксидационим процесима у природи се одигравају и редукциони, који воде прелазу H_2SO_4 у H_2S .

Слојеви сулфата који су постали исушивањем мора, услед геолошких померања земљине коре делимично потону у дубоке слојеве земље. Тако под дејством повишене температуре они реагују с органским материјама, које су с њима биле повучене, према схеми на пример (као најпростије органско једињење узет је метан):



Издвојени сумпорводоник изилази на површину земље или директно као гас или претходно растворен у подземним водама. Оваквих сумпороводоничних (сумпоровитих) извора има у СССР-у у Пијатигорску, Мацести, Тбилисију итд. Они налазе широке примене у медицини при лечењу разних болести (кожних, реуматизма итд.).

Редукциони процеси, аналогни по хемизму, али који настају под утицајем бактерија, одигравају се и у оним случајевима, када се органске материје разлажу испод воде, која садржи растворене сулфате. Овакви услови испуњени су например у Црном мору, са чијег се дна, захваљујући томе, стално издваја сумпорводоник. Ипак он не доспева до површине воде, пошто на дубини од око 180 м nailazi на растворени кисеоник и оксидише се уз помоћ сумпорних бактерија које живе на тој дубини.

Друкчији је пут сулфата, који су остали у земљи. Пошто их биле из земље ивуче, сулфати претрпе сложене хемиске промене који воде до изградње беланчевина које садрже сумпор. Овим се беланчевинама делимично хране животиње. После изумирања, како животињских, тако и биљних организама, њихове беланчевине се разлажу, при чему се сумпор издваја као сумпорводоник, који се на тај начин поново враћа у кружење.

Цео поменути циклус кружења сумпора у природи може се претставити овом схемом:



Мада поред оксидационих процеса теку и редукциони ипак ови последњи у потпуности не компензују прве, пошто се под дејством ваздуха и воде стално оксидишу све нове и нове количине сулфида. Ова нееквивалентност оба природна процеса повећава се и тиме, што човек својом делатношћу стално преводи природне сулфиде у сулфате. И заиста, при фабрикацији сумпорне киселине, при добијању метала из сулфидних руда и при различитој употреби елементарног сумпора крајњи производи који се враћају назад у природу увек су или сумпорна киселина или њене соли.

Зато кружење сумпора у природи није једноставно кружење већ је у исто време одређен поступан процес, који се развија у правцу постепеног прелазу сумпора од сулфида, који су под некадашњим условима били постојанији, ка постојанијим сулфатима под данашњим условима.

§ 3. Катализа. Као што се види из градива § 1, обе техничке методе фабрикације најважнијег продукта хемиске индустрије — сумпорне киселине — почивају на каталитичким процесима. Ови су у данашње време добили толико велики утицај, да треба да се мало детаљније задржимо на упознавању хемизма њиховог тока.

Мада су прва појединачна опажања, која се односе на утицај „страних“ материја на ток хемиских процеса била учињена још у XVIII веку ипак брзи развој учења о катализи карактеристичан је за данашње столеће. Дефиниција

(молекуларна тежина одређена је снижавањем тачке мржњења H_2SO_4). На 3° она се топи и уз делимично отпуштање кисеоника прелази у уљасту течност састава S_2O_7 , која очвршћава на 0° . Вода разлаже SO_4 само лагано ослобађајући кисеоник, при чему не постаје ни моноперсумпорна киселина, ни водоникпероксид. Оксидационе особине SO_4 (он преводи, например, двовалентни манган у седмовалентни), судећи по карактеру тока реакције, не припадају самом пероксиду сумпора, него атомском кисеонику, који његовим распадом постаје. Изгледа да се SO_4 може добити у раствору и дејством флуора на концентровану сумпорну киселину према реакцији: $F_2 + H_2SO_4 = 2HF + SO_4$.

73) Све разноврсне кисеоничне киселине сумпора (сем трисумпорне) могу се формално свести на три основна типа према следећим општим формулама: а) H_2SO_x са $x=2-5$, б) $H_2S_2O_x$ са $x=2-8$ и в) $H_2S_xO_x$ са $x=2-6$. Мада у слободном стању неке од њих нису издвојене, познате су одговарајуће соли или органски деривати. Изузимајући H_2SO_4 , све су остале двобазне.

§ 2. Кружење сумпора у природи. Од свих разноврсних типова неорганских једињења сумпора, које можемо добити у лабораторијама, само је мали број оних, која могу опстати дуже времена под природним условима. Поред огромних количина сулфата и сулфида, само релативно ретко налазимо на слојеве елементарног сумпора и само као на случајна повремена једињења — на сумпорводоник и сумпордиоксид. Зато се неорганска хемија сумпора у земљиној кори и на њеној површини састоји скоро искључиво од три типа једињења: H_2SO_4 , H_2S (укључујући и њихове соли) и донекле слободног S.

Још једнастанији били су изгледа хемиски односи сумпора у далекој геолошкој епохи стварања земљине коре. Услови који су тада владали — висока температура и недостатак кисеоника у атмосфери — огромно су утицали на постанак само једног одређеног типа једињења сумпора и то продуката његовог непосредног дејства на метале. У време када се на површини земље појавила течна вода, сав или скоро сав сумпор био је везан у облику сулфида.

Дејством воде и угљендиоксида на сулфиде блиске површини земље довело је постепено до њиховог претварања у карбонате и издвајање сумпорводоника, например по реакцији:



Сумпорводоник, који је на овај начин постао, може се изгледа сматрати као главна полазна материја за сва друга хемиска претварања сумпора на земљиној површини.

Као што је већ раније речено, сумпорводоник се лако оксидише с издвајањем сумпора. Овај процес иде и непосредно на ваздуху, али још брже под утицајем специјалних бактерија (тзв. сумпорних бактерија) које добијају енергију потребну за живот на рачун екзотермне реакције:

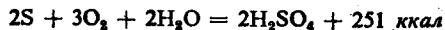


Издвојени сумпор скупља се у ћелијама сумпорних бактерија, при чему његова количина може да достигне до 95% од укупне тежине. Пошто су способне да брзо уништавају како за животиње тако и за растиње штетни сумпорводоник, сумпорне бактерије играју важну позитивну улогу у животу живе природе.

Дејство ваздушног кисеоника један је од главних природних процеса, који води оксидацији сумпорводоника. Реакција једног другог типа одиграва се само у вулканским гасовима, где каткад издвојени сумпорводоник реагује истовремено с присутним SO_2 према једначини: $2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$.

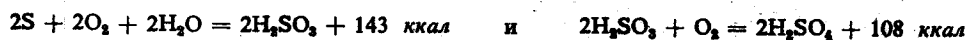
Даља судбина издвојеног слободног сумпора зависи од присуства или одсуства кисеоника. Први случај настаје онда, када се сумпорводоник издваја на одређеним местима земљине површине дуже времена и у знатним концентрацијама. Тада је издвојени сумпор његовим присуством заштићен од даље оксидације и као резултат стварају се више или мање моћна лежишта.

Напротив, у вишку ваздушног кисеоника сумпор се постепено преводи у сумпорну киселину:



По истој овој екзотермној реакцији оксидише се и сумпор, који се нагомилао у организмима сумпорних бактерија, ако се оне налазе у средини која не садржи сумпорводоник.

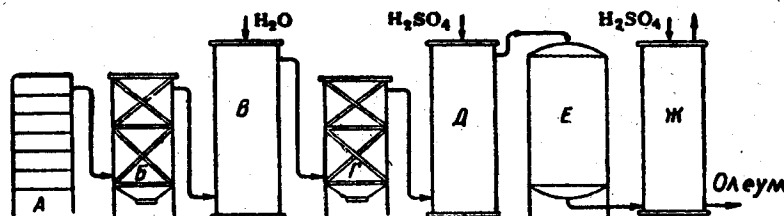
Оксидацијом сумпора требало би најпре да постане сумпораста киселина. Међутим, под природним условима увек се ствара искључиво сумпорна. Ова привидна противуречност може да се објасни тиме што од две реакције које теку једна за другом



друга иде брже од прве. Зато се меупродукт (H_2SO_3) и не нагомилава.

(Ж). Из доњег дела последњег стуба узима се добијени олеум, а с врха одлазе отпали гасови азот и др.). Већина контактних фабрика не раде данас са платинским катализаторима, него са знатно јефтинијим ванадијумовим једињењима (V_2O_5 , Ag_3VO_4 и др.), чија је активност у реакцији стварања SO_3 такође врло велика (сл. 160). Практично се најчешће примењује V_2O_5 са различитим додацима (SiO_2 , KOH и др.).

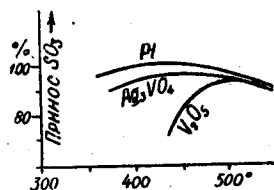
66) У продају олеум обично долази са садржајем раствореног SO_3 знатно мањим, него што одговара пиросулфурној киселини (45% по тежини) чији су кристали, који се



Сл. 159. Схема добијања сумпорне киселине по контактном начину

топе на 35° , врло хигроскопни. Њене соли (пиросулфати) могу да се добију загревањем одговарајућих бисулфата, например по реакцији $2KHSO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O$. То су безбојне кристалне материје, које при растварању у води лако поново прелазе у бисулфате. Жарење пиросулфата доводи до оцепљења SO_3 , например по схеми: $Na_2S_2O_7 = Na_2SO_4 + SO_3$.

67) Хлорид пиросулфурне киселине ($S_2O_5Cl_2$) може да се добије непосредним дејством SO_3 на SO_2Cl_2 . Он се такође ствара при дејству SO_3 на CCl_4 (по схеми: $2SO_3 + CCl_4 = S_2O_5Cl_2 + COCl_2$). Пиросулфурил хлорид је безбојна зехтињава течност (т.т. -38° к.т. 153°). Вода га разлаже на H_2SO_4 и HCl .



Сл. 160. Активност катализатора за контактну методу

68) Дејством SO_3 на $Na_2S_2O_7$ може се добити трисулфат натријума — $Na_2S_3O_{10}$. Трисулфурној киселини, која је основа ове соли, одговара структурна формула $HO-SO_2-O-SO_2-O-SO_2-OH$. Трисулфат натријума на обичној температури постојанији је од пиросулфата и прелази у овај одмах изнад 150° са оцепљењем SO_3 .

69) Мада су оксидациона својства персумпорне киселине (т.т. 65° с разлагањем) врло јако изражена, ипак са многим редукционим материјама (на пример, Mn^{++}) она на обичној температури реагује у растворима толико споро, да се оксидација практично не дешава. Карактеристичан катализатор за $H_2S_2O_8$, који веома убрзава сличне процесе јесте јон Ag : у његовом присуству персумпорна киселина може да оксидише Mn^{++} до $HMnO_4$. Интересантно је да се тиосулфат оксидише само до тетратионата (а не до сулфата).

70) Ако се на $H_2S_2O_8$ дејствује концентрованим водоникпероксидом према једначини $H_2S_2O_8 + H_2O_2 = 2H_2SO_5$, онда се ствара моноперсумпорна киселина, која по својој структури одговара сумпорној киселини, у којој је један хидроксид замењен групом OOH . У слободном стању она гради велике безбојне и веома хигроскопне кристале (т.т. 45° са разлагањем). Моноперсумпорна киселина је још јаке оксидационе способности од персумпорне киселине и при дејству на многа органска једињења (на пример на бензол) долази до експлозије. Она је постојанија од $H_2S_2O_8$ у киселим срединама, а мање је постојана у неутралним и алкалним. Соли H_2SO_5 су слабо постојане. У њима је она једнобазна.

71) Као што изилази из горе изложеног обе перкиселине сумпора су деривати водоникпероксида. Сам H_2O_2 може из њих лако да се добије, што се у техници и искоришћује. У томе циљу подвргава се јака H_2SO_4 електролизи, при чему се у почетку настала персумпорна киселина разлаже према реакцији: $H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_4 + H_2SO_5$. Одмах затим персумпорна киселина разлаже се на: $H_2SO_5 + H_2O = H_2SO_4 + H_2O_2$. Настали H_2O_2 предестилише се из реакционе смеше под смањеним притиском. Пошто је ова претходно реакција приметно реверсивна, то при мешању јаких раствора H_2O_2 с концентрованим H_2SO_4 , поново постаје моноперсумпорна киселина.

72) Осим перкиселина познати су такође и *перокси* сумпора. Под дејством тихог електричног пражења на смешу SO_2 и O_2 постаје бела чврста материја, формуле SO_4

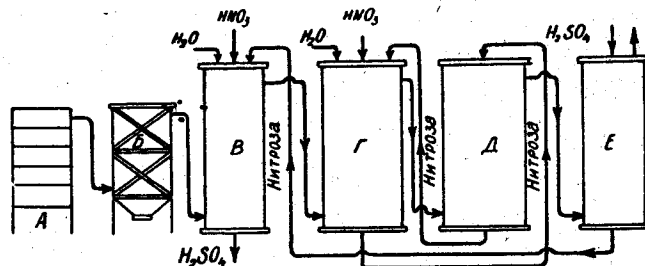
сулфате гвожђа. Овај је постао оксидацијом сулфида, која је лагано текла на влажном ваздуху, по схеми на пример: $4\text{FeS} + 9\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$.

Жарењем се ова со разлаже са стварањем оксида гвожђа, сумпорне киселине и сумпортриоксида: $2\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$. Додајући воду предестилисаном производу, добијала се киселина жељене јачине.

61) У целокупном светском билансу сировина за производњу сумпорне киселине (1937 г.) око 63% долази на део пирита, 25% на природни сумпор и 10% на различите гасове који садрже сумпор. Годишња светска производња пирита износила је пред рат око 10,000,000,— тона.

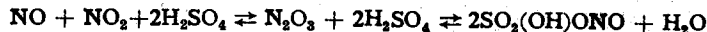
62) За сагоревање пирита у фабрикама сумпорне киселине служи се обично механичким пећима. Ова пећ, цилиндричног облика, издељена је на неколико међусобно повезаних одељења хоризонталним преградама, у којима се ужарени FeS_2 полако меша гвозденим грабљама, насађеним за заједничку осовину. Сводови одељења и грабље су тако начињени, да горе убачени FeS_2 постепено пролази кроз сва одељења, после чега се остаци пржења (пиритне изгоретине) избацују из пећи. Ваздух улази у пећ одоздо и пролази на горе кроз сва одељења. Сагоревање пирита иде по једначини $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2 + 815 \text{ ккал}$. Температура у пећи достиже $800\text{--}900^\circ\text{C}$.

63) Гас, који служи као сировина у фабрикама сумпорне киселине садржи око 9% SO_2 , 10% O_2 и 80% N_2 . Ако се за пржење пирита употреби ваздух с повећаним процентом кисеоника онда се концентрација SO_2 повећава. Тако употребљујући 45%-ни кисеоник, она се повећава до 16%. Увођењем гасова богатијих сумпордиоксидом у фабрицији сумпорне киселине јако се повећава њен принос.



Сл. 158. Схема фабрикације по систему торњева

64) Принципијелна схема добијања H_2SO_4 процесом торњева показана је на сл. 158. Торњеви су обложени керамичким плочама отпорним према киселинама са спољним омочаčem од челичног лима. Унутра су они растресито испуњени керамичким опекама отпорним према киселинама. Гас, који долази из пећи за сагоревање пирита (А) ослобађа се прашине у електрофилтру (Б) и затим долази у продукционе торњеве (В и Г) где се сусреће са „нитрозом“, тј. раствором оксида азота у концентрованој сумпорној киселини. Овај раствор је окарактерисан следећим равнотежама:



На тај начин нитроза садржи оксиде азота како хемиски везане (у облику $\text{SO}_2(\text{OH})\text{ONO}$ — тзв. нитрозил-сумпорне киселине) тако и директно растворене. Треба приметити да само ови последњи оксидишу SO_2 . При загревању дате равнотеже се померају улево, при хлађењу удесно.

У продукционим торњевима, где долази врућ гас (а исто тако се додаје и вода) нитрозил сумпорна киселина се потпуно разлаже и настаје оксидација практички свег доведеног сумпордиоксида. Готови производ се узима из првог торња (В). У апсорционим торњевима (Д и Е) хватају се оксиди азота уз стварање нитрозе, која се поново одводи у продукциони торњевима. Одлазећи гасови (слободан азот и други) удаљују се кроз горњи део последњег апсорционог торња (Е). Кретање гасова у систему се врши помоћу моћног вентилатора. Ради компензације извесног губитка азота у продукционом торњу уводи се азотна киселина.

65) Принципијелна схема добијања сумпорне киселине контактним начином показана је на сл. 159. Гасови који настају у пећи (А), пролазе редом кроз суви електрофилтар (Б), кроз стуб за влажење (В), влажни електрофилтар (Г), кроз стуб за сушење (Д), контактну пећ (Е), која садржи катализатор оксидационог процеса и кроз апсорциони стуб

садржи удвојене молекуле — S_2O_4 . У парном стању анхидрид сумпорне киселине је моно-молекулски. Његова термичка дисоцијација (на SO_2 и O_2) почиње око 400° и постаје све већа уколико је температура виша (сл. 155).

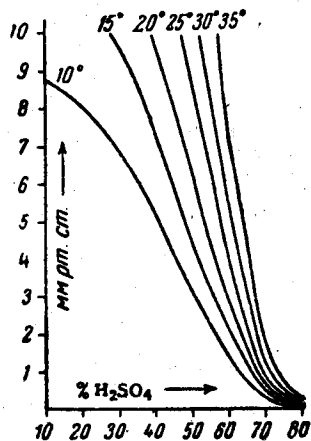
55) При дејству самлевеног сумпора на течни SO_2 , из кога су брижљиво уклоњени сваки трагови воде, издвајају се зелено-плави кристали оксида *шрвалениног* сумпора S_2O_3 . Овај је оксид непостојан сам по себи а водом се одмах разлаже са издвајањем сумпора. По своме саставу он би се могао сматрати као анхидрид хипосумпорасте киселине, али генетичка веза између ова ова једињења није се могла за сада установити.

56) Промена специфичне тежине водених раствора H_2SO_4 с њеном концентрацијом (у тежинским %) види се из приложене таблице

Температура (°C)	Концентрација H_2SO_4 (%)												
	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95	97	100
15	1,033	1,068	1,142	1,222	1,307	1,399	1,502	1,615	1,732	1,820	1,839	1,841	1,836
25	1,030	1,064	1,137	1,215	1,299	1,391	1,494	1,606	1,722	1,809	1,829	1,831	1,826

Наведени бројеви показују, да изнад 90% одређивање концентрације сумпорне киселине помоћу специфичне тежине постаје врло нетачно.

57) При кључању разблаженог раствора сумпорне киселине отпарива најпре вода, при чему се температура кључања повишава све до 337° , када почиње да дестилише 98,3% H_2SO_4 . Напротив, из концентрованих раствора испарава вишак сумпортриоксида. Пара



Сл. 156. Притисци водених пара изнад раствора H_2SO_4



Сл. 157. Добијање сумпорне киселине у XVII веку

сумпорне киселине која кључа на 377° , делимично је дисосована на SO_2 и H_2O , који се при кључењу поново сједињују. Захваљујући високој температури кључања H_2SO_4 , она се може употребити за добијање лако испарљивих киселина, које се загревањем ослобађају из њихових соли (на пример HCl из $NaCl$). У безводној H_2SO_4 постоји равнотежа $2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^- + SO_2$; уколико се више разблажује с водом, утолико се она више помера улево и уступа место нормалној електролитичкој дисоцијацији.

58) Као оксидационо средство сумпорна киселина се обично редукује до SO_2 . Међутим, врло јаким редукованим материјама она може да се редукује до S и шта више до H_2S . Треба приметити, да се концентрована сумпорна киселина делимично редукује такође гасовитим водоником, те због тога и не може да се примени за сушење овог гаса. (IV. § 1. доп. 4).

59) Притисци водене пара изнад раствора H_2SO_4 различите концентрације на разним температурама показани су на сл. 156. Као средство за сушење сумпорна киселина може деловати само до те мере, док је притисак водене пара изнад њеног раствора мањи од парцијалног притиска у осушеном гасу.

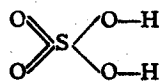
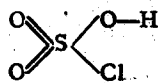
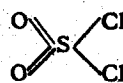
60) На разлагању неких соли сумпорне киселине при загревању почивао је начин добијања сумпорне киселине, који су примењивали алхемичари све до половине XVIII века (сл. 157). Као полазни материјал служили су природни минерали, који су садржавали

47) Слично слободном хлору друга јака оксидациона средства (HOCl , Br_2 и сл.) оксидишу тиосулфат до сумпорне киселине и њених соли. Друкчије и то с постанком соли тетратионске киселине, тече оксидација тиосулфата са сразмерно слабијим (или спорим) оксидационим средствима, на пример јодом: $\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$. Ова реакција има велики значај у аналитичкој хемији јер служи као основа једној од најважнијих метода волуметрије — тзв. *јодометрије*.

48) Примена тиосулфата у медицини је доста разноврсна. Он се уноси у организам код тровања тешким металима, арсеном и цијанидима, а такође за дезинфекцију црева. Примењује се још као средство да се намажу теже опечена места и различита запаљена коже. При загревању свраба коже болно место се неколико пута истаре концентрованим раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ а затим разблаженим раствором соне киселине.

49) Просторна структура SO_2Cl_2 (т.т. -54° , т.к. 69°) одговара неправилном тетраедру с параметрима $d(\text{SO}) = 1,43 \text{ \AA}$, $\angle \text{OSO} = 120^\circ$, $d(\text{S-Cl}) = 1,99 \text{ \AA}$, $\angle \text{ClS-Cl} = 111^\circ$. При загревању изнад 300° сулфурилхлорид се разлаже потпуно на SO_2 и Cl_2 . Он је добар растварач за SO_2 и за већину хлорида вишевалентних метала. Ови раствори могу да служе за добијање одговарајућих безводних сулфата.

50) Док се сулфурилхлорид може сматрати као сумпорна киселина у којој је хлор заменио оба хидроксила, дотле је *хлорсулфонска киселина* производ, у коме је замењен само један од њих:

сумпорна
киселинахлорсулфонска
киселинасулфурил
хлорид

Хлорсулфонска киселина је безбојна течност која се на ваздуху јако дими, оштрог мириса (т.т. -80° , т.к. 155° делимично разлажући се на SO_2Cl_2 и H_2SO_4), с водом бурно реагује по реакцији $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$. Обично се добија дејством гасовитог водоникхлорида на раствор SO_2 у концентрованој сумпорној киселини: $\text{SO}_2 + \text{HCl} = \text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$. Хлорсулфонска киселина се примењује за прављење вештачке магле, а такође поред сулфурилхлорида за синтезу органских материја.

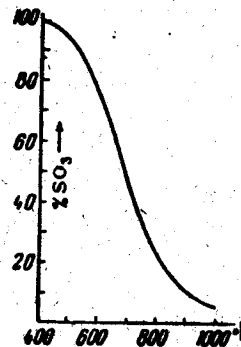
51) Једињења брома и јода, која би одговарала хлорсулфонској киселини и сулфурилхлориду непозната су; напротив, флуорова једињења добро су проучена. *Сулфурилфлуорид* настаје при непосредном дејству SO_2 и F_2 , само је за почетак реакције потребан потстрек (на пример ставља се у смешу гасова усијана платинска жица). Сулфурилфлуорид је безбојан гас (т.т. -120° , т.к. -52°) хемиски доста инертан. Тако он не реагује ни с водом (чак ни на 140°) ни с истопљеним металним натријумом. Напротив, раствори алкалија разлажу SO_2F_2 доста брзо. Његова растворљивост у води сразмерно није велика (приближно 1 : 10 по запремини), у алкохолу — знатно већа. Познати су такође и мешовити оксихалогениди састава SO_2ClF (т.т. -125° , т.к. 7°) и оксифлуорид састава SO_2F_2 .

52) *Флуорсулфонска киселина* је покретљива, безбојна течност, која се пуши на ваздуху, а кључа на 163° . Она се лако ствара реакцијом између SO_2 и HF . При дејству воде на $\text{SO}_2(\text{OH})\text{F}$ долази до равнотеже: $\text{SO}_2(\text{OH})\text{F} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{OH})_2 + \text{HF}$. Према томе, смеша концентроване HF и H_2SO_4 садржи увек и знатне количине $\text{SO}_2(\text{OH})\text{F}$. При потпуном отсуству влаге флуорсулфонска киселина не дејствује на стакло, ни на већину метала, али енергично реагује с многим органским једињенима.

Са флуорсулфонском киселином познате су соли многих метала, које се све лако растварају у води. Од њих су једињења K и Na према загревању врло постојана, док се Ba и Pb у F у SO_2 глатко распада по једначини: $\text{Ba}(\text{SO}_2\text{F})_2 = \text{BaSO}_4 + \text{SO}_2\text{F}_2$. Ова реакција може да послужује за лако добијање сулфурилфлуорида.

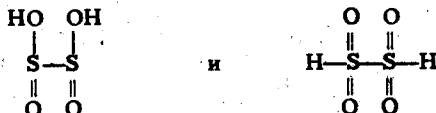
53) Поред у главном тексту дате реакције, сумпортриоксид може да се добије термичким разлагањем $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, или безводног $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Врло често SO_2 се ствара непосредно дејством озона на SO_3 .

54) Молекул SO_2 има облик равностраног троугла са атомом сумпора у центру [$d(\text{SO}) = 1,43 \text{ \AA}$]. У чврстом стању познате су четири модификације. Од њих α — облик (т.т. 17°) састоји се из молекула SO_2 , β — облик (т.т. 32°) — из молекула S_2O_6 , γ — облик (т.т. 63°) — из прстенастих молекула S_3O_6 , а најпостојанији је под обичним условима δ — облик (т.т. 95°), који се састоји из ланчаних групација $(\text{SO}_2)_x$. Раствор SO_2 у диоксану

Сл. 155. Равнотежа термичке дисоцијације SO_3

порасте киселине су безбојне, добро кристалишу, лако се растварају у води (осим CaS_2O_8) и одликују се јаким редукционим особинама. У раствору као и у облику кристалохидрата све су оне веома непостојане.

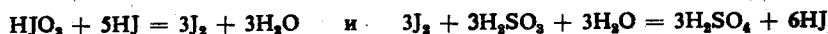
Слободна $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ је киселина средње јачине ($K_1 = 5 \cdot 10^{-1}$, $K_2 = 4 \cdot 10^{-2}$) и сасвим непостојана — постепено се разлаже већ у врло разблаженим растворима и лако се оксидише кисеоником ваздуха. Што се тиче њене молекулске структуре, као и у случају сумпорасте киселине, изгледа, да су могућа два облика:



Постоји и друго (мање вероватно) мишљење о структури $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$, према коме њој одговара формула с различитим функцијама оба атома сумпора.

42) Оксидација раствора H_2SO_3 и њених соли ваздушним кисеоником праћено је појавом ултраљубичастих зракова таласне дужине око 2200 Å. Процес, изгледа почива на ланчаној реакцији, што је, у вези са каталитичким утицајем примеса које се налазе у води. У прилог томе говори околност што брзина оксидације постаје утолико мања, уколико је брижљивије пречишћена вода узета за растварање. Напротив, при додавању раствору трагова соли Fe, Cu итд., она се јако повећава. С друге стране оксидација сулфита кисеоником из ваздуха може се скоро свести на нулу додавањем раствору незнатне количине алкохола, глицерина, SnCl_2 и т. сл. Успоравајући утицај малих додатака неких материја на оксидацију других материја ваздушним кисеоником зове се „антиоксидациона катализа“. Ова појава практично се искоришћава у производњи неких органских препарата.

43) Од појединих процеса оксидације сумпорасте киселине треба нарочито поменути њену реакцију са HJO_3 која омогућује врло очигледно посматрање зависности брзине хемиске реакције од концентрације и температуре. Сумарно она се може претставити једначином: $\text{HJO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_3 = 3\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HJ}$. У самој ствари реакција иде овим путем само у првом тренутку, а после појаве HJ у раствору, паралелно теку следећи процеси:



Од ове две последње реакције друга иде брже од прве. Зато се слободни јод може да појави тек после потпуне оксидације сумпорасте киселине. Овај тренутак се опажа по плавом обојењу скроба, који је додан у смешу.

Посматрана реакција је занимљива у многим погледу. Пре свега она је пример типичне ланчане реакције која тече у раствору: процес по првој једначини ствара ланац, процес по обе следеће учествују у њеном развијању. Затим она може да служи као пример аутокаталичке реакције (VII. § 1. доп. 13), пошто J^2 , који се ствара при њеном току, убрзава цео процес (што се лако може установити додајући смешу мало KJ). Најзад на њој се може лако проучити дејство тзв. негативних катализатора — материја које у малим количинама умањују брзину реакције. Такав негативан катализатор је у овом случају HgCl_2 који приметно умањује брзину реакције, када се дода смешу.

44) Структурна формула тиосумпорне киселине која је дата у главном тексту не може се сматрати да није спорна, но она је највише вероватна. Резултати одређивања друге константе њене дисоцијације ($K_2 = 3 \cdot 10^{-2}$) говоре зато, да је тиосумпорна киселина шта више нешто јача од сумпорне ($K_2 = 1 \cdot 10^{-2}$). Ако се раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ уводи, кап по кап, у кључалу концентрованој HCl, то ће се тиосумпорна киселина распасти на сумпорну и сумпорводоник: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}$

45) Са гледишта хемизма, занимљив је начин добијања тиосулфата дејством сумпора на алкалије. Ова реакција у сном првом стадијуму иде с истовременом оксидацијом и редукцијом сумпора, тј. аналогно одговарајућим реакцијама халогена: $3\text{S} + 6\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{Na}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$. Сумпор који се налази у вишку адира се затим на Na_2SO_3 и гради тиосулфат. Истовремено постају и полисулфиди натријума, који дају раствору жуту боју. Да би се разорили и превели у тиосулфат, кроз раствор се уводи SO_2 до нестанка жуте боје течности.

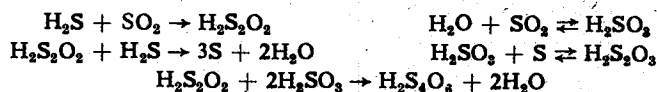
46) Други занимљив начин добијања тиосулфата почива на непосредном дејству између SO_2 и H_2S у алкалној средини. Ако се смеша оба гаса уводи уз јако мешање у раствор NaOH до неутралисања, то ће настати тиосулфат: $4\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} + 6\text{NaOH} = 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$.

На $48,5^\circ$ тиосулфат се топи у својој кристалној води, на око 100° одилази вода. Даље загревање соли праћено је разлагањем, које углавном иде по схеми: $4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_5$.

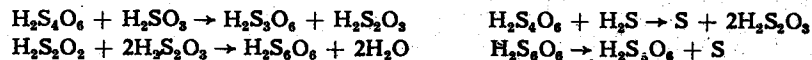
36) Отпали гасови топионица, који раде са сулфитним рудама, садрже обично не више од 5% SO_2 . Да се из њих добије сумпордиоксид, претходно охлађени и без прашине гасови пропуштају се кроз раствор смеше сулфита и бисулфита, који садржи соли алуминијума. Такав раствор добро апсорбује сумпордиоксид на хладно и поново га при загревању издваја. Улога алуминијумових соли своди се на повишење киселости средине при загревању, на рачун брзог повећања њихове хидролизе.

37) У присуству великих количина воде реакција између SO_2 и H_2S веома је сложена: осим слободног сумпора постаје смеша киселина опште формуле $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_x$ (где је $x = 3-6$), које се називају *полиитионске*. Обично се замисља да атоми сумпора, непосредно повезани међусобом, граде један ланац. У вези с тим на пример, тетраитионској киселини одговара структура $\text{HO}-\text{SO}_2-\text{S}-\text{S}-\text{SO}_2-\text{OH}$. По другом мишљењу више полиитионске киселине изводе се од тритионске путем присаједињавања сумора њеном централном S атому. Полиитионске киселине су сразмерно непостојане и познате су само у воденом раствору (где су доста јако дисосоване) али су неке њихове соли добијене у кристалном стању. Све се оне добро растварају у води, али су нерастворне у алкохолу.

38) Међусобним дејством SO_2 и H_2S у воденој средини, долази до читавог низа процеса који могу да се изразе доле наведеним реакцијама:

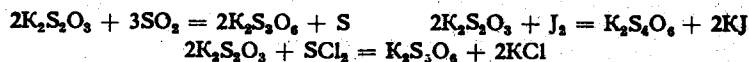


Продукти ових реакција могу ступити у међусобне секундарне реакције:



Као што се из изложеног види, главна улога при поменутиим процесима приписује се интермедијарном стварању т и о с у м п о р а с т е киселине ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$). Ова је у слободном стању непознато једињење, али су добијени неки њени органски деривати.

39) За добијање раствора појединих полиитионских киселина полази се обично од њихових калијумових соли, разлажући их израчунатом количином било какве киселине која даје тешко растворну калијумову со (на пример HClO_4). Најчешћа полазна супстанца за добијање самих калијумових полиитионата служи његов тиосулфат — $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Реакција стварања три, тетра и пентатионата иде према једначинама:



Калијум хексатионат се ствара дејством $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ на KNO_3 у раствору јаке сове киселине на ниским температурама. За добијање тетра и пентатионата калијума zgodније је поћи непосредно од смеше полиитионских киселина, насталих дејством SO_2 и H_2S . Пошто се сумпор оцеди, течности се додаје CH_3COOK и остави да кристалине. При томе се у почетку издваја $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$ (призматични кристали) а потом $\text{K}_2\text{S}_6\text{O}_6$ (плочасти кристали). Постоји индикација о могућности стварања полиитионата и са $x > 6$.

40) Од раније размотрених полиитионских киселина издваја се *дитионска* киселина ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$), такође позната само у растворима. Она се никада не налази у продуктима реакције између SO_2 и H_2S , обично се добија полазећи од манганове соли. Она се ствара по једначини $2\text{MnO}_3 + 3\text{SO}_2 = \text{MnSO}_4 + \text{MnS}_2\text{O}_6$, при пропуштању сумпордиоксида кроз воду која садржи суспендован мангандиоксид. После двогубе измене са $\text{Ba}(\text{OH})_2$ из раствора могу да се издвоје безбојни кристали $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Дејствујући на ову со, израчунатом количином H_2SO_4 , може се лако добити раствор слободне дитионске киселине. Али при покушају да се добије у већим концентрацијама долази до распадања по схеми: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6 = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2$. Према оксидационим средствима дитионска киселина је знатно постојанија од осталих чланова низа. Њене соли најчешће добро кристалишу и све су лако растворне у води. Структура дитионске киселина одговара формули $\text{HO}-\text{SO}_2-\text{SO}_2-\text{OH}$.

41) Увођењем сумпордиоксида у водену суспензију цинка по схеми $\text{Zn} + 2\text{SO}_2 = \text{ZnS}_2\text{O}_4$ ствара се цинкова со *хидросумиорасије* киселине ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$) која није издвојена у слободном стању. После таложња јона цинка помоћу NaCO_3 и додавања филтрату NaCl издваја се безбојни кристалохидрат састава $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Пошто је хидратисана со веома непостојана, она се дехидратише загревањем с алкохолом. Сразмерно постојан безводни х и д р о с у л ф и т натријума добро се раствара у води и примењује се при бојењу тканина као јако редукционо средство (оксидишући се до сулфата или сулфата). Хидро-сулфит натријума може да се добије такође дејством натријумамалгама на засићени алкохоли раствор SO_2 на температурама испод 10° . Слично $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ друге проучене соли хидросум-

водљивост условљена је, изгледа, незнатном дисоцијацијом по схеми: $\text{SO}_2 + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{SO}^{++} + \text{SO}_3^-$.

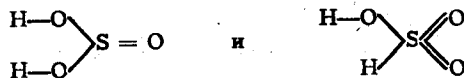
Као растварац сумпордиоксид има занимљиве особине. На пример, халогено-водоници су у њему практично нерастворни, а слободни азот раствара се доста добро (при чему његова растворљивост с повишењем температуре расте). Елементарни сумпор се у течном SO_2 не раствара. У низу Cl—Br—I растворљивост фосфор-халогенида се брзо смањује, а халогенида натријума брзо повећава. Њихови раствори показују добру електропроводљивост. Са неким солима су добијени кристалосолвати, на пример првени $\text{KJ}(\text{SO}_2)_2$ и $\text{KJ}(\text{SO}_2)_4$. Велика већина соли раствара се у течном SO_2 веома мало (мање од 0.1%). Ово се такође, изгледа, односи и на слободне киселине.

29) Већ у малим концентрацијама сумпордиоксид изазива непријатан укус у устима и надражује слузокожу. Удисање ваздуха, који садржи више од 0,2% SO_2 , изазива промуклост, гушење и брз губитак свести. Хронично тровање сумпордиоксидом доводи до губитка апетита, заптивања и запаљења путева за дисање. Максимална дозвољена концентрација SO_2 индустријских просторија износи 0,02 мг/л.

Осетљивост појединих људи према сумпордиоксиду је врло различита, при чему се она навикавањем знатно смањује. Интересантно је да су биљни организми који, додуше, веома страдају од дејства сумпордиоксида, такође, веома различито осетљиви према њему. Тако га од дрвећа најмање подноси јела и бор, а најбоље бреза и хрст. Од цвећа нарочито су руже осетљиве према SO_2 .

30) Топлота хидратације сумпордиоксида износи само 0,7 ккал на мол SO_2 , а равнотежа између безводног и хидратисаног облика у раствору изражава се односом: $[\text{SO}_2]/[\text{H}_2\text{O}]/[\text{H}_2\text{SO}_3] = 16$. Хлађењем концентрованих раствора SO_2 може се издвојити кристалохидрат састава $\text{H}_2\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

31) Сумпораста киселина окарактерисана је овим константама дисоцијације: $K_1 = 2 \cdot 10^{-2}$ и $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$. Њој се могу приписати ове структурне формуле:



Самој киселини, као и већини њених соли, одговара изгледа, прва од њих, неким солима (најмање активних метала) и многим органским једињењима — друга. Ова је веома вероватна такође, за киселе соли. Јон SO_3^{--} има облик тростране пирамиде са атомом S на врху [$d(\text{SO}) = 1,39 \text{ \AA}$; $h = 0,51 \text{ \AA}$].

32) Соли H_2SO_3 се обично добијају дејством SO_2 на хидроксиде или карбонате одговарајућих метала у воденој средини. Од ових соли највећи практични значај има само у воденом раствору познат бисулфит калцијума $[\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2]$, који се под називом „сулфитног дуга“ у огромним количинама употребљава у целулозној индустрији за отстрањивање лигнина из дрвета.

При кристализацији раствора натријумбисулфита долази до оцепљења воде (по схеми: $2\text{NaHSO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), при чему се ствара натријумова со у слободном стању непознате *ипросумиорасије* киселине ($\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_6$). Аналогна калијумова со ($\text{K}_4\text{S}_2\text{O}_6$) може да се добије као чврсти безбојни и у води само мало растворљиви кристали засићењем раствора KHSO_3 сумпордиоксидом. Под именом „метабисулфит“ калијума, она налази примену у фотографији и при бојењу тканина.

33) При загревању, сулфити најактивнијих метала се око 600° разлажу са стварањем одговарајућих соли сумпорне и сумпорводоничне киселине, на пример по реакцији: $4\text{K}_2\text{SO}_3 = 3\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{S}$. Овај процес је аналоган стварању перхлората и хлорида при загревању хлората.

34) Од процеса при којима се не мења валентност сумпора велики практични значај имају многобројне реакције адиције SO_2 , H_2SO_3 и њених соли на различите органске материје. Ово се односи, на пример, на многе боје, при чему су настали продукти адиције углавном безбојни или само слабо обојени. На томе се заснива примена SO_2 (обично у раствору) при белењу, вуне, свиле, сламе и томе сл., тј. таквог материјала, који не би могао да издржи белење јаким оксидационим средствима.

35) У реакције, које теку без промене валентности сумпора, долази такође реакција SO_2 са фосфорпентахлоридом, при чему настаје *тионилхлорид* (SOCl_2) и фосфороксихлорид (POCl_2), који се у датом случају јавља као споредни производ: $\text{SO}_2 + \text{PCl}_5 = \text{SOCl}_2 + \text{POCl}_2$. Тионилхлорид може да се добије такође по реакцијама $\text{Cl}_2\text{O} + \text{S} = \text{SOCl}_2$ или $\text{SO}_3 + \text{SCl}_2 = \text{SO}_2 + \text{SOCl}_2$. То је безбојна течност оштрог мириса, која се мрзне на -101° а кључа на $+79^\circ$. Даљим загревањем распада се на SO_2 , S_2Cl_2 и Cl_2 . Дејством воде тионилхлорид се потпуно разлаже градећи сумпорасту и сону киселину: $\text{SOCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{HCl}$. Примењује се за израду боја, фармацеутских препарата итд. Осим SOCl_2 од једињења истога типа познати су такође безбојни SOBr_2 (т.т. -129° , т.к. -44°) и SOCl (т.т. -139° , т.к. 12°) и наранџасти SOBr_2 (т.т. -52° , т.к. 138°).

разликује донекле мањом инертношћу. Тетрафлуорид сумпора може се добити дејством сумпора на CoF_2 на 120° , према реакцији $4\text{CoF}_2 + \text{S} = 4\text{CoF}_3 + \text{SF}_4$. Различито од SF_4 , он се разлаже под дејством воде и јако је отрован. Сумпордифлуорид S_2F_2 постаје при загревању AgF са сумпором у вакууму. Вода га лако разлаже. Постојење SF_2 не може се сматрати као да је потпуно утврђено.

22) Дихлорид сумпора добија се пропуштањем хлора кроз S_2Cl_2 према реверсивној реакцији: $\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{SCl}_2$. У чистом стању то је течност црвене боје, која се лако разлаже на сумпормоноклорид и хлор. Тетрахлорид сумпора може да се добије дејством течног хлора на S_2Cl_2 . Ово једињење постојано је само на ниским температурама, под обичним условима распада се потпуно на SCl_2 и Cl_2 . Много постојанији су неки адитивни производи SCl_4 с халогенидима других елемената; на пример $\text{SnCl}_4 \cdot \text{SCl}_4$, $\text{SbCl}_5 \cdot \text{SCl}_4$, $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SCl}_4$ итд. Вода разлаже тренутно тетрахлорид сумпора на SO_2 и HCl .

Сумпормонобромид постаје из елемената само при загревању (у затопљеној цеви). Под дејством воде он се разлаже углавном по једначини: $2\text{S}_2\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_2 + 3\text{S} + 3\text{HBr}$. Сличан је процес и у случају моноклорида. Овај се при стајању постепено разлаже и у почетку пожути, а затим постаје црвено-мрк. Сумпор-монобромид још је мање постојан. Интересантно је, да се елементарни сумпор добро раствара у S_2Cl_2 , али је скоро нерастворан у S_2Br_2 . Није се добило никакво једињење сумпора са јодом.

23) Структура молекула халогенида сумпора типа S_2X_2 била је дуго спорна, при чему су узимане у разматрање ове структурне формуле:



Резултати директне анализе структуре S_2Cl_2 говоре у корист друге формуле с параметрима $d(\text{SS}) = 2,05 \text{ \AA}$, $d(\text{SCl}) = 1,99 \text{ \AA}$ и $\angle \text{SCl} = 103^\circ$.

24) У индустрији гуме сумпормоноклорид служи за хладну вулканизацију каучука при изради разноврсних ситних предмета. Кудикамо је значајнија врућа вулканизација, која се врши елементарним сумпором на температури од око 150° .

Суштина самог процеса вулканизације састоји се у томе, што атоми сумпора, сједињујући се на двоструким везама ланчастих молекула каучука, као да „пришивају“ ове молекуле једне за друге. Као резултат вулканизације лепљиви сирови каучук, који лако губи дати му облик, после вулканизације прелази у еластичну гуму.

25) Од једињења сумпора са кисеоником нижи оксид — сумпор моноксид (S_2O_2) — може се добити тихим електричним пражњењем кроз смешу SO_2 с парам сумпора под смањеним притиском. Реакција иде, вероватно, према следећој схеми: $\text{SO}_2 + \text{S} \rightarrow \rightarrow 2\text{SO} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_2$. Да је неопходно удвојити просту формулу излази углавном из резултата анализе спектра сумпормоноксида. Ово једињење се ствара такође при реакцији SOCl_2 или SOBr_2 са неким металима на повишеним температурама.

Сумпормоноксид је безбојан гас, сам по себи доста постојан. Лако се разлаже водом и веома енергично реагује са већином метала, али се на обичним температурама не оксидише молекулским кисеоником. Његова реакција са хлором и бромом одговара схеми $\text{S}_2\text{O}_2 + 2\text{X}_2 = 2\text{SOX}_2$ тј. праћена је раскидањем везе између атома сумпора. При хлађењу течним ваздухом сумпормоноксид прелази у наранџасто-црвену чврсту материју, која се при загревању разлаже на SO_2 и сумпор.

26) Реакција сумпормоноксида са KOH при хлађењу тече, изгледа, са стварањем киселе калијумове соли сулфоксилне киселине H_2SO_2 њој вероватно одговарају ове структурне формуле:



У слободном стању сулфоксилна киселина није издвојена, али су описане неке њене соли (Co , Zn , Tl). Од њих сулфоксилат талијума добијен је у два изомера — мрко и жуто обојени. Такође су добијени иека органска једињења сулфоксилне киселине, од којих кристалино једињење с формалдехидом је познато под техничким именом „ронгалит“ састава $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{HCHO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (т.т. 63°). Он налази примену при бојењу тканина као врло јако редукционо средство.

27) Молекул SO_2 је поларан (дужина дипола износи $0,33 \text{ \AA}$). Сва три његова атома распоређени су на темељима равнокраког троугла са атомом S на врху [$d(\text{SO}) = 1,43 \text{ \AA}$, $\alpha = 120^\circ$].

28) Течан сумпордиоксид (т.т. -73°) окарактерисан је диелектричном константом $\epsilon = 20$ и врло је рђав проводник електричне струје. Утврђена врло мала електро-про-

16) На различитој растворљивости сулфида разних метала у води, почива систематски ток квалитативне анализе катјона. Једни (Na^+ , K^+ , Ba^{++} итд.) граде сулфиде растворне у води, други опет (Fe^{++} , Mn^{++} , Zn^{++} итд.) — нерастворне у води али лако растворне у разблаженој HCl и најзад трећа група (Cu^{++} , Pb^{++} , Hg^{++} итд.) — нерастворне ни у води ни у разблаженим киселинама. Према томе, дејствујући на раствор смеше катјона сумпорводоником, прво у киселој средини, затим у неутралној или слабо алкалној, могуће је раздвојити наведене групе катјона једну од друге и анализирати даље сваку од њих засебно.

17) Унет у јак раствор сулфида, иситњен сумпор се раствара градећи одговарајуће полисулфиде, на пример: $(\text{NH}_4)_2\text{S} + (x-1)\text{S} = (\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ — Обично постају смеше полисулфида различитог садржаја у сумпору. Према величини x боја добијеног једињења мења се од жуте преко наранџасте ка црвеној. Интензивно црвену боју има од познатих једињења овога типа оно, које је у исто време најбогатије у сумпору — $(\text{NH}_4)_2\text{S}_9$.

Смеша полисулфида (у виду тзв. сумпорне цигерике) употребљава се у индустрији коже за уклањање длака са сирове коже. Сумпорна цигерика за ову сврху добија се стапањем сумпора са содом. Добивена зеленкасто-жута маса раствара се у води с јако алкалном реакцијом и при стајању раствор се постепено разлаже с издвајањем сумпорводоника.

18) Неки полисулфиди добро кристалишу (често са кристалном водом). У чврстом стању су врло хигроскопни, а на влажном ваздуху се лако оксидишу. Стварање полисулфида се дешава такође при благој оксидацији раствора соли сумпорводоничне киселине ваздушним кисеоником, на пример по схеми: $4\text{HS}^+ + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}_2^{++}$. За чување раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ од стварања полисулфида препоручује се додавање мале количине Zn или Cu .

19) Ако се јак раствор полисулфида додаје у малим количинама вишку раствора HCl (али не обрнуто!) на дну суда се сакупља тешко жуто уље смеше полисулфида водоника опште формуле H_2S_x . Они су више или мање постојани само у јако киселој средини, а под другим условима разлажу се с издвајањем сумпора. Овим се објашњава, зашто је потребно сипати раствор полисулфида у киселину. Водоник-полисулфиди су киселине утолико јаче уколико садрже више сумпора. Појединачно су издвојени редом чланови низа све до H_2S_8 . То су маслинасто-жуте течности оштрог мириса. Одређеним физичким константама окарактерисани су само H_2S_2 (т.т. -88° , т.к. 75°), H_2S_3 (т.т. -52° , т.к. 69° при 20 мм Hg) и H_2S_5 (т.т. -50°).

Вода и алкохол тренутно разлажу полисулфиде водоника. Напротив, у етру и бензолу растварају се без разлагања. Од полисулфида, који се срећу у природи најпознатији је минерал пирит (FeS_2), који је гвожђева со дисулфида водоника. Растојање $\text{S}-\text{S}$ у молекулу овог једињења износи 2,05 Å. По својој структури он је изгледа сличан водоникпероксиду (IV, § 6 доп. 6). Течан водоникдисулфид добро раствара сумпор, при чему стварање није праћено стварањем виших полисулфида.

20) Неке особине халогених једињења сумпора изнете су у приложеној табlici.

Састав	SF_6	S_2F_{10}	SF_4	SF_2	S_2F_2	SCl_4	SCl_2	S_2Cl_2	S_2Br_2
Агрегатно стање	гас	теч.	гас	гас	гас	непостојан	теч.	теч.	теч.
Боја	безбој.	безбој.	безбој.	безбој.	безбој.	бледо-жут	црвен	безбој.	црвен
Температура кључања ($^\circ\text{C}$)	-64	+29	-40		-30	-15 (разл.)	59	138	154 (0,2 мм)
Температура топљења ($^\circ\text{C}$)	-51 (под. прит.)	-92	-124		-128	-31	-78	-80	-46

Већина ових једињења постаје непосредном синтезом из елемената и лако се разлаже у води.

21) Хексафлуорид сумпора постаје из елемената с великим ослобађањем топлоте (262 ккал/мол). Он је без мириса и није отрован. SF_6 својом изузетном хемиском и нертношћу јако отскаче од већине осталих халогенида сумпора. Пошто се тешко раствара у води (нешто лакше у алкохолу), не реагује не само с водом но ни с растворима NaOH и HCl . Метални натријум разлаже га тек на врло високим температурама, с водоником пак и кисеоником уопште не реагује. Међутим, при загревању са H_2S до 400° реакција иде по једначини: $\text{SF}_6 + 3\text{H}_2\text{S} = 6\text{HF} + 4\text{S}$. Као одличан гасовит изолатор, SF_6 налази примену код постројења високог напона.

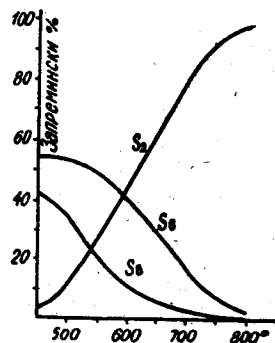
Од осталих флуорида сумпора S_2F_{10} постаје непосредним узајамним дејством елемената, као примес SF_6 . По својим хемиским својствима он је уопште сличан SF_6 , али се

Сумпор се више или мање раствара такође у многим другим органским течностима. На пример 100 гр етра раствара под обичним условима око 0,2 гр сумпора.

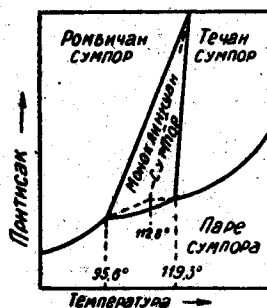
9) Чист сумпор није отрован. Унешен у организам у малим количинама потпомаже да се апсес развије и користан је на пример при лечењу хемороида. Организам човека не може да се навикне на сумпор. Врло мале количине спрашеног (таложеног) сумпора улазе у састав низа масти којима се маже кожа и лече кожна оболења.

10) Врло чист сумпорводоник може се добити пропуштањем смеше H_2 и пара сумпора преко загрејаних комадића пловућца на 600° . Термичка дисоцијација H_2S почиње приближно на 400° и практично је потпуна на око 1700° .

11) Молекул H_2S има облик равнокраког троугла са растојањем $d(SH) = 1,35 \text{ \AA}$ и углом $\alpha = 92^\circ$. За његову поларност карактеристична дужина дипола износи $0,19 \text{ \AA}$. У течном стању H_2S проводи електричну струју неоравњено ложије од воде, јер је његова сопствена електролитичка дисоцијација изванредно мала: $[SH_3^+][SH^-] = 3 \cdot 10^{-22}$. Течни сумпорводоник има ниску диелектричну константу ($\epsilon = 9$) и као растварач више личи на органске течности него на воду. На пример, он практички не раствара лед. Чврст H_2S (т.т. -86°) постоји у три различите модификације са тачкама прелазна на -170 , одн. -147° .



Сл. 153. Састав паре сумпора (у % по запремини)



Сл. 154. Дијаграм стања сумпора

12) Често се потцењује отровност сумпорводоника и ради се с њим без довољне мере предостројности. Међутим, већ $0,1\%$ H_2S у ваздуху брзо изазива тешка оболења. При удисању сумпорводоника у знатним концентрацијама може да наступи тренутно омамљост, чак шта више и смрт због парализе дисања (уколико настрадали не би био на време изнет из затроване атмосфере). У случају мањих концентрација H_2S несвестице наступају тек извесно време после тровања. Особама, које су тешко отроване сумпорводоником, даје се да удишу чист кисеоник. Каткада је потребно да се примени вештачко дисање. Хронично тровање малим количинама сумпорводоника изазива погоршање личног осећања, мршављење, појаву главобоље итд. Гранична допуштена концентрација H_2S у ваздуху индустријских просторија износи $0,01 \text{ мг/л}$.

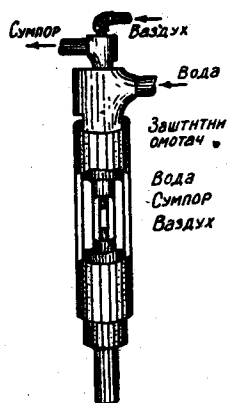
13) Растворљивост сумпорводоника у органским растварачима знатно је већа него у води. На пример, једна запремина алкохола апсорбује око 10 запремина H_2S . Сумпорводонична киселина је окарактерисана константама дисоцијације $K_1 = 9 \cdot 10^{-8}$ и $K_2 = 4 \cdot 10^{-13}$, тј. она је нешто слабија од угљене киселине.

14) Поред директног сједињавања метала са сумпором и реакције неутрализације многе соли сумпорводоничне киселине могу да се добију двогубом изменом у раствору соли одговарајућег метала са H_2S или $(NH_4)_2S$. Раствор последње соли који се често примењује у лабораторији справља се обично тако, што се сумпорводоником засити раствор NH_4OH (што даје NH_4SH) и добијена течност помеша затим са истом запремином NH_4OH .

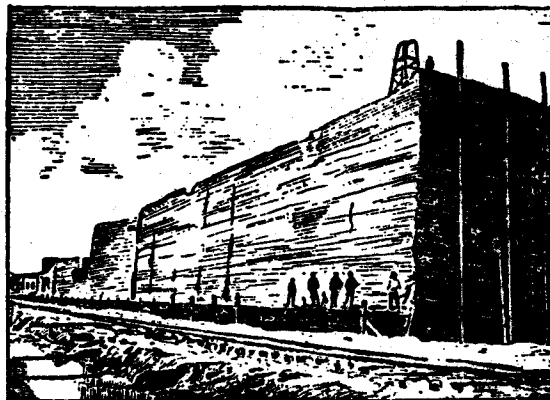
Највећи технички значај од вештачки добивених соли сумпорводоничне киселине има натријумсулфид (Na_2S). Обично се добија редукцијом Na_2SO_4 помоћу угља на 1000° . Реакција иде углавном по једначини: $Na_2SO_4 + C + 49 \text{ ккал} = 2CO_2 + Na_2S$. У присуству једињења гвожђа (која играју улогу катализатора) Na_2SO_4 може да се редуктује до Na_2S водоником већ на 600° . У воденом раствору Na_2S је веома хидролизован.

15) При загревању без присуства ваздуха већина сулфида је веома постојана. Загревањем на ваздуху, сулфиди прелазе у одговарајући оксид или сулфат. На врло високим температурама (око 1.200°) многи сулфиди се редуктују до метала угљем по схеми: $2ES + C = CS_2 + 2E$.

Ове промене особина при загревању условљене су изменом унутрашње структуре сумпора. За њега су под обичним условима карактеристични осмоатомни прстенасти молекули (сл. 152). Изнад 160° прстен S_8 почиње да се раскида прелазећи у отворени ланац, што проузрокује повишење вискозитета (и промену боје). Даље загревање изнад 190° доводи до смањења средње дужине одговарајућих ланаца, што има за последицу поново снижење



Сл. 150. Схема апаратуре за подземно топљење сумпора



Сл. 151. Сумпорни блок добијен подземним топљењем

вискозитета. У парама сумпора постоји равнотежа између молекула S_8 , S_6 и S_2 која се све више помера у десно, уколико се температура повишава (сл. 153). Као спољни знак ове измене служи промена боје



Сл. 152. Структура молекула S_8

од молекула S_8 . На пример, сумпорни цвет није потпуно растворан у угљендисулфиду, што је условљено изгледа присуством неких количина сумпора са молекулима типа отворених ланаца. Још је значајнија количина оваквих молекула у „пластичном“ сумпору, који се добија сипањем течног сумпора, загрејаног изнад 230° , у хладну воду. У води с тим пластични сумпор је само делимично растворљив у угљендисулфиду. При стајању он постепено кристалише (под обичним условима врло споро), прелазећи у растворни облик.

7) За елементарни сумпор карактеристична су два кристална облика. Као што се из схематски на сл. 154 приказаног дијаграма стања види, испод $95,6^{\circ}$ постојан је обичан жути сумпор специфичне тежине 2,07, који кристалише у ромбичној системи и т.т. $112,8^{\circ}$ (при брзом загревању). Напротив, изнад $95,6^{\circ}$ постојани су скоро безбојни кристали моноклиничне системе са специфичном тежином 1,96 и т.т. $119,3^{\circ}$. Занимљиво је да се при хлађењу обични жути сумпор испод -50° обезбојава.

Под нарочитим условима успело је да се добија слабо постојани кристални облици сумпора и других типова. Нарочито је интересантан сумпор, који се може екстраховати толуолом из закисељеног раствора хипосульфита: судећи по резултатима одређивања молекулске тежине њему одговара формула S_8 .

8) У табели су дати подаци растворљивости сумпора у угљендисулфиду и бензолу (гр сумпора у 100 гр засићеног раствора):

Температура ($^{\circ}\text{C}$)	0	20	40	60	80	100
Растворљивост у CS_2	18,0	29,5	50,0	66,0	79,0	92,0
Растворљивост у C_6H_6	1,0	1,7	3,2	6,0	10,5	17,5

лијумперсулфат) сразмерно је слабо растворан у води, због чега се таложи у облику безбојних кристала. Осим $K_2S_2O_8$ познат је низ других соли персумпорне киселине, од којих је већина под обичним условима потпуно постојана и лако растворна у води. Сви персулфати су јака оксидациона средства и као таква употребљавају се углавном у хемиској анализи.

Слободна персумпорна киселина гради безбојне хигроскопне кристале. Њено оксидационо дејство је необично велико, тако да угљенише не само хартију, шећер и томе сл., када дође с њима у додир, него чак и парафин. Структура персумпорне киселине изражава се формулом $HO-SO_2-O-O-SO_2-OH$ тј. она садржи пероксидни ланац. Просторна структура одговарајућег јона $S_2O_8^{2-}$ показана је на сл. 148. Свака половина овог цртежа, узета засебно одговара структури сулфатног јона.⁶⁹⁻⁷³



Сл. 148. Структура јона $S_2O_8^{2-}$

Допуне

1) У старом и средњем веку сумпор се добијао из природних налазишта на веома примитиван начин (сл. 149). У земљу су закопавали лонац од глине у који су стављали други лонац са рупама на дну. Овај последњи су пунили стеном, која садржи сумпор и затим грејали споља. При томе се сумпор топио и цурио у други лонац.



Сл. 149. Добијање сумпора у средњем веку

2) Данас топљење сумпора из његовог природног налазишта врши се обрадом природне (или претходно обogaћене) руде воденом паром, загрејане на 140 до 150°. Ређе се примењује загревање руде на рачун сагоревања једног дела сумпора, који се у њој налази.

3) Нека врло богата лежишта сумпора, дуго време нису имали индустриску примену, због нарочитих услова њиховог простирања — испод дебелог слоја песка на дубини од 200—300 м. Овај песак и сумпорводоник који се издваја из сумпорних слојева онемогућавали су да се отворе окна и да се ради у њима.

Стање ствари се изменило у самом почетку овога века, када је био пронађен начин топљења сумпора под земљом и његово добављање на површину у течном стању. Ова метода заснована је на лакој топљивости сумпора и на сразмерно малој специфичној тежини. Суштина технолошког процеса састоји се у овоме: у сумпорни слој уводи се специјални систем цеви, који је схематски приказан на сл. 150. Кроз спољну цев се пропушта вода загрејана до 170° (под притиском). Доспевши до руде, она раствара сумпор, који се скупља у удубљењу које се ствара испод цеви. Потискиван кроз унутрашњу цев, врео ваздух ствара пену у течном сумпору и тера га кроз средњу цев на површину, где истиче у даскама ограђен простор, образујући постепено огромне блокове (сл. 151).

Метода подземног растапања може се применити само код довољно моћних и богатих налазишта. Потребан је утрошак велике количине воде и топлоте, а уз то се извлачи само око 25% целокупног сумпора, који се налази у руди.

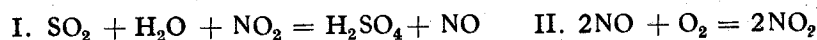
4) И сумпор у шипкама, а нарочито сумпорни цвет увек су донекле загађени производима делимичне оксидације сумпора. За добијање сумпора у хемиски чистом стању обично се он прекристалисава из угљендисулфида (CS_2). Треба приметити да овакав сумпор често садржи мале количине растварача оклудираних у кристалима.

5) Топљење сумпора праћено је знатним повећањем његове запремине (приближно за 15%). Растопљени сумпор је жута, лако покретљива течност, која изнад 160° постаје мрка, а на 190° претвара се у затворено-мрку вискозну масу. Изнад 190° вискозитет се постепено смањује, да би око 400° истопљени сумпор, остајући тамно-мрко обојен, постао поново лако покретљив.

луршкој и др. Годишња светска (без СССР) производња сумпорне киселине је око 20 млн *т* (срачунато на монохидрат). Њена производња се на територији СССР-а у времену од 1913 до 1940 године повећала скоро 20 пута.

За индустриско добијање сумпорне киселине данас се примењују две битно различите методе: *нитрозни* и *контактни* процес. Главна сировина је и у једном и у другом случају сумпордиоксид који се добија сагоревањем сумпора на ваздуху (у САД) или минерала пирита — FeS_2 богатог у сумпору (у већини европских држава). У ову сврху може се употребити и SO_2 који се налази у отпадним гасовима бакрових и цинкових топионица. Мада у СССР-у постоје богата лежишта пирита, ипак остварење најпотпунијег искоришћавања отпадних гасова металуршких предузећа има прворазредни значај за народну економију.⁶¹⁻⁶³

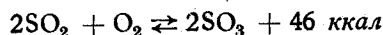
Нитрозни процес био је први примењен половином XVIII века. Овај процес може да се претстави овим реакцијама:



Из прве једначине видимо, да је азотдиоксид (NO_2) оксидационо средство и да се редукује до азотмоноксида (NO), који се под дејством ваздушног кисеоника, према једначини II поново претвара у диоксид. На тај начин NO игра улогу преносиоца кисеоника, тј. у суштини је катализатор реакције оксидације SO_2 ваздушним кисеоником.

До 20-тих година овога века процес добијања сумпорне киселине нитрозном методом изводи се у великим оловним просторијама (к о м о р н и начин). Данас се изводи у нарочитим торњевима (процес у т о р њ е в и м а). Киселина добијена у торњевима, по правилу, садржи 76% H_2SO_4 . Обично је мало загађена различитим примесима.⁶⁴

Други, савремени начин добијања сумпорне киселине — *контактни* — уведен је у индустрију крајем прошлог века. Главна његова реакција већ је раније поменута:



У присуству платинског катализатора ова реакција на температурама од 400° иде практично потпуно слева надесно. Настали SO_3 хвата се у јакој сумпорној киселини. Производња сумпорне киселине по контактном поступку нешто је скупља него по нитрозном, али се зато добија сумпорна киселина врло велике концентрације и врло чиста. Ово последње је условљено брижљивим претходним пречишћавањем гасова, који настају при пржењу пирита, а што је неопходно ради обезбеђења непрекидног рада катализатора. Главни потрошачи контактне сумпорне киселине су различите хемиске фабрике и индустрија нафте (ради пречишћавања разних њених продуката).⁶⁵

Раствори SO_3 у сумпорној киселини пуше се на ваздуху услед издвајања пара анхидрида сумпорне киселине. Зато се сумпорна киселина у којој је растворен SO_3 зове „пушљива“ (друкчије „о л е у м“). Пошто H_2SO_4 раствара анхидрид SO_3 ма у ком односу, израженом формулом $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{SO}_3$, то састав олеума може бити различит. Кад је $x = 1$, онда се стварају безбојни кристали пиросумпорне киселине ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$), којој одговара структурна формула: $\text{HO}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{OH}$. Пиросумпорна киселина се употребљава при изради разних органских материја, углавном боја. При узајамном дејству с водом она прелази у сумпорну.⁶⁶⁻⁶⁸

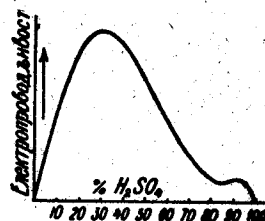
Ако се јак раствор калијумбисулфата подвргне електролизи, на катоди се издваја водоник и постаје KOH , на аноди пак постаје *персумпорна* киселина по схеми $2\text{HSO}_4^- - 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Неутрализацијом добијени $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (к а-

сумпортриоксида (SO_3) и воде, праћено је великим издвајањем топлоте:



Хемиски чиста сумпорна киселина је безбојна зетјивава течност, која на $+10^\circ$ прелази у кристалну масу. Трговачка концентрована киселина има обично специфичну тежину 1,84 и садржи око 95% H_2SO_4 . Прелази у чврсто стање тек на -20° . Растварање концентроване сумпорне киселине у води праћено је знатним ослобађањем топлоте и извесним смањењем запремине система.

Ослобођена свих примеса 100%-на киселина (тзв. монохидрат) скоро не проводи електричну струју. Напротив, њен водени раствор је добар проводник. Као што се из сл. 147 види, највећу електропроводљивост показује приближно 30%-ни раствор киселине. Минимум на кривој одговара хидрату састава $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (т. т. $+8^\circ$)



Сл. 147. Електропроводљивост раствора сумпорне киселине

Јака сумпорна киселина упија енергично влагу, те се зато често употребљава за сушење гасова. Од многих органских једињења, која у свом саставу садрже кисеоник и водоник, одузима воду, што се често искоришћава у техници.

На овоме (а такође и на оксидационим особинама концентроване H_2SO_4), почива њено разорно дејство на биљна и животињска ткива. У случају да падне на кожу или тканину при раду, сумпорна киселина се мора одмах спрати великом количином воде. Нападнуто место треба затим наквасити разблаженим амонијаком, па поново испрати водом.

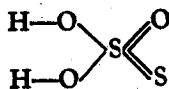
Концентрована сумпорна киселина је доста јако оксидационо средство, нарочито при загревању. Тако она оксидише HJ и делимично HBr (али не HCl) до слободних халогена, угаљ до CO_2 , сумпор до SO_2 . Она оксидише и многе метале (на пример Cu , Hg) међутим, злато и платина постојани су према H_2SO_4 било које концентрације и на било којим температурама. Практично је врло значајна чињеница, да јака концентрована (изнад 93%) сумпорна киселина не дејствује на гвожђе. Ово омогућава њен превоз у челичним цистернама. Напротив, разблажена H_2SO_4 лако раствара гвожђе издвајајући водоник. Њена оксидациона својства нису ни мало карактеристична.⁵⁶⁻⁵⁹

Као јака двобазна киселина, H_2SO_4 гради два реда соли: неутралне (с у л ф а т е) и киселе (б и с у л ф а т е) при чему су у чврстом стању познати само бисулфати најактивнијих једновалентних метала (Na , K итд.). Већина с у л ф а т а је безбојна, добро кристалише и лако се раствара у води. Од једињења с најобичнијим металима мало се раствара CaSO_4 , још мање PbSO_4 , док је BaSO_4 практично нерастворан.

По свом понашању при загревању, сулфати се могу поделити у две групе. Једни од њих (на пример соли Na , K , Ba) не разлажу се чак ни на 1000° , други (на пример соли Cu , Al , Fe) распадају се на оксид метала и SO_3 на много нижим температурама. Неке соли сумпорне киселине, које садрже кристалну воду, често се називају г а л и ц а м а, на пример $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — плава галица, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ зелена галица.⁶⁰

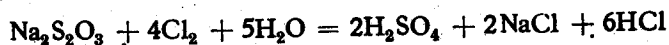
Многе соли H_2SO_4 имају широку примену у техници. Нарочито је велика примена саме сумпорне киселине; поред огромног значаја H_2SO_4 за чисто хемиску индустрију, она се много употребљава у индустрији нафте, мета-

Тиосумпорној киселини одговара структурна формула:



Као што се из ње види оба атома сумпора имају различиту валентност. (6 + и 2—). Ово је потребно узети у обзир при састављању једначина реакција у којима учествује $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ или њене соли.

По јакости тиосумпорна киселина је блиска сумпорној, али у слободном стању је врло непостојана и при издвајању (када се закиселе раствори њених соли), распада се на сумпорасту киселину и сумпор. Напротив, многе су њене соли (од којих су познате само неутралне) потпуно постојане. По правилу, оне су безбојне и лако се растварају у води. Највећи практични значај од њих има $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (тзв. х и п о с у л ф и т). Ова се употребљава углавном у фотографији и као „антихлор“. Ова последња примена почива на р е д у к ц и о н и м особинама тиосулфата, који се лако оксидише под дејством хлора до сумпорне киселине;



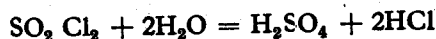
Тиосулфат налази такође примену у медицини (при лечењу шуге итд.)⁴⁴⁻⁴⁸

Процеси који доводе до повишења валентности сумпора теку са самим сумпордиоксидом знатно теже, него са сумпорастом киселином и њеним солима. Најважнија од ових реакција јесте дејство између SO_2 и хлора одн. кисеоника.

С хлором се сумпордиоксид непосредно једини само на директној сунчевој светлости, или у присуству катализатора (камфора) по реакцији

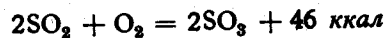


при чему постаје *сулфурилхлорид*. То је безбојна течност, оштрог мириса. Хладна вода делује на сулфурилхлорид сасвим споро, али га врућа вода брзо разлаже на сумпорну и сону киселину:



Материје, које дају с водом смешу халогеноводоничне киселине и било које друге киселине, зову се *халогенидима* киселина. Сулфурилхлорид је према томе хлорид сумпорне киселине.⁴⁹⁻⁵²

Још теже него с хлором SO_2 се једини с кисеоником, иако је реакција сама по себи јако екзотермна:

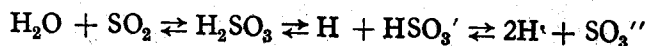


Довољном брзином процес иде само у присуству катализатора, док директним сагоревањем сумпора на ваздуху једва 4% од узете количине прелази у SO_3 .

Концентровањем пара *сумпортриоксида* добија се безбојна леду слична маса. Ова модификација SO_3 топи се на $+17^\circ$ и кључа на $+45^\circ$. Она је постојана само изнад $+25^\circ$, а на нижим температурама постепено прелази у другу модификацију, беле свиласте кристале који сублимишу, када се загреју до 50° . Обе су модификације врло хигроскопне, јако се пуше на ваздуху.⁵³⁻⁵⁵

Сумпортриоксид је доста јако оксидационо средство: фосфор се у додиру с њим запали, из калијумјодида издваја се слободан јод итд. С друге стране он је анхидрид киселине; стварање H_2SO_4 из

средње јачине, мало је постојана (лако се разлаже на SO_2 и H_2O). Зато у воденом раствору сумпордиоксида једновремено постоје ове равнотеже:



Стално присуство сумпордиоксида, који знатним делом хемиски није везан за воду, даје оштар мирис растворима сумпорасте киселине. У безводном стању ова киселина није издвојена.³⁰⁻³⁵

При загревању раствора сумпорасте киселине SO_2 одлази, због чега се горе поменуте равнотеже померају улево. Кључањем раствора може се на тај начин потпуно удаљити SO_2 . Напротив, додавањем алкалија, равнотежа се помера удесно (због везивања H^+ јона), а течност, која садржи само одговарајуће соли сумпорасте киселине (назване сулфитима) губи мирис на сумпордиоксид.

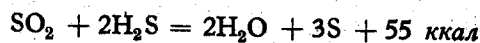
Као двобазна, сумпораста киселина даје два реда соли: неутралне (сулфити) и киселе (бисулфити). И једне и друге соли су као и њихови јони SO_3'' и HSO_3' по правилу, безбојни. Киселе соли H_2SO_3 постојане су само у растворима. Огромна већина њених неутралних соли у води је практично нерастворна. Од соли обичних метала, лако се растварају само сулфити натријума и калијума.

Хемиски процеси који су праћени смањењем валентности сумпора сразмерно су мало карактеристични за сумпордиоксид. Најважнији од њих је редукција SO_2 угљенмоноксидом, која брзо тече у присуству катализатора (боксита) већ на 500° :



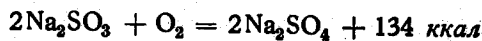
Ова реакција налази примене за добијање сумпора из отпалих гасова неких топioniца.³⁶

Други интересантан случај је реакција SO_2 са сумпорводоником по једначини:



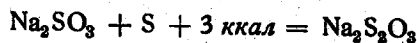
Ова реакција тече сама од себе већ под обичним условима, али приметном брзином само у присуству трагова (тј. врло малих количина) воде.³⁷⁻⁴¹

За једињења четворовалентног сумпора најкарактеристичније су реакције у којима се повећава његова валентност: и сама сумпораста киселина као и њене соли јесу јака редукциона средства. Њихови раствори већ при стајању на ваздуху постепено (врло споро) везују кисеоник по реакцији на пример:



Несравњено брже (практично тренутно) долази до оксидације сумпорасте киселине и сулфита дејством таквих оксидационих средстава као што су KMnO_4 , Br_2 , J_2 и слично. Као резултат оксидације постаје при том сумпорна киселина или њене соли.^{42,43}

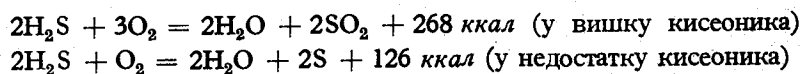
Поред кисеоника, сулфити могу да адирају и сумпор, градећи при том соли тиосумпорне киселине, по реакцији на пример:



Као и с кисеоником, сједињавање сумпора иде споро, тако да се за добијање соли тиосумпорне киселине (друкције — тиосулфата) реакциона смеша мора кувати.

ном мирису (на покварена јаја). Сумпорводоник је веома отрован: 1 његов део у 2.000 делова ваздуха изазива акутно тровање, чији су први знаци престанак осећања мириса. Затим настаје главобоља, вртоглавица и осећање муке. Као противотров служи пре свега чист ваздух. Корисно је такође удицање малих количина хлора.¹⁰⁻¹²

Једна запремина воде раствара под обичним условима око 3 запремине сумпорводоника (при чему постоје приближно 0,1 М раствор). Загревањем се растворљивост веома смањује, а кључањем се може водени раствор H_2S („сумпорводонична вода“) потпуно ослободити од раствореног гаса. Запаљен на ваздуху, сумпорводоник сагорева према једној од наведених једначина:



Још лакше се оксидише H_2S у раствору: већ при самом стајању на ваздуху сумпорводонична вода се постепено мути, услед издвајања сумпора (по другој од наведених реакција). Сумпорводоник лако редукује слободни бром и јод у HBr , одн. у HI . У истом смислу реагује с многим другим материјама. На тај начин сумпорводоник је јако редукујуће средство.

У воденом раствору H_2S се понаша као веома слаба киселина. Неутралне соли сумпорводоничне киселине (с анјоном S') називају се сулфидима, киселе соли (с анјоном HS) — киселим сулфидима или хидросулфидима. И поред тога што су јони S'' и HS' сами по себи безбојни, многе соли сумпорводоничне киселине обојене су карактеристичним бојама. Велика већина сулфида (изузимајући једињења Na , K , NH_4 и још само неких других катјона) врло се тешко растварају у води. Напротив, већи део хидросулфида лако се раствара (и познати су само у раствору).¹³⁻¹⁹

Од халогених једињења сумпора има примену (у индустрији гуме) скоро искључиво хлорид сумпора S_2Cl_2 , који се ствара при пропуштању струје сувог хлора изнад истопљеног сумпора. Чист S_2Cl_2 је безбојна течност оштрог мириса. Вода га лако разлаже.²⁰⁻²⁶

Приметна реакција сумпора с кисеоником настаје само при повишеним температурама. Загрејан на ваздуху, он се пали на око 360° и гори плавим пламеном, градећи диоксид по реакцији:



Сумпордиоксид (друкчије анхидрид сумпорасте киселине) је безбојан гас, карактеристично оштрог мириса, који прелази у течност на -10% . Његова растворљивост у води је веома велика и износи под обичним условима око 10% по тежини (40 запремина на 1 запремину воде).

Поред огромних количина SO_2 , које се искоришћују за израду сумпорне киселине овај гас налази непосредну примену у фабрикацији хартије и текстила, за конзервацију плодова и јагода, за уништавање паразита на телу животиња, при дезинфекцији просторија итд. За све ове циљеве он се најчешће добија сагоревањем сумпора.²⁷⁻²⁹

Сумпордиоксид је веома активна хемиска супстанца. Његове карактеристичне реакције могу се поделити у три групе: а) на оне које теку без промене валентности сумпора, б) на оне које су везане са снижењем и в) које иду са повишењем валентности.

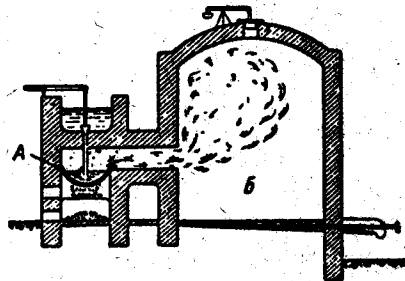
У процесу првог типа долази пре свега реакција сумпордиоксида с водом, која доводи до стварања сумпорасте киселине H_2SO_3 . Као киселина

водама неких минералних извора. Сумпор улази такође у састав беланчевинастих материја, те се с тога налази у организмима животиња и биљака.

Светска потрошња сумпора износи око 4 млн т годишње, при чему се доста знатан део те количине троши на борбу против пољопривредних штеточина. Индустриски потрошачи сумпора јесу: фабрике сумпорне киселине, хартије, гуме, шибица и др. Сумпор се много искоришћује у пиротехници, делимично у медицини.

Слободан сумпор може се добити или из својих природних налазишта или из једињења. Скоро сва светска продукција потиче од налазишта слободног сумпора, при чему се технолошки процес своди на одељивању сумпора од примешаних нечистоћа (песка, глине итд.). Ово се може најједноставније постићи топљењем сумпора.¹⁻³

Сумпор добијен из својих природних налазишта, садржи скоро увек низ примеса. Да би се од њих очистио, дестилише се у нарочитим пећима (Сл. 146). Паре сумпора, загрејане у котлу *A*, долазе у одају *B*, где се брзо охладје и хватају по зидовима у виду најфинијег праха, тзв. сумпорног цвета. Када се одаја *B* загреје изнад 120° , добија се течни сумпор, који може да се излије у калупе. Овај сумпор (тзв. сумпор у ш и п к а м а) поред сумпорног цвета долази у продају.⁴



Сл. 146. Пећ за дестилацију сумпора

Чист сумпор је чврста кристална материја, жуте боје, приближно два пута тежа од воде. Тачка топљења сумпора је 119° , тачка кључања $444,6^{\circ}$. Врло слабо проводи топлоту и електричну струју, а практично је нерастворан у води.⁵⁻⁹

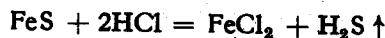
У хемиском погледу сумпор је врло активан елемент. Већ на хладно он се непосредно једини с флуором, а при загревању реагује јаче или слабије с другим халогенима (осим с јодом), кисеоником, водоником и скоро са свим металима. Као резултат реакције последњег типа настају одговарајућа сулфидна једињења, на пример према једначини:



Под обичним условима сумпор се практично не једини с водоником. Тек при загревању долази до ове реверсивне реакције.



чија је равнотежа на око 350° померена у десно, а при даљем повишењу температуре, помиче се у смеру распадања сумпорводоника на елементе. Практично се H_2S не добија директном синтезом, већ дејством разблажених киселина на сулфиде метала по реакцији на пример:



Згодан начин добијања сумпорводоника састоји се у загревању приближно до 300° смеше сумпора и парафина (и иситњеног азбеста). Хлађењем система реакција се прекида, али може да се поново изазове загревањем.

Сумпор водоник је безбојан гас који прелази у течност на -60° . Већ 1 део H_2S на 100.000 делова ваздуха лако се осети по његовом карактеристич-

VIII. ШЕСТА ГРУПА ПЕРИОДНОГ СИСТЕМА

	8	
	O	
	16,0000	$\begin{matrix} 6 \\ 2 \end{matrix}$
	16	
	S	$\begin{matrix} 6 \\ 8 \\ 2 \end{matrix}$
	32,066	
24		
$\begin{matrix} 1 \\ 13 \\ 8 \\ 2 \end{matrix}$	Cr	
	52,01	
	34	
	Se	$\begin{matrix} 6 \\ 18 \\ 8 \\ 2 \end{matrix}$
	78,96	
42		
$\begin{matrix} 1 \\ 13 \\ 18 \\ 8 \\ 2 \end{matrix}$	Mo	
	95,95	
	52	
	Te	$\begin{matrix} 6 \\ 18 \\ 18 \\ 8 \\ 2 \end{matrix}$
	127,61	
74		
$\begin{matrix} 2 \\ 12 \\ 32 \\ 18 \\ 8 \\ 2 \end{matrix}$	W	
	183,92	
	84	$\begin{matrix} 6 \\ 18 \\ 32 \\ 18 \\ 8 \\ 2 \end{matrix}$
	Po	
	210	

За атоме елемената VI групе карактеристичне су две различите структуре спољњег слоја, са шест, или с једним одн. са два електрона. Структуру првог типа, осим већ раније описаног кисеоника, имају сумпор и елементи подгрупе селена (Se, Te, Po), а другог типа — елементи подгрупе хрома (Cr, Mo, W).

Структура спољњег слоја атома сумпора, селена и његових аналогаја условљава њихов претежно неметални карактер, са максималном негативном валентношћу два. При том ови елементи морају бити мање активни неметали, од оног халогена, с којим стоје у истом хоризонталном реду. (Зато што овом последњем недостаје само један електрон до постојане конфигурације). Може да се очекује да ће максимална позитивна валентност сумпора, селена и његових аналогаја бити шест, при чему треба да одају своје електроне лакше, него халоген истог хоризонталног реда.

Присуство само једног или два електрона у спољњем слоју атома, условљава метални карактер елемената подгрупе хрома. Истовремено њихова максимална позитивна валентност мора да буде шест.

§ 1. Сумпор. Познат још старим Египћанима, сумпор је играо врло велику улогу у теориским претставама алхемичара, јер се сматрало да има најјаче изражен један од „основних принципа“ природе — сагорљивост. По свом налажењу у земљиној кори (0,03%) он долази у ред врло распрострањених елемената.

Сумпор се у природи налази у слободном стању и у саставу разних минерала, који се могу поделити у две велике групе: сулфидну и сулфатну. Од минерала прве групе нарочито велики значај за технологију сумпора има пирит (FeS_2), који се у огромним количинама употребљава у фабрикацији сумпорне киселине. У минерале другог типа убраја се на пример гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Сем тога, једињења сумпора обично су присутна у вулканским гасовима или у

у разблаженим растворима, производ редукције KMnO_4 у алкалној средини, као и у неутралној јесте обично MnO_2 . Алкални раствор перманганата подесан је за чишћење лабораториског посуђа од масти и других органских материја. MnO_2 , који се издваја на зидовима судова скида се испирањем јаком соном киселином.

29) За хемију мангана веома је карактеристична реакција стварања средњих ступњева оксидације из нижих и виших: $3\text{MnSO}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$. Ова реакција је у принципу обратна реакцији распадања K_2MnO_4 на MnO_2 и KMnO_4 .

30) Осим нормалних перрената познати су тзв. мезо перренати; то су једињења која се изводе из водом богатијег облика перренијумове киселине — H_2ReO_5 (или $\text{HReO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), аналогно сличном облику јодне киселине (§ 4 бр. 21). Поред првених мезо-перрената K и Na била је издвојена такође и одговарајућа, као лимун жута, баријумова со, састава: $\text{Ba}_3(\text{ReO}_5)_2$. Ова се може добити не само сувим путем, него и упаравањем раствора $\text{Ba}(\text{ReO}_4)_2$ с великим вишком $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (у отсуству CO_2). Вода лако разлаже све мезо-перренате градећи нормалне перренате.

31) Друга једињења седмивалентног мангана, осим већ поменутих кисеоничних, нису позната. Напротив, код ренијума она постоје. Тако, дејством сумпорводоника на алкални раствор перрената може се добити мрко-црн талог Re_2S_7 . Таложјење овог сулфида полако иде шта више у раствору 10 л HCl , док се мрки Re_2S_7 таложки сумпор-водоником само из слабије киселих раствора. Оба су сулфида испарљиви у струји хлора на 100° и у воденој средини лако се оксидишу до киселине HReO_4 . При жарењу у вакууму Re_2S_7 отпушта један део сумпора и прелази у ReS_2 . Дејством анхидрида перренијумове киселине на ReCl_4 може да се добије безбојан ReO_2Cl (т.т. $+5^\circ$, т.к. 131°). Познат је такође безбојни ReO_2Br (т.т. $+40^\circ$, т.к. 163°). Оба оксихалогенида лако разлаже вода по једначини: $\text{ReO}_2\text{X} + \text{H}_2\text{O} = \text{HReO}_4 + \text{HX}$. На исти начин реагује с водом скоро безбојни ReOF_5 (т.т. 35° , т.к. 55°). Кисеоник у HReO_4 може бити делимично или потпуно замењен сумпором при чему се стварају различите тиокиселине све до HReS_4 . Соли које се од њих изводе, нису постојане у раствору и постепено се разлажу са издвајањем Re_2S_7 . Још су мање постојане саме слободне тиокиселине.

32) Одређени пероксиди или перкиселине ренијума нису познате. Али дејством врло концентрованог H_2O_2 на чврст Re_2O_7 ствара се првено једињење, растворно у етру, које је, изгледа, неки пероксидни дериват ренијума. Деловањем воде првена боја одмах изчезава.

33) Пероксидна једињења мангана позната су у облику соли перкиселина H_4MnO_7 (тј. $\text{HOMn}(\text{OON})_3$), које садрже у свом саставу четворовалентни манган. Она се могу добити дејством H_2O_2 на охлађени алкални раствор KMnO_4 . При мањим концентрацијама KOH ствара се $\text{K}_2\text{H}_2\text{MnO}_7$, при већим — K_3HMnO_7 . Оба једињења су веома непостојана.

појма „катализатор“ може се дати, као што је већ раније учињено (II. § 3) у облику: катализатором се назива материја, која мења брзину реакције, али се она сама при том хемиски не мења.^{1,2}

Сви многобројни каталитички процеси целисходно могу да се сведу на два општа случаја: на *хомогену* и на *хетерогену* катализу. Код прве је карактеристично да како материје, које реагују тако и сам катализатор припадају једној истој фази, код друге — разним фазама. Ако је, на пример, цео систем гасовит или је раствор онда имамо случај хомогене катализе. Овамо припада на пример добијање сумпорне киселине по нитрозном процесу. Напротив, контактни начин спада у хетерогену катализу, јер чврсти катализатор убрзава овде реакцију између гасовитих материја.

Хемизам хомогене катализе објашњава се обично теоријом интермедијарних једињења. Према њој, реакције, које саме по себи иду споро



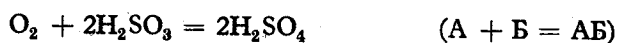
могу се знатно убрзати, ако се воде „обилазним“ путем, посредством интермедијарних једињења катализатора с материјама које међусобно реагују, чија је реакциона способност већа. Ако означимо катализатор са К, ток два горе наведена процеса ишао би према схеми:



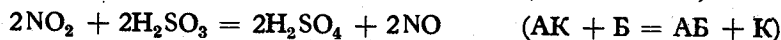
Као што се из њих види, катализатор се после реакције издваја хемиски непромењен. У многим случајевима хомогене катализе експериментално је доказано постојање интермедијарних једињења катализатора с материјама које реагују.

Као најпростији пример, који илуструје теорију интермедијарних једињења, може да послужи добијање сумпорне киселине нитрозним процесом за који имао:

процес који иде споро:



процеси који иду брзо



Поред чисто хемиског, хомогена катализа је и од огромног биолошког значаја. у организмима животиња и биља постаје ферменти — сложена органска једињења — која играју улогу катализатора у разноврсним животним процесима. Они показују јасно одређену специфичност свог дејства, јер сваки од њих убрзава само тачно одређен процес, не утичући на друге. У овом погледу ферменти надмашују неорганске катализаторе, који у већини случајева убрзавају низ реакција сличних по хемизму³

У хемизму хетерогене катализе најважнију улогу игра *адсорпција*. Захваљујући њој, на површини катализатора повећава се концентрација честица, које реагују, што већ само по себи доводи до

убрзања реакције. Међутим, несравњено важнији фактор је повећање хемиске активности адсорбованих молекула у поређењу с молекулима у њиховом обичном стању. Ово је, као и сама адсорпција, условљено дејством поља сила катализатора, (уп. сл. 141) и испољава се у оштром порасту „успешних“ судара између честица које дејствују једна на другу. На тај начин се повећава и брзина реакције.

Специфичност дејства катализатора испољава се код хетерогене катализе исто тако оштро као и код хомогене. Зато је јако отежан његов избор за ову или ону реакцију. Ово се обично постиже путем многобројних проба с разним материјама, пошто за сада нема општих теориских упута по питању избора катализатора.⁴⁻¹¹

Поред очигледно каталитичких процеса у хемији стално срећемо и такве код којих је каталитички утицај скривенији. Овамо спадају пре свега реакције у растворима, на чији ток у већини случајева неочекивано јако утиче природа употребљеног растварача.

Каталитички утицај растварача састоји се углавном у слабљењу веза у молекулима који реагују, због чега они постају активнији за реакцију. Уколико су молекули растварача више поларни, утолико је јачи утицај на честице растворене материје. Према томе, уколико је растварач веће поларности, утолико и реакције у растворима обично иду брже.

Од свих растварача, који се обично употребљавају, најполарнија је вода. Као што је већ познато из оног што смо раније рекли (V. §. 4.) њено дејство на слабљење интрамолекуларних веза толико је јако, да се многи поларни молекули распадају на поларне јоне, између којих се реакције измене врше практично тренутно. Чак и у траговима вода је обично активан и разноврстан катализатор. Тако на пример при њеном потпуном отсуству хлор не дејствује на метале, водоникфлуорид не нагриза стакло, натријум и фосфор се не оксидишу на ваздуху, праскави гас не експлодује чак ни на 1000° итд. Међутим, трагови водене паре утичу јако каталитички на разлагање различитих материја (Cl₂O и др.). Може се рећи, да када би вода неочекивано исчезла из природе, ми бисмо имали сасвим друкчију претставу о хемиским особинама многих елемената и једињења него што их сада имамо.

Други важан фактор, чији се каталитички утицај често појављује у скривеном облику, јесу зидови судова, у којима се врше хемиски процеси. Очигледно је, да ови зидови могу у специјалним случајевима да играју улогу типичних хетерогених катализатора. Зато ће реакције ићи различитим брзинама у зависности од природе материјала из кога је начињен реакциони суд. На пример, сједињавање водоника с кисеоником у стакленим судовима почиње да бива приметно на 450°, а у платинским већ на обичној температури. У отсуству светлости смеша водоника и флуора експлодује у стакленим судовима већ на температури течног ваздуха, у сребрним — тек под обичним условима, а у судовима од металног магнезијума, (претходно обрађених флуором) само при загревању.

Улога каталитичких појава, како у хемији тако и у биологији изузетно је велика и разноврсна. Изложено показује, да каталитички утицај у мање или више испољеном облику постоји код скоро сваког хемиског процеса. Исто тако скоро сваки процес који се одиграва у живом организму, показује се при детаљном проучавању, да је у вези с неким каталитичким дејством. Низ најважнијих начина производње хемиске индустрије данас се заснива на катализи, при чему ова сваке године осваја све нове и нове области. Може се с поузданошћу очекивати да ће овај процес бити и у будуће једна од основних линија развоја хемиске индустрије.

Доцуне

1) С формалне стране, дејство катализатора аналогно је промени температуре — и у једном и у другом случају опажа се промена брзине реакције. Ипак у суштини постоје дубоке принципијелне разлике између ове две појаве. Док се при повишењу температуре систему додаје енергија с поља, катализатор енергију не може да да (јер не би иначе после реакције остао не измењен). Убрзање реакције помоћу загревања неизбежно је повезано с померањем равнотеже (IV. § 3), док се дејством катализатора убрзава успостављање равнотежног стања система, а сам пак положај равнотеже који одговара датим условима остаје неизмењен. Из изложенога следује, да је употреба катализатора нарочито целесходна у оним случајевима, када се жели убрзати успостављање равнотеже на што је могуће нижим температурама.

2) Нешто посебан случај катализе је аутокатализа (VII § 1 доп. 13). Њен леп пример је реакција између хлората и бисулфита: ако се неколико кристала KClO_3 прелију у спрвети концентрованим раствором NaHSO_3 , то у почетку између њих не долази до реакције, али после неког времена појављују се појединачни мехури гаса (SO_2), чији број постепено толико расте, да реакција постаје бурна.

Повећање брзине процеса условљено је повишењем киселости средине током реакције. Пошто је друга константа дисоцијације H_2SO_3 веома мала, реакција по схеми $\text{HSO}_3 + \text{ClO}_3 \rightleftharpoons \text{SO}_3 + \text{HClO}_3$ води у почетку стварању само незнатних количина слободне хлорне киселине. Али чим се створи, она реагује са вишком NaHSO_3 по једначини: $\text{HClO}_3 + 4\text{NaHSO}_3 = 3\text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{NaCl}$. Као резултат реакције настају, према томе, NaHSO_4 и H_2SO_3 , тј. материје које имају знатно киселини карактер од NaHSO_3 . Појава ових материја, условљава, с једне стране издвајање мехура сумпордиоксида, с друге — повишење концентрације водоникових јона. Пошто ово последње потпомаже стварање слободне хлорне киселине, процес оксидације бисулфита почиње да тече још енергичније, што води стварању у раствору — NaHSO_4 и H_2SO_3 итд.

3) Понекад додатак страних материја хомогеном систему изазива јако успоравање реакције. Таква материја носи назив *инхибитор* (тј. успоритељ) дате реакције. Саме појаве често носе заједничко име „негативна катализа“, чији је један од честих случајева „антиоксидациона катализа“ већ раније поменута (§ 1, доп. 42), приликом проучавања оксидације H_2SO_3 и њених соли ваздушним кисеоником. Као други добар пример „негативне катализе“ може да послужи јако успоравајуће дејство драгова кисеоника на реакцију хлора и водоника под дејством светлости.

Проучавање разних случајева „негативне катализе“ показује, да се улога „инхибитора“ своди или на уништавање дејства истовремено присутних позитивних катализатора (било да их хемиски везује или атсорбује) или на превођењу у неактивно стање (дезактивација) најактивније честице материје, које реагују и које баш условљавају брзи ток процеса. Ово се например дешава код ланчаних реакција, код којих се дејство „негативних катализатора“, своди на кидање ланца, путем хемиског дејства с честицама које учествују у њиховом развоју.

У оним случајевима, када нека материја уништава (или слаби) дејство позитивног катализатора, она се обично назива отровом за одговарајући катализатор. С друге стране, код многих реакција је било доказано, да се при дезактивацији и прекидању ланца сам инхибитор на одговарајући начин мења (у случају „антиоксидационог катализатора“ — оксидише се), тј. после реакције не остаје хемиски не измењен. Одатле следује да термин „негативна катализа“ (бар у многим случајевима) не одговара потпуно општој у главном тексту наведеној дефиницији катализатора.

4) С енергетскога становишта убрзање реакције при катализи условљено је снижењем енергије активације, неопходне за њен ток (IV. § 3 доп. 8.). На пример, енергија активације процеса разлагања јодоводоника на елементе која без катализатора износи 44 ккал/мол, у присуству металнога злата снижава се до 25 ккал/мол. Овако снижење добија се као резултат дејства поља сила катализатора на чији рачун и постаје активирана атсорпција тј. удаљавање унутрашње структуре атсорбованих честица које реагују од њиховог најстабилнијег стања. Пошто снижењем енергије активације број честица способних за реакцију брзо расте то се и брзина реакције повећава.

5) Као пример утицаја различитих фактора на ток каталитичких процеса посматраћемо нешто детаљније разлагање етилалкохола ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$). Од разних могућих начина таквог разлагања најкарактеристичнија су ова два: а) издвајање воде (дехидратација), при чему постаје етилен (C_2H_4) и б) издвајање водоника (дехидрогенација), при чему постаје ацеталдехид ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$). Обе ове реакције дате су једначинама



Пропуштањем паре алкохола кроз стаклену цев загрејану на 700° обе ове реакције иду паралелно, при чему се око 20% — $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ распада по првој једначини, а око 80% по другој.

Употребом катализатора температура распадања може бити знатно снижена. Тако на пример у присуству Al_2O_3 или ситно спршеног бакра распадање иде већ на 300° . Нарочито је за праксу важна и за специфичност дејства катализатора карактеристична та чињеница, да поједини њихови претставници у разном степену утичу на сваку од ових могућих паралелних реакција. Тако, у наведеном случају Al_2O_3 приметно убрзава само прву, а Cu — само другу. Тако под дејством Al_2O_3 алкохол се на 300° распада практично потпуно на етилен и воду, под дејством пак Cu , под истим условима, практично потпуно на ацеталдехид и водоник. Избором других подесних катализатора могућно је постићи, да ове реакције теку по неком другом односу брзине. На пример, под дејством BeO и у једном и другом правцу распадање иде приближно увек истом брзином, а у присуству TiO_2 $2/3$ процеса иде по првом, а $1/3$ по другом типу, под дејством пак UO_2 — иде $1/4$ по првој, једначини а $3/4$ по другој итд.

Утицај различитих катализатора на брзину реакција почиње да се испољава на различитим температурама. На пример, при дехидрогенацији етилалкохола каталитичко дејство Cu постаје приметно на 200° , а када се Cu замени са Fe , реакција почиње тек око 450° . Често већ релативно мала промена температуре повлачи за собом битне измене самог карактера процеса чак с једним истим катализатором. Тако у присуству цинковог праха поменута реакција иде на 550° углавном по првом типу, на 650° по другом. Уопште, за сваки катализатор и за одговарајућу реакцију постоји најпогоднија (оптимална) температура за његово дејство.

У неким случајевима каталитичка активност приметно зависи од притиска под којим тече процес. Тако, реакција дехидратације етилалкохола у присуству Al_2O_3 као катализатора почиње тек од прилике на 300° под обичним притиском, а под повећаним — тек на вишим температурама. У низу других случајева повећање притиска, обратно, појачава дејство катализатора.

Најзад, огромну (може се рећи — главну) улогу у каталитичким процесима игра начин самог справљања или претходне обраде катализатора. Висока каталитичка активност констатује се, по правилу, само при буавној и нестабилној структури његове површине и при довољној величини исте. Због тога се катализатори оксидног типа справљају обично уклањањем воде из одговарајућих хидрата или термичким разлагањем нитрата, метални катализатори-редукцијом одговарајућих оксида помоћу водоника. У свим оваквим случајевима катализатор се добија баш у буавном и нестабилном стању (јер распоред његових честица одговара условима стабилности структуре не вега самога него јединица из којег је добијен). С друге стране, гледа се да се справљање катализатора изводи на што је могуће нижој температури; да се не би дала могућност честицама, које су створене, да се прегрупишу у неки постојанији облик. Ако се допусти да до овога дође активност се обично губи. Тако је на пример алуминијумоксид (Al_2O_3), добијен сушењем свога хидрата на релативно ниским температурама, изврстан катализатор за процес дехидратације етилалкохола, док после загревања од изнад 400° он престаје да дејствује. Исто тако Fe_2O_3 је каталитички активан, кад је добијен у виду релативно мање постојаних тесералних кристала, а ако се пак прегрупише у постојанији ромбодарски облик, његова активност се губи. У појединим случајевима жарење катализатора може да доведе до промене самог карактера његовог дејства. На пример, $CaSO_4$ добијен анхидровањем гипса на релативно ниској температури, разлаже етилалкохол на 94% C_2H_4 и 6% H_2 , док ако се претходно жари до црвеног усијања, $CaSO_4$ даје гас који садржи већ више од 80% водоника.

б) Околу површине катализатора у раду налазе се увек како полазне материје тако и продукти реакције. Зато се у сваком датом тренутку на њој налазе апсорбовани и једни и други. Ако се производи реакције не апсорбују сувише чврсто, то се она услед сталног притицања полазних материја непрестано истискују с површине и ова на тај начин не губи своју активност. Обратно, при чврстој апсорпцији производа реакције, чак иначе сам по себи врло добар катализатор постаје практично неподесан, пошто његова активност брзо опада — за такав се катализатор каже да су га отровали производи реакције.

Каталитички отрови не морају да буду само продукти реакције, него могу да буду разне примесе у полазним материјама. Њихово дејство се своди опет на прекривање делова површине било услед чврсте апсорпције, било услед неког хемиског дејства. Као и сами катализатори, каталитички отрови дејствују доста специфично, трујући једну површину и не дејствујући на другу. На пример за платину такви су отрови H_2S , једињења As , Se и Te итд. Интересантно је да селен и телур који иначе трују платину као катализатори при контактном процесу добијања H_2SO_4 , — у елементарном стању могу и сами добро да послуже као катализатори за тај исти процес.

Каталитички отрови често приметно утичу чак и у минималним количинама. На пример разлагање H_2O_2 колоидном платином приближно у пола успорава додаток H_2CN већ у концентрацији од $0,000001$ *г/л*.

Нарочито је занимљива чињеница да, када се на катализатор дејствује врло малим количинама „отрова“, каткад полази за руком да он буде отрован за једну реакцију, док

друга и даље иде с пређашњом брзином. Такво делимично тровање добиће временом вероватно велики практични значај, јер ће омогућити да се свесно повећа специфичност дејства катализатора као и да се прошири круг његове примене.

7) Приближни рачуни изведени на основу резултата огледа тровања катализатора показују, да се често каталитичка активност своди скоро на нулу, иако је примењена количина отрова довољна да покрије само незнатан део од целокупне количине. Ово се може објаснити хетерогеношћу површине и присуством нарочитих активних центара на њој, на којима се у самој ствари и одигравају каталитички процеси. У прилог оваквим објашњењима говори и та околност, да је топлота адсорпције првих количина адсорбоване материје увек знатно већа, него накнадних. Претпоставка о хетерогености површине катализатора потпуно се слаже с појавом делимичног тровања катализатора.

Однос броја активних тачака према броју неактивних изражава се, изгледа, величином реда један према неколико стотина, чак и хиљаде. Што се тиче саме природе активних центара, то могу врло вероватно бити оштре избочине на површини, пукотине у кристалима и места додира двеју чврстих фаза, тј. саме материје катализатора и неке примесе која се у њему налази. Ово последње произилази из чињенице, да је дејство с м е ш е два катализатора у многим случајевима знатно веће него што би то одговарало збиру дејства катализатора, када дејствују појединачно. Очеvidно је, да се у одговарајућем м е ш о в и т о м катализатору допунски активни центри образују баш у тачкама додира двеју чврстих фаза.

8) Нарочито је занимљиво дејство тзв. промотора — материја које саме не утичу на дату реакцију, али је јако убрзавају, ако се додаду главном катализатору у малим количинама. И ово изгледа, може да се сведе на образовање нових активних центара у тачкама додира двеју чврстих фаза. Дејство промотора је исто тако специфично као и дејство каталитичких отрова. На пример, за платинске катализаторе као промотори се често употребљавају Fe, Al и SiO₂.

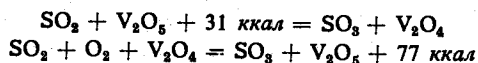
9) Највећу тешкоћу за теориско објашњење ствара проблем специфичности и дејства катализатора. Ми још до сада не знамо које га баш особине чине погодним за ову или за ону реакцију. На пример, као добри катализатори при контактном начину добијања H₂SO₄ поред платине показале су се тзв. „пиритне изгоретине“ (остаци пржења пирита тј. Fe₂O₃ с примесама CuO) као и среброванадат (Ag₃VO₄). Прва од тих материја је метал, друга смеша оксида, а трећа — со. Рекло би се да међу њима нема ничег заједничког. Међутим, сви они убрзавају један исти процес према томе, постоји ипак сличност у карактеру дејства активних центара. Чиме је она условљена, за сада је још нејасно.

10) Још је сложенији проблем када се пређе на разматрање катализатора, који истовремено убрзавају две (или више) паралелне реакције. Поред природе активних центара, најважнију улогу овде игра њихов распоред на површини. Пошто активни катализатор обично претставља бавну масу, без одређене макрокристалне структуре, то проучавање структуре њене површине наилази на огромне тешкоће. Међутим, из изложеног изгледа да се само детаљним разјашњењем карактера дејства површине у зависности од њене топографије може овладати каталитичким процесима толико, да би постао могућ свестан и плански избор катализатора.

11) Мада се за објашњење хетерогене анализе служимо обично претставом о активираној адсорпцији тј. о физичкој активацији молекула на граничним површинама фаза, ипак у низу случајева треба рачунати и са више или мање скривеним хемизмом. Тако многи научници допуштају могућност постојања веома непостојаних хидрида или оксида на површини, на пример, металног катализатора, који својим стварањем и распадањем убрзавају разне реакције. По кадкад у прилог таквом хемизму неког процеса говоре и непосредни експериментални подаци. Познато је, на пример, да се кристални MnO₂ после употребе као катализатор при лабораториском добијању кисеоника претвара у меки прах. Ова чињеница приморава нас да претпоставимо стварање интермедијарног једињења MnO₂ с кисеоником и накнадно распадање на пример, по схеми:



На сличан начин изгледа може да се изрази каталитичко дејство V₂O₅ при контактном процесу овим једначинама:



Као што се види из датих података, егзотермна је само друга реакција.

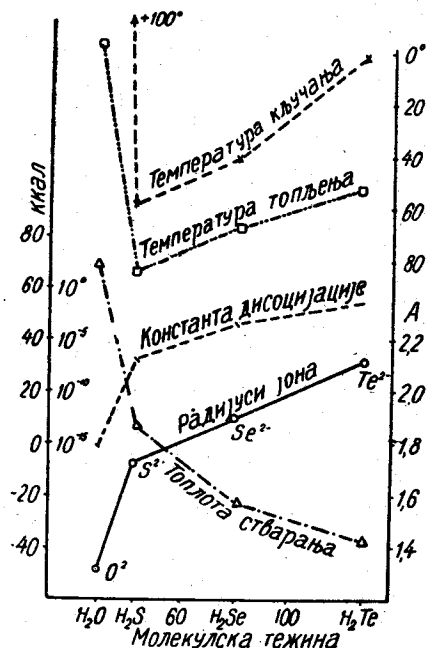
§ 4. Подгрупа селена. Од чланова ове подгрупе најтежи — полонијум — је радиоактивни елемент. С хемиске стране он је скоро непроучен. Друге две аналогije — селен и телур — по својим особинама су слични један другом, као одговарајући елементи VII групе — бром и јод.¹

Садржај селена у земљиној кори износи $7 \cdot 10^{-6}\%$, телура — $1 \cdot 10^{-7}\%$ и полонијума — само $2 \cdot 10^{-15}\%$. Овај последњи спада на тај начин међу најнераспрострањеније елементе у природи. И за селен и за телур најкарактеристичнија су заједничка налазишта с металима, као што су Pb, Cu, Hg, Ag и Au. Међутим, самостални минерали Se и Te налазе се врло ретко и то обично само као примесе аналогних природних једињења сумпора.

Главни извори за добијање селена и телура јесу отпацци при производњи сумпорне киселине (прашина из канала и прашних комора и муљ торњева за испирање) и талози („шљам“), који настају приликом пречишћавања бабра електролизом. Годишња светска производња селена износи на стотине, а телура — на десетине тона.^{2,3}

При издвајању из раствора својих једињења оба елемента се таложе у виду праха црвене, односно мрке боје (тзв. а м о р ф н и Se и Te). Ипак су најпостојаније њихове кристалне модификације чије особине износимо у таблици упоредо с особинама кисеоника и сумпора.

Елемент	Под обичним условима		Температура топљења (°C)	Температура кључања (°C)	Специфична тежина у чврстом стању
	Агрегатно стање	Боја			
O	гас	безбојан	-218	-183	1,3
S	чврст	жут	119	445	2,1
Se	„	сив	220	680	4,8
Te	„	сребрнасто-бео	450	1390	6,2



Сл. 161. Особине водничких једињења елемената VI групе

не ових једињења изнете су у таблици и на сл. 161 с одговарајућим особинама H_2O и H_2S . Ради приближне оријентације о димензијама одговарајућих молекула дати су такође и радијуси јонова E^{2-} .

Оба елемента су постојани на ваздуху и не растварају се у води. Сва су једињења селена отровна.⁴⁻¹²

У хемиском погледу селен и телур су уопште слични сумпору. Од свих нематала они најенергичније реагују с флуором и хлором, а с кисеоником (као и сумпор) сједињују се тек пошто се претходно загреју. Селен реагује делимично с гасовитим водоником тек на повишеним температурама, док се телур с њим непосредно не једини. С многим металима Se и Te граде при загревању одговарајуће селениде и телуриде (на пример, K_2Se , K_2Te), који су по своме општем карактеру аналогни сулфидима.

Ако се на њих дејствује разблаженим киселинама, могу се добити селеноводоник (H_2Se) и телуороводоник (H_2Te). Оба су под обичним условима безбојни гасови карактеристичног непријатног мириса. Растворљивост у води им је већа него сумпороводоника, при чему раствори показују јасно киселу реакцију. Неке важније особине ових једињења изнете су у таблици и на сл. 161 с одговарајућим особинама H_2O и H_2S .

Једињење	Топлота стварања (ккал)	Температура топљења (°C)	Температура кључања (°C)	Константа дисоцијације (K ₁)	Радијус јона В ²⁻ (Å)
H ₂ O	68,5	0	100	2 · 10 ⁻¹⁶	1,32
H ₂ S	5	-86	-60	9 · 10 ⁻⁸	1,74
H ₂ Se	-19	-66	-41	1 · 10 ⁻⁴	1,91
H ₂ Te	-34	-51	-2	2 · 10 ⁻³	2,11

Из наведене таблице се види да су H₂Se и H₂Te јаче киселине, него например, сирћетна (K = 2 · 10⁻⁵). Пошто је њихово стварање из елемената везано са знатном апсорпцијом топлоте, то су оба једињења (нарочито H₂Te) врло непостојана и лако се разлажу при загревању. Ваздушни кисеоник их полако оксидише у гасовитом стању, а нарочито у раствору већ на обичним температурама. Уопште редукциона својства H₂Se и H₂Te још су јача, него код сумпорводоника.¹²⁻¹³

При загревању у струји ваздуха или кисеоника селен и телур сагоревају плавим (Se) или зеленкасто-плавим (Te) пламеном, при чему постају одговарајући диоксиди. Они постају и при сагоревању селеноводоника и телуроводоника. Оба диоксида су кристаласте материје, које се по растворљивости у води веома разликују једна од друге: код SeO₂ она је врло велика, а код TeO₂ — врло мала.¹⁹⁻²⁰

Слично SO₂ диоксиди селена и телура јесу а х и д р и д и к и с е л и н а: растварањем у води граде одговарајућу селенасићу (H₂SeO₃) односно телурасићу (H₂TeO₃) киселину. Обе оне дисосују нешто слабије од сумпорасте.

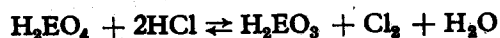
Соли селенате киселине (с е л е н и т и) могу се добити неутралисањем раствора H₂SeO₃, соли телурате (т е л у р и т и) растварањем TeO₂ у алкалијама. И једне и друге су, по правилу, безбојне. По својој растворљивости селенити су уопште слични одговарајућим сулфитима, док су од телурита лако растворљиве у води само соли Na, K и још неких других најактивнијих једновалентних метала.

Док су код једињења четворовалентног сумпора редукционе особине карактеристичније од оксидационих, дотле код одговарајућих једињења Se и Te ствар стоји баш обратно: она се доста лако редукују до елементарног Se односно Te. Напротив, превођење четворовалентног селена и телура у шестовалентни може се постићи само помоћу најјачих оксидационих средстава.²¹⁻²⁶

Дејствујући на селенасту и телурасту киселину неким оксидационим средствима (на пример, HClO₃) постаје селенова (H₂SeO₄), односно телурна (H₂TeO₄) киселина. Обе су безбојне кристалне материје које се лако растварају у води. По јачини селенова киселина приближно је једнака сумпорној, док је телурна врло слаба.

Соли селенове киселине (с е л е н а т и), по свим својим особинама потсећају јако на одговарајуће сулфате. Напротив, соли телурне киселине (т е л у р а т и) јако се разликују од њих. На пример, BaTeO₄ издваја се из раствора с кристалном водом и лако се раствара у соној киселини. У води се лако растварају само телурати најактивнијих једновалентних метала (на пример Na и K).

Обе ове киселине врло су јака оксидациона средства и на пример са HCl реагује по схеми:



Равнотежа ове реакције у киселој средини помера се удесно, у алкалној — улево.²⁷⁻³¹

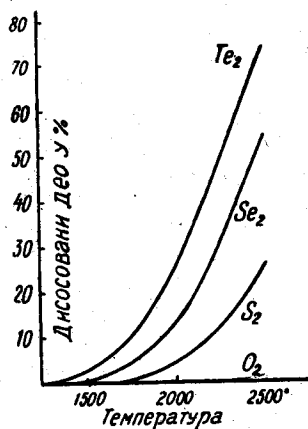
Загревањем телурне киселине изнад 300° долази до одвајања воде, при чему постаје жут прах, *телуртриоксид* (TeO_3). Даље загревање води ка распадању на TeO_2 и кисеоник. Телуртриоксид практично је нерастворљив у води, као ни у разблаженим киселинама и алкалијама. Јаки раствори ових последњих ипак га растварају, градећи одговарајуће телурате. Аналоган TeO_3 селенов триоксид непознат је.³²

Доцуне

1. Телур је откривен 1798 г., селен — 1817 год. елемент Бр. 84 — полониум — 1898 г.
2. Издавање селена и телура из отпадака насталих при добијању сумпорне киселине или у металуршкој индустрији заснива се на превођењу оба елемента у четворовалентно стање и накнадном редуцијом са сумпордиоксидам. Редуција се у почетку изводи јаком (10—12 n) соном киселином, при чему се издава само селен. Затим после јаког разблажења течности водом издава се телур.

3. Практична примена селена и телура за сада је још доста ограничена. Селен се углавном употребљава за израду усмеривача наизменичне струје. Он се употребљава такође у индустрији стакла, при вулканизацији каучука, у фотографији и при изради неких оптичких и сигналних прибора. Ово последње почива на особини селена, да се његова електрична проводљивост врло лако мења у зависности од интензитета осветљавања (при чему су најјаче дејство показали зраци таласне дужине око 700 м μ).

У неком степену, сличне особине има и телур, чија електропроводљивост нагло расте такође при високим притисцима (100 пута на 12.000 ат). Елементарни телур се углавном употребљава при изради оловних каблова: ако се дода (до 0,1%) олову, телур јако повећава његову тврдоћу и еластичност. Такво олово је постојаније од обичног према хемиским утицајима. Сем тога, телур налази примену и при вулканизацији каучука. Његова се једињења употребљавају за бојење стакла и порцелана, у фотографији и микробиологији (за бојење микроба).



Сл. 162. Термичка дисоцијација молекула E_3

4) Како за селен, тако и за телур познато је неколико алотропских модификација које су ипак још релативно слабо проучене. Кристали њихових најстабилнијих облика састоје се из бескрајних ланаца [$d(\text{SeSe}) = 2,32 \text{ \AA}$, $d(\text{TeTe}) = 2,86 \text{ \AA}$]. При загревању до 72° селен постаје еластичан и слично „пластичном“ сумпору (§ 1. доп. 6) даје се лако механички деформисати. Аморфни селен мало је растворан у угљендисулфиду (око 0,05% под обичним условима и 0,1% на 46°), при чему одређивање његове молекулске тежине у таквом раствору указује на формулу Se_2 . Из раствора у угљендисулфиду „аморфни“ селен може да се издвоји у облику првених кристала (који се топе на око 175°), који на повишеним температурама доста брзо прелазе у постојанију сиву модификацију. Занимљиво је, да се специфична тежина течног селена (4,06) практично не мења при загревању од тачке топљења селена до 260° .

5) Паре селена и телура обојене су тамноцрвено односно златно-жуто. Састоје се претежно од молекула E_3 . Као што се види из слике 162, термичка дисоцијација молекула оба елемента настаје знатно лакше него код сумпора и кисеоника. Ово је у непосредној вези с општим карактером промена како растојања језгра у молекулима, тако и енергије дисоцијације истих у низу O—Te:

Молекул	O_2	S_2	Se_2	Te_2
$d(\text{Å})$	1,20	1,90	2,19	2,59
Енерг. дисоцијације (ккал/мол)	118	84	63	53

6) Телур већ под обичним условима врло споро реагује с водом по схеми: $\text{Te} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{TeO}_2 + 2\text{H}_2$. При загревању, на исти начин реагује с водом и аморфни селен, док кристални не реагује чак ни на 150° .

7) Ситно спрашени Se и Te растварају се у хладној концентрованој сумпорној киселини, образујући зелену (Se) или црвену (Te) течност. Растварање иде по схеми: $\text{E} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{ESO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Пошто је ова реакција реверсивна то при разблаживању раствора с водом долази до обратног издвајања Se или Te. Из раствора Te у течном анхидриду сумпорне киселине, вишак SO_2 може да се удаљи загревањем. Даљим загревањем тако добијеног TeSO_3 праћено је оцепљењем SO_2 и стварањем црне чврсте материје, која је, изгледа, оксид телура (TeO). Аналогно једињење селена није се могло добити.

8) Селен растворен у jakim растворима Na_2SO_3 поново се издваја ако се ови закиселе (што се може искористити за његово одвајање од телура). Изгледа да је растварање везано са стварањем селеносулфата натријума (Na_2SSeO_3), аналогно његовом тиосулфату. Такође су биле добијене соли пентатионске киселине у којима је централни атом сумпора замењен са Se или Te.

9) Повећање садржаја селена у земљишту може да доведе до делимичне замене сумпора у белачевинама биљних организама. Као последица долази до оболења како самих биљака тако и животиња, које се њима хране: стоци опада длака, омекшавају копита итд.

10) Унета у организам, једињења селена дејствују слично арсену. После тровања цело тело почиње врло непријатно да мирише, као и ваздух који се издише. Гасовита једињења селена већ у минималним концентрацијама изазивају главобољу, јак надражај горњих путева органа за дисање, трајан губитак осећања мириса и трајну кијавицу. Ако се његова једињења нанесу на кожу, образују се оспе и болна запаљења.

11) Једињења телура знатно су мање отровна. У организму се она брзо редукују до елементарног Te, који се затим полако излучује у виду органских деривата, који постепено постају и који имају јак мирис на бели лук. Овај мирис се јавља, када се у организам унесе чак и најмања количина Te (десетомилионити део грама). Познат је случај, да су хемичаре који су радили с једињењима телура, морали да иселе на неколико недеља из града, пошто је задах, који је од њих долазио, био потпуно неподношљив за околину.

12) Елементарни полонијум може да се издвоји из раствора путем електролизе. Он се топи на 246° и има спец. теж. 9,4. За њега су, изгледа, карактеристичне валентности -2 , $+2$ и $+4$.

13) Структуре молекула H_2Se и H_2Te сличне су структури H_2S . Угао при врху троугла код оба молекула износи 90° , док је растојање језгра $d(\text{SeH}) = 1,49 \text{ \AA}$ и $d(\text{TeH}) = 1,69 \text{ \AA}$.

14) H_2Se може се добити осим разлагањем селенида киселинама још и пропуштањем водоника преко селена загрејаног на 400° . H_2Te може се лако добити електролизом јако охлађених раствора киселина с телуровом катодом, док се разлагањем телурида он може добити само у смеси с великом количином водоника. Термичко разлагање H_2Se са приметном брзином иде на 150° , а H_2Te већ на 0° .

15) За селеноводоник ($K_2 = 1 \cdot 10^{-11}$) позната су два реда соли — киселе и неутралне, за телуроводоник ($K_2 = 1 \cdot 10^{-5}$) само неутралне. Њихове соли с најактивнијим једновалентним металима јесу безбојне и лако се растварају у води. Неке соли које овде спадају, биле су издвојене у облику кристалохидрата, на пример $\text{Na}_2\text{Te} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Под дејством ваздушног кисеоника њихови раствори брзо се обоје црвено, због стварања полисулфидима аналогних полиселинида и полителурида. Познати су на пример, Na_2Se_6 и Na_2Te_8 , али једињења типа водоникполисулфида нису могла да се добију. Што се тиче полонијума установљено је једињење Na_2Po .

16) Сва халогенска једињења селена и телура могу се добити непосредним дејством између елемената. Познати су ови халогениди:

Састав	SeF_6	SeF_4	SeCl_4	Se_2Cl_2	SeBr_4	Se_2Br_2
Агрегатно стање .	гас	течност	чврст	течност	чврст	течност
Боја	безбојан	безбојан	безбојан	жут	жут	црвен
Састав	TeF_6	TeF_4	TeCl_4	TeCl_2	TeBr_4	TeBr_2
Агрегатно стање .	гас	чврст	чврст	чврст	чврст	чврст
Боја	безбојан	безбојан	безбојан	зелен	наранџаст	мрко-црв. сиво црн

Молекули халогенида EF_6 граде октаедре с атомом E у центру а карактеристична су им следећа растојања језгра $d(\text{TeF}) = 1,84 \text{ \AA}$, $d(\text{SeF}) = 1,70 \text{ \AA}$, и $d(\text{SF}) = 1,58 \text{ \AA}$. Слично SF_6 хексафлуориди селена и телура одликују се високим напоном пара у чврстом стању (т. субл. износи -47° одн. -39°). Зато се њихове тачке топљења (-35° и -38°) могу одредити само под повећаним притиском. Поставак ових једињења из елемената праћен је знатним ослобађањем топлоте (246 и 315 ккал/мол). Као примесе при том су добијени изгледа такође Se_2F_{10} и Te_2F_{10} .

17) По својим општим особинама халогениди селена потсећају на одговарајуће халогениде сумпора, при чему је тип E_2X_2 у даном случају мање постојан, а тип EX_4 — више.

Тако се, например, Se_2Cl_2 чак и при опрежном загревању распада на Se и SeCl_4 , а овај мада сублимише на 191° с разлагањем на SeCl_4 и Cl_2 поново се из њих ствара при хлађењу. Различно од гасовитог сумпортетрафлуорида SeF_4 (т.т. -13°) кључа тек на 102° . Са SeCl_4 (т. субл. 106°) и за SeBr_4 позната су адидиона једињења, која се стварају са халогеноводоничним киселинама и неким њиховим солима (типа например, $\text{SeBr}_4 \cdot 2\text{KBr}$) а такође и са сумпортриоксидам (безбојни $\text{SeCl}_4 \cdot \text{SO}_2$ и жути $\text{SeBr}_4 \cdot 2\text{SO}_2$ и тсл.). Скоро сви халогениди селена лако се разлажу водом. Најспорије тече хидролиза SeF_4 .

Занимљив је под обичним условима течан мешовити хлорид сумпора и селена типа E_2Cl_2 , који изгледа, може да се добије у два облика — тамно-црвени (полазећи од Se и S_2Cl_2) и бледо-наранџасти (полазећи од S и Se_2Cl_2). Разлика оба облика могла би се најприродније да објасни њиховом различитом структуром: по типу SeSCl_2 и SSeCl_2 . Ипак такво мишљење, које претпоставља четворовалентност централног атома, не слаже се са подацима структурне анализе S_2Cl_2 (§ 1. доп. 23).

18) Халогениди телура по својим особинама већ се јако разликују од одговарајућих једињења сумпора. Различито од сумпорхексафлуорида, TeF_6 се доста лако разлаже водом, док се например, TeJ_4 ствара трљањем елементарна у авану у њеном присуству. Занимљиво је упоредити ово понашање са селеном и сумпором чији јодиди уопште нису добијени. Тип Te_2X_4 код телура није уопште познат; једињења пак која одговарају типовима TeX_4 и TeX_6 , имају скоро карактер не халогенида киселина, већ соли. Вода их само делимично разлаже при чему се код типа TeX_4 упоредо с хидролизом опажа и распадање по схеми: $2\text{TeX}_4 = \text{TeX}_4 + \text{Te}$. Одређивање просторне структуре TeBr_4 , показало је, да је молекул облика троугла [$d(\text{TeBr}) = 2,51 \text{ \AA}$, $\alpha = 98^\circ$].

Нека од ових једињења се не разлажу не само на својим доста високим температурама топљења ($\text{TeCl}_4 - 224^\circ$, $\text{TeCl}_2 - 175^\circ$, $\text{TeBr}_4 - 380^\circ$, $\text{TeBr}_2 - 210^\circ$), него чак ни на температурама кључања ($\text{TeCl}_4 - 390^\circ$, $\text{TeCl}_2 - 322^\circ$, $\text{TeBr}_2 - 339^\circ$). За халогениде типа TeX_4 врло је карактеристично стварање производа адидије с одговарајућим халогеноводоничним киселинама и нарочито с неким њиховим солима. Најобичнији одговарају општој формули типа $\text{TeX}_4 \cdot 2\text{MX}$ где је M једновалентан метал.

19) При добијању SeO_2 сагоревањем елементарног селена добро је ваздух или кисеник претходно заситити оксидима азота (пропуштајући их кроз пушљиву HNO_3), пошто сагоревање у овом случају иде несравњено брже. Кристални диоксид селена при загревању сублимише (т. субл. 315°). Паре SeO_2 имају карактеристичан мирис („труле ротквице“) и обојене су жућкасто-зелено. Сув диоксид селена лако гради производе адидије (например, типа $\text{SeO}_2 \cdot 2\text{HCl}$).

20) TeO_2 се лакше добија оксидацијом телура хладном концентрованом HNO_3 , него сагоревањем. Отпаривањем или разблаживањем водом добијеног раствора телурдиоксида се таложи у виду безбојних кристала, који при загревању пожуте и сублимишу на око 450° .

21) Слободна селенаста киселина ($K_1 = 2 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 5 \cdot 10^{-9}$) може се добити растварањем спрашеног селена у разблаженој HNO_3 . При испаравању раствора она се издваја у виду безбојног кристалохидрата, који се на влажном ваздуху расплињује, а на сувом постепено ветри. Молекул H_2SeO_3 постојан је само испод $+70^\circ$, а изнад ове температуре распада се у SeO_2 и воду.

Оксидационе особине селенасте киселине нису нарочито јако изражене. Тако она оксидише SO_2 и J' , али није способна да оксидише Br' . Од соли H_2SeO_3 треба поменути тешко растворан селенит сребра — Ag_2SeO_3 .

22) Врло слабо изражене базне особине селенасте киселине долазе до изражаја у реакцији с безводном HClO_4 . Реакција под овим условима иде према једначини: $\text{SeO}(\text{OH})_2 + \text{HClO}_4 = [\text{Se}(\text{OH})_3]\text{ClO}_4$. Овај продукт, солима сличан, гради безбојне и врло хигроскопне кристале (т.т. 33°). Аналогне особине има такође сулфат селенила — $(\text{SeO})\text{SO}_4$, који може да се добије реакцијом између SeO_2 и SO_3 при загревању (у затопљеној цеви).

23) Телураста киселина ($K_3 = 2 \cdot 10^{-3}$, $K_4 = 1 \cdot 10^{-8}$) није до сада добијена у слободном стању, јер при њеном издвајању из раствора долази до делимичног издвајања воде и стварања водом сиромашнијег хидрата опште формуле $x\text{TeO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Овај хидрат потпуно губи преосталу воду већ при слабом загревању. Оксидационе особине телурасте киселине изражене су слабије него селенасте. Тако она оксидише SO_2 , али J' не.

24) Амфотерност телурасте киселине испољава се приликом растварања TeO_2 , у концентрованим јаким киселинама — при чему постају соли четворовалентног телура према схеми: $\text{TeO}_2 + 4\text{HJ} \rightleftharpoons \text{TeJ}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Поред халогенида у чврстом су стању били добивени такође и базни сулфати и нитрати четворовалентног телура.

25) Како за селенасту, тако нарочито и за телурасту киселину врло је карактеристично стварање соли типа $\text{M}_2\text{O} \cdot x\text{EO}_2$, при чему су, за селен познати продукти са $x = 2$ и 4 , а за телур — са $x = 4$ и 6 . Аналогна једињења сумпора јесу соли пиросумпорасте киселине, код којих је $x = 2$.

26) Од других једињења ових елемената у четворовалентном стању вредно је помешати оксихалогениде селена. Тионилхлориду аналоган SeOCl_2 постаје при загревању смеше SeCl_4 и SeO_2 ; то је бледо-жућкаста течност (т.т. 9° , т.к. 176°), која лако раствара сумпор, селен, телур, бром и јод. Смеша селенилхлорида са SO_2 може да раствара многе металне оксиде (Cr_2O_3 , Al_2O_3 итд.). SeOCl_2 се разлиже водом на HCl и селенасту киселину. Познат је такође безбојни SeOF_2 (т.т. 5° и т.к. 124°) и жути SeOBr_2 (т.т. 42° , т.к. 217° с разлагањем). За телур су слична једињења много мање карактеристична. Ипак реакцијом аморфнога телура с бромном водом може да се добије чврст под обичним условима жућкаст TeOBr_2 .

27) И за селену и за телурну киселину карактеристична је спорост испљавана њихових оксидационих особина (нарочито — у разблаженим растворима). У низу случајева оксидационо-редукциони процеси са њима практично не теку. Релативно брже од других редукционих средстава обема киселинама оксидишу се јони халогеноводоничних киселина (Cl^- , Br^- , I^-).

28) Слободна селенова киселина ($K_2 = 1 \cdot 10^{-2}$) најпростије се добија дејством бромне воде на суспензију Ag_2SeO_3 . Реакција тече према једначини: $\text{Ag}_2\text{SeO}_3 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{AgBr} \downarrow + \text{H}_2\text{SeO}_4$. Талог AgBr се оцеди, а вишак брома се удаљи кључањем течности. Упаривањем добијеног раствора у вакууму и кристализацијом остатка, селенова киселина може да се издвоји како у облику кристалохидрата $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (т.т. 26°), тако и у безводном стању (т.т. 58°). Познат је такође њен кристалохидрат састава $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (т.т. -52°).

Врела безводна H_2SeO_4 раствара не само сребро (као H_2SO_4) већ и злато. Платина се ипак не раствара у њој. Код загревања изнад 260° селенова киселина отпушта кисеоник и прелази у H_2SeO_3 . Слично сумпорној, она је изванредно хигроскопна и лако угљенише различите органске материје.

Соли селенове киселине лако се стварају при дејству хлора на алкалне растворе селенита или топљењем селенита с KNO_3 . Из реакционе смеше обично се издваја тешко растворни (око 80 mg/l при обичним условима) BaSeO_4 , чијом двогубом изменом са сулфатима других метала могу да се добију њихови селенати. Они су врло слични одговарајућим сулфатима, али се боље растварају у води и мање су постојани при загревању.

29) Оксихалогениди типа сулфурилхлорида за сада нису познати. Хлорселенова киселина — $\text{SeO}_2(\text{OH})\text{Cl}$ је безбојна течност (т.т. -46°) која се јако дими на ваздуху и постепено се разлаже већ на обичним температурама. Водом се одмах хидролизује до HCl и селенову киселину.

30) Слободна телурна киселина ($K_1 = 2 \cdot 10^{-8}$, $K_2 = 5 \cdot 10^{-11}$) може да се добије узајамним дејством аморфног телура са H_2O_2 . Она се издваја у облику безбојног кристалног хидрата састава $\text{H}_6\text{TeO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Као и код јодне киселине (VII § 4. доп 21.), водоници, који улазе у састав воде тога кристалохидрата, могу да се делимично или потпуно замене металом. На пример, познате су соли састава Ag_6TeO_6 и Hg_6TeO_6 , које одговарају шестобазној (тзв. *ортотелурној*) киселини — H_6TeO_6 . Мада загревањем ове изнад 160° може да се добије безбојни прах састава H_6TeO_6 , ипак тај облик киселине за телур није карактеристичан: сви телурати у чврстом стању садрже најмање два молекула кристалне воде, тј. изводе се уствари баш од ортотелурне киселине. На температурама нижим од 10° , она се издваја из раствора у облику кристалохидрата састава $\text{H}_6\text{TeO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Структура H_6TeO_6 одговара правилном октаедру с телуром у центру и хидроксилним групама на рогљевима.

Соли телурне киселине згодно се добијају топљењем телурита с KNO_3 (нормалне соли састава M_2TeO_6 на 450° оксидишу се већ ваздушним кисеоником). Најобичнији телурати су: доста слабо растворљиви $\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$ и лако растворљив $\text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

31) Дејством јаког водоникпероксида на $\text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$ може да се добије пертелур калијума — $\text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_7$. Ова со је дериват у слободном стању непознате *пертелурне* киселине (H_4TeO_7) и лако се раствара у води. По својој структури пертелурна киселина има ту сличност са моноперсумпорном (§ 1. доп. 70.), што је једна хидроксилна група замењена пероксидном групом OON .

32) Оксидацијом селена у пољу тамног електричног пражњења кисеоником под смањеним притиском постаје бела, изванредно хигроскопна материја, која има састав између SeO_2 и SeO_3 , и која даје с водом смешу селенасте и селенове киселине. Још се не зна, да ли је тај продукт смеша SeO_2 и SeO_3 , или је смеша једног од њих са било каквим интермедијарним оксидом селена. Највероватније да је то селенат селенила — $(\text{SeO})\text{SeO}_4$, аналогно његовом сулфату (доп. 22).

§ 5. Подгрупа хрома. По својем садржају у земљиној кори хром ($6 \cdot 10^{-3}\%$), молибден ($3 \cdot 10^{-4}\%$) и волфрам ($6 \cdot 10^{-4}\%$) спадају у довољно распрострањене елементе. Срећемо их искључиво у облику једињења.¹

Главна сировина за добијање хрома јесте природни хромит ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), чија се богата лежишта налазе на Уралу. Од молибденових руда најважнији је минерал молибденит (MoS_2), од руда волфрама — минерали волфрамит ($x\text{FeWO}_4 \cdot y\text{MnWO}_4$) и шелит (CaWO_4).

Да би се добио хром у слободном стању, најбоље је поћи од смеше његовог оксида (Cr_2O_3) с прахом металног алуминијума. Ова реакција започета загревањем иде даље са знатним ослобађањем топлоте:



Молибден и волфрам могу да се добију редукцијом њихових оксида на високим температурама помоћу угља или водоника.

У компактном стању елементи подгрупе хрома су сивкасто-бели, сјајни метали. Њихове најважније физичке константе изнете су у табlici:

Особине	Cr	Mo	W
Специфична тежина	7,2	10,3	19,3
Температура топљења ($^{\circ}\text{C}$)	1800	2625	3410
Температура кључања ($^{\circ}\text{C}$)	2500	4800	5930
Електропроводљивост ($\text{Hg} = 1$)	7	20	18

Хром је најтврђи од свих метала. Молибден и волфрам су знатно мекши. Врло чисти метали дају се механички добро обрадити, али већ трагови примеса чине их кртим. Према ваздуху и води Cr, Mo и W под обичним условима потпуно су постојани. Њихов највећи потрошач је металуршка индустрија, где се ови метали употребљавају при изради различитих специјалних врста челика.³⁻¹²

Када се у подгрупи хрома пође одозго на доле ($\text{Cr} \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{W}$) хемиска активност метала се смањује. Нарочито јасно се ово опажа у њиховом понашању према халогенима. Флуор са свим овим металима реагује већ на хладно. При довољном загревању хром се енергично једини такође и са другим халогенима. Молибден реагује при загревању с хлором и бромом, али не с јодом. Волфрам се непосредно не једини не само с јодом већ ни с бромом.

С кисеоником и низом других неметала (S, N, C, Si) хром и његове аналозије реагују само на довољно високим температурама. Заједничко за све елементе подгрупе јесте хемиска неактивност с водоником.

Хром се већ на обичној температури раствара у разблаженој HCl и H_2SO_4 . На молибден последња не дејствује, али га до кључања загрејана HCl и врела концентрована H_2SO_4 растварају. Волфрам је веома постојан према свим обичним киселинама и њиховим смешама (осим смеше HF и HNO_3). На температури црвеног усијања Cr, Mo и W реагују са воденом паром истискујући водоник.¹³

За елементе подгрупе хрома позната су једињења, која одговарају различитим степенима валентности од II до VI. Од свих њих нешто значајнију практичну примену имају за сада једињења шестовалентних елемената и тровалентног хрома, при чему су технички најважнији хромни препарати. Једињења нижих степена оксидације Mo и W још су сразмерно мало изучена.

За елементе подгрупе хрома најкарактеристичнија су она једињења, у којима су они шестовалентни. Од триоксида (EO_3) који одговарају тој валентности, при жарењу на ваздуху самих метала или њихових једињења стварају се само безбојни MoO_3 и светложути WO_3 . Тамно-црвени CrO_3

може да се добије само посредним путем (полазећи од сложенијих једињења). Сви су ови триоксиди под обичним условима чврсти.¹⁴

CrO_3 као типични анхидрид киселине, енергично привлачи влагу из ваздуха и лако се раствара у води градећи *хромну* киселину H_2CrO_4 . А н х и д р и д х р о м н е к и с е л и н е је отрован и врло јако је оксидационо средство. При загревању изнад тачке топљења (196°) разлаже се са оцепљењем кисеоника. Напротив, MoO_3 и WO_3 изнад 1000° испаравају без разлагања.

Растворљивост MoO_3 и WO_3 у води је врло мала, али се они лако растварају у алкалијама стварајући соли *молибденске* и *волфрамове* киселине. То су у слободном стању скоро нерастворни прахови бело (H_2MoO_4) или жуто (H_2WO_4) обојени. При загревању, обе киселине лако отпуштају воду и прелазе у одговарајуће триоксиде.¹⁵

У низу Cr—Mo—W јачина киселине H_2EO_4 брзо опада. Већина њихових соли тешко је растворна у води. Од соли с металима, које чешће срећемо добро се растварају: *хромати* — само Na^+ , K^+ , Mg^{++} и Ca^{++} , *молибдати* и *волфрамати* — само Na^+ и K^+ . Соли *хромне* киселине су по правилу обојене светло-жутом бојом јона CrO_4^{--} ; *молибденове* и *волфрамове* киселине у — безбојне.

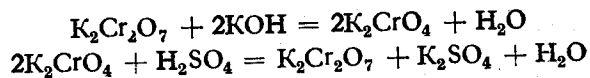
Осим киселине типа H_2EO_4 код хрома и његових аналогја постоје такође и такве, које одговарају општој формули $\text{H}_2\text{E}_2\text{O}_7$, а које су по својој структури аналогне пиросумпорној киселини. Најважнија од њих је *дихромна* киселина — $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Она је позната само у раствору, али њене соли (*дихромати*), а нарочито $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, најобичнији су хромови препарати и полазни производи за добијање свих осталих једињења овог елемента.

Растворљивост дихромата је уопште већа него одговарајућих хромата. Како у чврстом стању тако и у раствору већина дихромата, слично самом јону $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$, има црвено-наранџасту боју.¹⁶⁻²¹

Раствори дихромата показују киселу реакцију, што је условљено тиме што јон $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ реагује с водом по схеми:

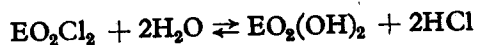


Као што се види из једначине, додатком киселине раствору (тј. H^+ — јона) равнотежа се мора померити улево, а додатком база (јона OH^-) — удесно. Захваљујући томе од дихромата се лако добијају хромати и обратно, на пример, по реакцијама:



Соли хромне киселине у киселој средини јесу јака оксидациона средства (Cr^{VI} се редукује до Cr^{III}). На пример, оне већ на хладно лако оксидишу H_2S , H_2SO_3 и HI , а при загревању — чак и HBr и HCl . Смеша подједнаких делова на хладно засићеног раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и концентроване H_2SO_4 („*хром сумпорна киселина*“) често се употребљава у лабораторијама за прање лабораториског посуђа.²²⁻²⁵

Дејством CrO_3 на гасовити хлороводоник постаје *хромилхлорид* (CrO_2Cl_2), црвено-мрка течност. Једињења која одговарају типу EO_2Cl_2 (под обичним условима чврста) позната су и са Mo и W . Са водом сва она реагују по реакцији:



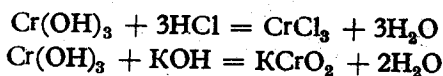
У случају хрома равнотежа је практично потпуно померена удесно, док су једињења Мо и W хидролизоване знатно слабије. Супротно својим аналогама, хромилхлорид је врло јако оксидационо средство.²⁶⁻³⁴

Као што је већ раније поменуто од једињења нижих валентности по-матраних елемената, стварни практични значај имају само једињења тровалентног хрома. Оксид хрома (Cr_2O_3) лако се ствара непосредним међусобним дејством елемената, јер при жарењу праха металног хрома на ваздуху он енергично сагорева према једначини:

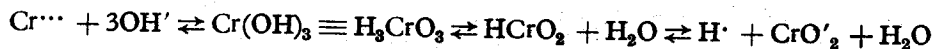


Оксид хрома је тешкотопљива, тамно-зелена материја, која је нерастворна не само у води већ ни у киселинама. Због своје интензивне боје и велике постојаности према различитим атмосферским утицајима, он је изванредан материјал за справљање уљаних боја („хромово зелено“). Како Cr_2O_3 тако и одговарајуће његове соли обично се добијају, полазећи не од метала, већ од једињења шестовалентног хрома.^{35,36}

Од хромисоли (с катјоном Cr^{3+}) у пракси се најчешће сусрећемо с хромовом стипсом, тамно-љубичастим кристалним једињењем састава $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Дејством NH_4OH на његов раствор може се добити сиво-плави, у води тешко растворни хидроксид хрома $[\text{Cr}(\text{OH})_3]$. Овај има врло јасно изражен амфотерни карактер. С киселинама даје хромисоли, а при дејству јаких алкалија — соли хроматне киселине $[\text{HCrO}_2$ тј. $\text{Cr}(\text{OH})_3 - \text{H}_2\text{O}]$ с анјоном CrO_2^- , назване хромитима. На пример:



На тај начин за растворени део хромидроксида постоје истовремено ове равнотеже:



Додавањем киселина (H^+) ове равнотеже се померају улево, додатком база (OH^-) — удесно. Сама по себи електролитичка дисоцијација $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и у једном и у другом правцу није велика, пошто су и базе, а нарочито киселе особине хромидроксида доста слабо изражене. У вези с тим соли тровалентног хрома подлежу у растворима знатној хидролизацији, а растворни хромити у присуству вишка алкалија практично се потпуно хидролизују.

Док се у киселој средини једињења шестовалентног хрома лако редукују до под тим условима најпостојанијих соли Cr^{3+} , у базној средини је обратно: хромити се врло лако оксидишу до хромата слободним халогенима, водоникпероксидом итд. Ипак под дејством кисеоника из ваздуха оксидација се не дешава.³⁷⁻⁴⁷

Упоређујући особине сумпора и елемената обеју одговарајућих подгрупа опажа се потпуна сагласност експерименталних резултата са захтевима теорије о електронским аналогама: у једињењима више валентности аналогна сумпора с елементима подгрупе хрома јаче је изражена него са селеном и телуријем; напротив код једињења ниже валентности постоји потпуна аналогна у низу S—Se—Te, док хром и други чланови његове подгрупе губе сваку сличност са сумпором.

Доиста, киселине H_2EO_4 познате су за све елементе о којима смо сад говорили, док је већ тип — $\text{H}_2\text{E}_2\text{O}_7$ — познат само код сумпора и чланова подгрупе хрома. Једињења типа EO_3Cl_2 карактеристична за сумпор и чланове

подгрупе хрома, не постоје код селена и телура. Исто тако није познат SeO_3 , аналоган сумпорттриоксиду, међутим, одговарајући оксиди хрома и елементарна која за њим долазе, добро су проучени.

С друге стране за S, Se и Te тако карактеристична једињења с водоником H_2 не постоје у подгрупи хрома. Исто тако су међу собом слични оксиди EO_2 код S; Se и Te као и киселине које од њих постају H_2EO_3 док су код елементарна подгрупе хрома одговарајући оксиди доста инертни и имају скоро базни карактер.

Допуна

1. Хром је био откривен 1797 год., Мо — 1778 год., W — 1781 год.

2. При добијању елементарна подгрупе хрома, први је задатак издвојити њихове оксиде. Да би се ово постигло служи се обично овим процесима. Хромит се стапа са содом у присуству кисеоника и издвојени из растопине Na_2CrO_4 се затим редукује угљем до Cr_2O_3 .

Na_2WO_4 , који се добија из FeWO_4 путем сличног топљења са содом, разлаже се соном киселином, после чега се издвојена H_2WO_4 загрева све док не пређе у WO_3 . Молибденит се преводи у MoO_3 пржењем на ваздуху.

3) Као у случају пиролизита из руда Cr, Mo и W обично се не издвајају чисти метали већ њихове високопроцентне легуре са гвожђем. Као полазним материјалом за добијање ферохрома (30—60% Cr) служи непосредно хромит. Молибденит који се претходно преведе у MoO_3 служи затим за добијање феромолибдена (50—75%). За добијање фероволфрама (50—80% W) могу служити волфрамити сиромашни у мангану.

4) Уносећи у састав челика Cr, Mo и W изванредно се повећава његова тврдоћа. Овакви се челици примењују углавном за израду пушчаних или топовских цеви, оклопних плоча, опруга и неких машинских делова. Они су обично врло постојани такође према разним хемиским утицајима и скоро не рђају. Већ мале примесе молибдена (до 0,25%) јако побољшавају механичке особине ливеног гвожђа.

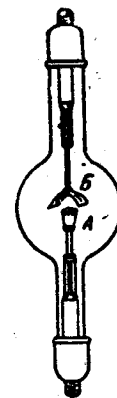
5. Челик који садржи 15—18% W, 2,5% Si и 0,6 — 0,8% C може се загревати до 1200° , а да не изгуби од тврдоће. Ако садржи више од 10% Cr, челик скоро ни мало не рђа. Стога од њега праве, например, подморнице. Легура са 35% Fe, 60% Cr и 5% Mo одликује се отпорношћу према киселинама. Још више је то изражено код легура Mo са W, које могу у много случајева да замене Pt. Легура W с Al („партинијум“) употребљава се при изради аутомобилских и авионских мотора.

6) Поред тога што се додаје специјалним врстама челика, хром се употребљава за покривање металних предмета, чија површина мора имати велики отпор на абације (калбри и т.сл.). Овакво хромовање врши се обично електричним путем, при чему дебелина нанесених превлака хрома не прелази 0,005 мм. Метални молибден примењује се углавном у индустрији за електро-вакууме. При изради електричних сијалица од њега обично се израђују *везе за ужарене нити*.

7) Пошто се волфрам од свих метала најтеже топи и најтеже испарава, он је врло подесан за израду нити за електричне сијалице, загревних спирала за електричне пећи, исправљача наизменичне струје (тзв. кенотрона) и антикатада јаких рендгенских цеви. Волфрам има огроман значај такође и за израду изузетно тврђих легура, које се употребљавају за врхове ножева, бургија итд.

8) Електричне лампе данас су главно средство вештачког осветљења. За повећање коефицијента њиховог корисног дејства температура усијања нити треба да буде што је могуће већа (пошто је одавање светлости усијаног тела пропорционално четвртој степену његове апсолутне температуре). Код савремених електричних лампи усијана нит има температуру од око 2.600° , што је могуће само захваљујући изузетно тешкој топљивости и испарљивости волфрама. Светска производња електричних лампи рачуна се на милијарде комада.

9) Рад кенотронског исправљача (сл. 163) који налази широку примену у пракси, заснива се на особини веома угрејаних метала, да испуштају електроне. Кенотрон је добро евакуисан стаклени балон, који садржи две електроде: једну у облику спирале од волфрама (А) другу у облику плочнице (Б). Ако се такав апарат с ужареном (помоћу засебног извора струје) спиралом укључи у коло наизменичне струје, онда, ако је спирала негативна, електрони



Сл. 163. Схе-ма кенотрона

се прелазе на другу электроду, при чему се у колу појављује струја. Напротив, ано је спирала позитивна, спољње коло остаје отворено. Тако се за цело време смисао тока струје не мења, тј. од наизменичне струје постаје једносмислена (или тачније, пулзирајућа једносмислена струја). Главно преимућство кенотрона према осталим исправљачима струје је у томе што се помоћу њега могу усмеравати струје врло високог напона.

10) Супертверде легуре („победит“ и сл.) садрже обично 80—85% W, 7—13% Co и 5—7% C. Оне се добијају методом тзв. металургије прахова. Суштина ове методе заснива се на жарењу до спечења пресоване смеше спрашених полазних материја (каткада се оне механички обрађују у усјајаном стању).

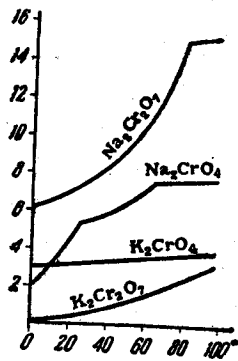
11) Годишња светска производња (без СССР-а) хромових руда износи око 1 млн. *т.* Молибден и волфрам се добијају већ знатно мање — на пример по 30 хиљ. *т.*

12) Присуство трагова молибдена у земљишту изгледа да је неопходно за нормални развој организама растиња. Нарочито се ово односи на породицу легуминоза. У вези с тим утврђено је да сувишна количина молибдена у храни рогате стоке изазива стомачна оболења.

13) У напонском реду хром се налази између Zn и Fe, међутим, унет у хладну HCl, метал се неће одмах растворити. Ово је условљено врло танким (па зато и неприметним), али врло чврстим слојем хемиски слабо активног оксида (Cr_2O_3), који се налази на површини и који спречава да киселина дејствује на метал. Овај оксид се раствара у HCl при загревању, а може се уклонити и простим струјањем површине потопљене у течност. На ваздуху се ипак поново успоставља његова *пасивност*. На тај начин, хром се на ваздуху у с т в а р и оксидише; п р а к т и ч н о је пак ова оксидација неприметна, пошто слој оксида чува метал од даљег распадања. Са стварањем сличне заштитне pokožице у вези је пасивност хрома према азотној киселини (и другим оксидационим средствима).

14) Топлота стварања из елемената расте у низу CrO_3 (148 ккал) — MoO_3 (180 ккал) — WO_3 (200 ккал). При загревању молибдентриоксида (т.т. 795° , т.к. 1155°) он пожути. Триоксид волфрама при загревању сублимише (т.субл. 1357°), те се његова температура топљења (1473°) може одредити само под притиском.

15) Растворљивост MoO_3 и WO_3 у води износи 0,4 одн. 0,02 *г/л*. Волфрамова киселина је позната у два облика — бели и жути. Први се таложи међусобним дејством раствора соли волфрамове киселине и разблажеће јаке киселине на хладно, друга — с јачим концентрованим киселинама при загревању. Мање постојани бели облик постепено прелази у жути. Први од њих је изгледа колоидни раствор променљивог састава ($\text{WO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$), други — одређено хемиско једињење ($\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).



Сл. 164. Растворљивост хромата и бихромата (мол на литар H_2O)

16) За добијање дихромата натријума природни хромит се у мешци са содом и кречњаком подвргава јаком оксидационом жарењу. При том се ствара Na_2CrO_4 , који се извлачи водом и преводи у дихромат пошто се закисели раствором сумпорне киселине. Дихромат калијума добија се обично двогубом изменом $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с KCl или K_2SO_4 .

17) Жарење безводног $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (т.т. 320° изнад 400° праћено је термичким разлагањем по једначини: $4\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 4\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}_2$. Калијумдихромат (т.т. 398°) разлаже се аналогно, но само на вишим температурама. Хромати натријума и калијума топе се на 790° одн. 968° тј. знатно више од дихромата. Растворљивост ових и других соли показана је на сл. 164.

18) Ако падну на кожу или слузокожу хромати и дихромати изазивају надражај, а некад и стварање чирева. Гранично допуштени њихов садржај у ваздуху индустријских просторија износи 0,0001 *мг/л*.

19) Хромна киселина ($K_1 = 2 \cdot 10^{-1}$ и $K_2 = 3 \cdot 10^{-7}$) знатно је слабија од дихромне ($K_2 = 2 \cdot 10^{-2}$). Ова је најпростији претставник тзв. *изополикиселина* опште формуле $x \text{H}_2\text{O} \cdot y \text{EO}_3$ (где је $y > x$) које су познате у виду њихових соли. Поред дихромата ($x = 1, y = 2$) добијени су трихромати ($x = 1, y = 3$) и тетрахромати ($x = 1, y = 4$). Стварање сличних и сложенијих и з о п о л и с о л и нарочито је карактеристично за молибден и волфрам.

20) Гранични тип изополикиселина ($y = \infty$) је одговарајући слободан анкидрид. Од једињења која овде спадају, MoO_3 и WO_3 стварају се непосредно при жарењу метала на ваздуху. Игличasti кристали CrO_3 се издвајају при стајању смеше десетпроцентног раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с концентрованом H_2SO_4 (4 : 1 по запремини). Хлађењем засићеног воденог раствора CrO_3 могу се добити ружичасто црвени кристали хромне киселине.

21) Као продукте делимичне редукције изополисоли волфрама треба сматрати тзв. волфрамове бронзе. Оне имају променљиви састав, приближно изражен оп-

штом формулом $M_2O \cdot W_2O_5 \cdot xWO_3$ (где x обично има вредност од 2 до 6). То су материје које дивно кристалишу, имају јак метални сјај и металну електропроводљивост. Зависно од услова редукције боја може бити различита (жута, плава, црвена итд) при чему је она обично веома лепа. Стога због велике постојаности волфрамових бронза у односу на спољне утицаје оне се могу искористити у индустрији висококвалитетних типографских боја.

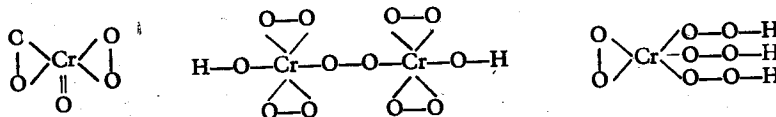
22) Од појединих случајева велике оксидационе активности шестовалентног хрома треба поменути дејство дихромата на јаку сону киселину према једначини: $K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 2KCl + 2CrCl_3 + 3Cl_2 + 7H_2O$.

Ова реакција је зато интересантна што иде само при загревању, и zgodna је за добијање хлора у мањим количинама, јер прекидањем загревања престаје и развијање гаса.

Дејством врло јаких редукционих средстава једињења $CrVI$ могу да се редукују у неутралној и чак у слабо алкалној средини. Тако, на пример, иде при загревању за аналитичку хемију важна реакција са амонијум-сулфидом: $2K_2CrO_4 + 3(NH_4)_2S + 8H_2O = 2Cr(OH)_3 + 3S + 4KOH + 6NH_4OH$.

23) Супротно хрому, шестовалентни Мо и W и у киселој средини могу бити редуктовани само јаким редукционим средствима. На пример, при дејству водоника у насценом стању процес иде с поступним стварањем карактеристично обојених једињења нижих степена оксидације.

24) За све елементе подгрупе хрома карактеристично је стварање *пероксидних* једињења дејством H_2O_2 . Код самога хрома поред плавог пероксида CrO_5 познате су такође и соли перкиселина састава $HCrO_5$ (или $H_2Cr_2O_{12}$) и H_3CrO_8 . Резултати проучавања хемиских и магнетних особина ових једињења (али без одређивања њихових молекулских тежина) говоре у прилог ових структурних формула:



На тај начин валентност хрома у обе перкиселине различита је. Соли прве од ових киселина обично су обојене плаво — соли друге — црвене. Зависно од услова постају једне или друге. Тако, пажљивим додавањем 30%-ног H_2O_2 на 0° расхлађеном раствору $K_2Cr_2O_7$ могу се добити плавољубичасти кристали састава $KCrO_5 \cdot H_2O$, који се споро разлажу већ на обичној температури. Мркоцрвени кристали састава K_2CrO_8 могу се добити дејством 30%-ог H_2O_2 на раствор K_2CrO_4 који садржи велики вишак КОН. Под обичним условима доста су постојани и брзо се (експлозивно) разлажу тек изнад 170° . У воденом раствору сва су пероксидна једињења хрома непостојана, и брзо се разлажу издвајајући кисеоник и стварајући јоне CrO_4^{2-} (у алкалној средини) или Cr^{3+} (у киселој). Нешто постојанији је пероксид хрома у старском раствору. Реакција његовог стварања искоришћује се за доказивање хрома.

25) Пероксидна једињења молибдена и волфрама одговарају претежно типу M_2EO_x , где x може да се мења од 5 до 8. Сви се они изводе од шестовалентних елемената и садрже у киселинском радикалу од 1—4 пероксидне групе $-O-O-$, које замењују поједине атоме кисеоника. На пример, црвени Na_2MoO_8 може се добити дејством 30%-ног H_2O_2 на zasiћен раствор Na_2MoO_4 на 0° . Ово једињење при загревању јако експлодује, на собној пак температури полако отпушта кисеоник, прелазећи у жут Na_2MoO_4 . Овај се разлаже с експлозијом тек када се загрева до 200° . У воденом раствору сва се пероксидна једињења молибдена и волфрама брже или спорије разлажу издвајајући кисеоник.

26) Осим производа замене оба хидроксила хлором у хромој киселини — хромилхлорида — позната је (у облику соли) аналогна хлорсулфонској киселини једнобазна *хлорхромна* киселина састава $CrO_2(OH)Cl$. Њене соли стварају се дејством малих количина концентроване HCl на хромате. У јакој киселој средини они могу да се прекристалишу, а при другим условима разлажу се водом, на пример, по реакцији: $KCrO_2Cl + H_2O = KCl + H_2CrO_4$. Једињења која су аналогна хлорхроматима позната су и са другим халогенима.

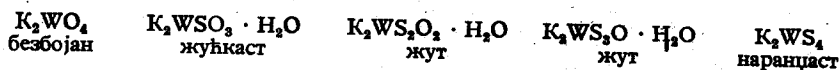
27) Од једињења других халогена која су слична хромилхлориду (т.т. -97° , т.к. 117°) са хромом су познати CrO_2F_2 и CrO_2Br_2 . Хромилфлуорид може да се добије дејством флуора на CrO_2Cl_2 на 200° . То је мрки гас, који при хлађењу прелази у испарљиве мрко-црвене кристале. Он спонтано прелази у прљаво-белу полимерну модификацију, која се топи тек на око 200° . Хромилбромид ствара се дејством вишка течног бромоводоника на CrO_2Cl_2 . Његово издвајање у чистом стању до сада није успело.

Молибден и волфрам граде с флуором и хлором и делимично с бромом једињења састава не само EO_2X_2 но и EOX_4 . Као пример могу да послуже жут и лако испарљив WO_2Cl_2 који се топи на 266° и црвен WOC_l_4 (т.т. 209° , т.к. 232°). С одговарајућим халогенидима неких једновалентних метала они лако стварају двојна једињења углавном типа $\text{EO}_2\text{X}_2 \cdot 2\text{MX}$ и $\text{EOX}_4 \cdot \text{MX}$. Дејством SO_2 који је растворен у сулфурилхлориду на CrO_2Cl_2 , MoO_2Cl_2 или WCl_2 добивени су са сва три елемента подгрупе хрома оксисулфати опште формуле $\text{EO}(\text{SO}_2)_2$. Ова се једињења одмах разлажу водом.

28) Производи, настали потпуном заменом кисеоника у триоксидима EO_3 халогенима, познати су само са Mo и W . Флуориди ових елемената постају непосредним дејством флуора и супротно SF_6 , оне су веома реакционе материје. MoF_6 (т.т. 18° , т.к. 35°) и WF_6 (т.т. 2° , т.к. 18°) су безбојне, лако топљиве и веома испарљиве материје. На пример, без обзира на огромну молекулску тежину WF_6 (скоро 300) је под обичним условима гасовит. Интересантно је да су његови раствори у многим органским једињењима интензивно обојени. Посматрани флуориди се лако разлажу водом и граде оксифлуориде EOF_4 и EO_2F_2 .

29) Једињења с другим халогенима типа EX_3 позната су само са волфрамом. Тамнољубичаст WCl_6 (т.т. 284° , т.к. 337°) постаје непосредно из самих елемената при загревању и има структуру правилнога октаедра с волфрамом у центру [$d(\text{WCl}) = 2,24 \text{ \AA}$]. Он се лако раствара у алкохолу и етру; на хладно је практично нерастворљив у води, али га ова при загревању лако разлаже, при чему постају WOC_l_4 , WO_2Cl_2 . Сличне особине има плавоцрн WBr_6 .

30) Сулфиди који одговарају оксидима EO_3 , познати су само са молибденом и волфрамом. Пропуштањем сумпорводоника кроз растворе молибдата и волфрамата сумпор постепено замењује кисеоник градећи једињења по реду, на пример:



Тиосоли који одговарају свим овим типовима лако се растварају у води. Зато се не образује никакав талог при пропуштању H_2S . Али ако се раствор јако закисели, поменута се једињења распадају по схеми на пример: $\text{K}_2\text{ES}_4 + 2\text{HCl} = \text{ES}_3 + \text{H}_2\text{S} + 2\text{KCl}$. У води практично нерастворни MoS_3 и WS_3 издвајају се при том као тамно-мрки талози. Оба сулфида се лако оксидишу загревањем на ваздуху, при жарењу, пак, у отсуству кисеоника, отпуштају сумпор и прелазе у сулфиде ES_2 .

31) Проучена једињења петовалентних елемената размотрене подгрупе сразмерно нису многобројна. Волфраментахлорид може се добити поновном дестилацијом WCl_5 у струји водоника, молибденентахлорид — загревањем праха молибдена у струји хлора. И WCl_5 (т.т. 248° , т.к. 276°) и MoCl_5 (т.т. 194° , т.к. 268°) су зеленкасто-црне кристалне материје. Густина њихових пара одговара формули ECl_5 . За волфрам је познат такође мрко-љубичасти WBr_5 (т.т. 276° , т.к. 333°). Занимљиво је да MoCl_5 практички не проводи електричну струју не само у чврстом него и у растопљеном стању. Структура његовог молекула одговара троугластој бипирамиди са атомом молибдена у центру [$d(\text{MoCl}) = 2,27 \text{ \AA}$].

Водом се WCl_5 и MoCl_5 разлажу по схеми: $\text{ECl}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{EOCl}_3 + 2\text{HCl}$. Нарочито бурно тече реакција у случају MoCl_5 . При истовременом присуству хлорида неких једновалентних метала у раствору из њих могу да се издвоје зелене двојне соли, на пример, $\text{WOC}_l_2 \cdot 2\text{KCl}$ и $\text{MoOC}_l_2 \cdot 2\text{KCl}$. Производи $\text{EOX}_3 \cdot 2\text{MX}$ који одговарају томе типу познати су такође са MoOF_3 , MoOBr_3 и CrOC_l_2 који нису добијени у слободном стању.

Дејством амонијака на растворе једињења петовалентног молибдена ствара се сиво-мрк талог $\text{MoO}(\text{OH})_3$. Ако се он загрева у струји угљендиоксида може да се добије љубичасто-црн Mo_2O_5 . Познат је такође Mo_2S_5 , док присуство аналогних једињења за волфрам није установљено. Делимична оксидација виших оксида Mo и W води стварању плавих продуката променљивог просечног састава између EO_3 и E_2O_5 . Могуће је да је Cr_2O_5 главни интермедијарни продукт при термичком распадању CrO_3 . Постоје такође знаци о постојању веома непостојаног CrF_5 .

32) Од производа четворовалентних елемената за сам хром познат је хидрат диоксида. Он се ствара реакцијом између H_2CrO_4 и $\text{Cr}(\text{OH})_3$; то је у води тешко растворан мрк прах. Могуће је да у стварности ово једињење треба сматрати као $(\text{CrO})_2 \cdot \text{CrO}_4 \cdot aq$. Безводни диоксид хрома може да се добије, изгледа, загревањем $\text{Cr}(\text{OH})_3$ на ваздуху (не изнад 400°).

Диоксиди хромових аналога — мрко-љубичасти MoO_2 и мрк WO_2 — стварају се као интермедијарни производи при узајамном дејству одговарајућих метала и кисеоника и могу да се добију такође опрезном редукцијом њихових виших оксида (EO_3) водоником. Они су

нерастворни у води, имају слабо базни карактер и при загревању на ваздуху лако прелазе у одговарајуће триоксиде. MoO_3 , који се тешко раствара у киселинама, доста добро проводи електричну струју.

33) Од аналогних по саставу сивих сулфида MoS_2 среће се у природи и важна је молибденова руда. Волфрамдисулфид (WS_2) може да се добије непосредним дејством елемената при загревању. Оба сулфида су у води нерастворна и према њој потпуно постojана. При жарењу на ваздуху они лако сагоревају и дају одговарајуће триоксиде. Молибдендисулфид се примењује каткад као мазиво за фриксионе машинске делове, који раде под повећаним притиском.

34) Од соли које одговарају диоксидима EO_2 са хромом добивен је само CrF_4 , који се ствара дејством флуора на $400\text{--}500^\circ$ на Cr или CrF_3 . Ова материја је приметно испарљива већ на 150° , расплињује се на влажном ваздуху и нагриза стакло. Познато је такође одговарајуће двојно једињење састава $\text{CrF}_4 \cdot 2\text{KF}$. Узајамним дејством CrCl_3 и хлора на 700° долази до стварања CrCl_4 , који је постојан само у гасовитој фази.

За Mo и W проучени су углавном хлориди. Као резултат реакције између MoO_3 и хлора ствара се при загревању мрк MoCl_4 који лако сублимише у облику жутих пара, на-против, сиво-мрк WCl_4 није испарљив. Његови кристали могу се добити јаким загревањем пара WCl_4 у струји водоника. Они су веома хигроскопни и водом се разлажу. Аналогна својства има црн WJ_4 , док црвенкасто-мрк WF_4 према води је знатно постојанији. Реакцијом између WO_3 и HF на 500° може да се добије сив и хемиски веома инертан оксифлуорид WOF_2 .

35) У лабораторији оксид хрома (т.т. 2275° под притиском) згодно се добија разлагањем амонијумдихромата. Реакција почиње загревањем но даље тече сама по једначини: $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 123 \text{ ккал}$. Амонијумдихромат може да се замени фином смешом обичнијих соли — $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и NH_4Cl .

36) Ако је неки оксид метала нерастворан у киселинама он се обично преводи у растворна једињења топлеењем с каквим средством које је погодно за ту сврху. Једно од таквих је калијум пиросулфат, који се распада на високим температурама с издвајањем SO_2 , који дејствује на оксид метала, градећи с њим одговарајући сулфат, на пример, по реакцији: $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{K}_2\text{SO}_4$. Оксид хрома може да се преведе у растворно једињење такође топлеењем са Na_2CO_3 и NaNO_3 , при чему се добије натријум-хромат.

37) Од хромита, скоро искључиво се срећемо са у води нерастворним једињењем гвожђа, као што је природни хромит $[\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2]$. Хромити соли примењују се углавном као мочила при бојењу тканина и за хромно штављење коже. Већина њих је добро растворна у води. С хемиске стране ове су соли занимљиве, што се боја њихових раствора мења у зависности од услова (температуре раствора, његове концентрације, киселости итд.) од зеленог до љубичастог. На пример, на хладно обично се јавља плаво љубичаста боја, а при загревању — зелена. Таква промена боје зависи од различите хидратације јона Cr^{3+} . У кристалном стању већина соли Cr^{3+} има љубичасту боју, али су неке познате у обе модификације. Таложње $\text{Cr}(\text{OH})_3$ из његовог раствора под дејством база почиње код око $\text{pH} = 5,3$.

38) Хромити који се стварају при растварању $\text{Cr}(\text{OH})_3$ у јаким базама изводе се не само од HCrO_4^- ($K = 9 \cdot 10^{-17}$) већ и од водом богатих облика хидроксида хрома. Неке соли овога типа, на пример зелени $\text{Na}_2\text{CrO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, биле су издвојене. У раствору оне могу да постоје само у присуству великог вишка базе (јаче од 10 п), а чиста вода лако их разлаже с издвајањем талога $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Хромити који се добијају сувим путем (топлеењем Cr_2O_3 с оксидима метала) изводе се од HCrO_4^- и познате су углавном за двовалентне метале. Ова једињења су у води нерастворна.

39) Безводни хром хлорид (CrCl_3) ствара се непосредном реакцијом између елемената при загревању. То је црвено-љубичаста кристална материја, која лако сублимише у струји хлора. У води CrCl_3 (т.т. 1.150°) сам по себи је практично нерастворан. Ипак у присуству трагова CrCl_3 , или било које друге редукционе материје раствара се веома брзо и са знатним издвајањем топлоте. Управљањем добишеног раствора може да се издвоји у води лако растворан тамно-зелени кристални хидрат састава $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Познат је такође и љубичасти кристалохидрат истог састава. Од оба облика тамно-зелени је хидролизован знатно јаче од љубичастог. Са хлоридима неких других метала CrCl_3 може да створи кристалне двојне соли, на пример, ружичасто-црвен $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{KCl}$. По особинама зелен CrF_3 (т. субл. 1.200°) веома је близак CrCl_3 као и црн CrBr_3 , док CrI_3 није добијен у слободном стању (мада је љубичасти кристалохидрат $\text{CrI}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ познат).

40) Нитрат хрома $[\text{Cr}(\text{NO}_2)_3]$ постаје при растварању $\text{Cr}(\text{OH})_3$ у азотној киселини. Његов раствор има у одбијеној светлости плаво-љубичасту а у пролазној светлости — црвену боју. При загревању он позелени, али при хлађењу првобитна боја доста

се брзо враћа. $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ кристалише с различитим бројем молекула воде зависно од услова издвајања.

41) Слично хлориду безводни сулфат хрома $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3]$ раствара се у води само при истовременом присуству трагова било каквог јаког редукујућег средства. Из раствора се обично издваја у облику љубичастог кристалохидрата $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Познати су такође сиромашнији водом зелени кристалохидрати, на пример, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При заједничкој кристализацији сулфата хрома са сулфатима неких једновалентних катјона (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+) издвајају се тамно-љубичасти кристали хромових стипса који одговарају саставу: $\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Од њих калијумова стипса која се добро раствара у води (20—25% под обичним условима) налази широку примену у кожарству и делом у текстилној индустрији. Поред стипсе позната су зелена кристална једињења $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ са сумпорном киселином састава $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ и $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$, а такође и неке соли које се од њих и добијају. Добивена су и нека аналогна једињења селенове киселице.

42) Сулфид хрома (Cr_2S_3) не постају у воденим растворима, но могу да се добију сувим путем, на пример, пропуштањем сумпорводоника преко усјаног хлорида хрома. То је црна кристална материја, практично нерастворна у води, која је лагано разлаже.

43) Веома карактеристично за сва једињења Cr^{3+} је стварање двојних соли са амонијаком, а као пример може да послужи љубичаст $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. Ова једињења су у чврстом стању доста постојана, а водом се делимично разлажу с издвајањем талога $\text{Cr}(\text{OH})_3$ по једначини, на пример: $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + 2\text{NH}_4\text{OH} + 3\text{NH}_4\text{Cl}$. Напротив, ако је у раствору присутан вишак амонијака и амонијум-хлорида равнотежа се помера улево тј. на страну растварања $\text{Cr}(\text{OH})_3$, при чему постаје $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. На исти начин тече реакција са амонијаком и другим солима тровалентног хрома.

44) Супротно хрому за Мо и W шовалентно стање није карактеристично и само мали број таквих једињења је познат. Црн Mo_2O_3 може да се добије опрезном редукијом MoO_3 водоником, а као челик сиви Mo_2S_3 — јаким жарењем (у електричној пећи) MoS_2 без приступа ваздуха. При загревању MoCl_5 до 250° у струји водоника ствара се MoCl_3 ; то је тамно-црвена кристална материја, нерастворна не само у води већ ни у соној киселини. Аналоган по саставу црн бромид може да се добије директном синтезом из елемената, а флуорид међусобним дејством MoBr_3 и HF на 600° . Хлорид тровалентног волфрама у слободном стању није издвојен и познат је само у облику зеленкасто-жутих двојних соли типа $2\text{WCl}_3 \cdot 3\text{MCl}$ на пример, $2\text{WCl}_3 \cdot 3\text{KCl}$. Одговарајуће двојне соли биле су добијене са MoCl_3 , MoBr_3 и MoF_3 . Као пример могу да послуже црвени $\text{MoCl}_3 \cdot 3\text{KCl}$ и љубичаст $\text{MoF}_3 \cdot \text{KF} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

45) Хромохлорид (CrCl_2) који одговара двовалентном хрому ствара се дејством соне киселине на метал у атмосфери водоника. Може такође да се добије жарењем металног хрома у струји гасовите HCl или редукијом CrCl_3 водоником на температурама од око 600° . Безводни CrCl_2 је безбојна кристална материја (т.т. 824°), врло хигроскопна и раствара се у води бојећи раствор голубије плавом бојом. Из овог хромохлорид може да се издвоји у облику плавог кристалохидрата $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, који изнад 38° прелази у изомеран зелен облик, а на 51° прелази у голубије-плав трихидрат.

Јон Cr^{2+} је тако јако редукиционо средство, да може да истисне водоник по реакцији: $2\text{Cr}^{2+} + 2\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2 \uparrow$. Ваздушни кисеоник га лако оксидише. Због тога се раствор CrCl_2 у соној киселини каткад примењује у лабораторији за апсорпцију кисеоника.

46) Стварање црвеног хром-оксида (CrO) врши се при лаганој оксидацији на ваздуху хрома, који је растворен у живи. Одговарајући његов хидрат $[\text{Cr}(\text{OH})_2]$ издваја се у облику жутог талога који се лако оксидише, дејством базе на раствор CrCl_2 . Хромохидроксид има базни карактер, па с киселинама ствара одговарајуће соли Cr^{2+} . Од њих је најпостојанији тешкорастворан хром-ацетат $[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ који се издваја у виду црвеног талога дејством CH_3COONa на јак раствор CrCl_2 . Са амонијумсулфидом он даје црн талог хромосулфида — CrS . Од плавог $\text{CrSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ изводи се такође плава двојна со $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CrSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Сувим путем (жарењем метала у атмосфери халогеноводоника) добивени су зелен CrF_2 (т.т. 1.100°), жућкасти CrBr_2 (т.т. 842°) и црвен CrI_2 (т.т. 795°). Различито од тешко растворног флуорида друге две соли се лако растварају у води.

47) Од једињења двовалентних Мо и W позната су само халогена једињења. Жут MoCl_2 може да се добије загревањем молибдена у пари фозгена. Он је практично нерастворан у води, али се раствара у алкохолу и етру, при чему се молекулска тежина у тим растворима показала тросструком, тј. одговара формули Mo_3Cl_6 . Ако се делује на њ алкалијама ствара се база састава $[\text{Mo}_3\text{Cl}_6](\text{OH})_2$, од које су добијене соли неких киселина. С друге стране са Mo_3Cl_6 позната су адичиона једињења типа $\text{Mo}_3\text{Cl}_6 \cdot 2\text{KCl}$. Наранцаст бромид двовалентног молибдена по својим особинама аналоган је хлориду. Ово се односи вероватно и на мрк јодид.

По подацима рендгенске анализе кристала комплексним једињењима двовалентног молибдена одговара састав Mo_8X_{12} са структуром $[\text{Mo}_8\text{X}_8]\text{X}_4$. У катјон $[\text{Mo}_8\text{X}_8]^{4+}$ атоми халогена су распоређени по угловима коцке, а атоми молибдена — око средина њених страна.

Сив, на ваздуху непостојан WCl_6 може да се добије загревањем WCl_6 у струји сувог угљендиоксида. То је јако редукционо средство и при дејству с водом енергично из ње издваја гасовити водоник. Иста својства су карактеристична и за WBr_6 , док је мрк WJ_6 у хладној води практично нерастворан, а у врелој се разлаже. Код халогенида WX_6 позната су комплексна једињења која су аналогна раније размотреним једињењима молибдена, али су знатно мање постојана.

IX. ПЕТА ГРУПА ПЕРИОДНОГ СИСТЕМА

	7 N	5 14,008 2
	15 P	5 30,975 8 2
2 11 8 2	23 V	5 50,95
	33 As	5 74,91 18 8 2
1 12 18 8 2	41 Nb	5 92,91
	51 Sb	5 121,76 18 8 2
2 11 32 18 8 2	73 Ta	5 180,88
	83 Bi	5 209,00 18 32 18 8 2

С обзиром на електронске структуре неутралних атома ова група се може поделити на две подгрупе. Једна од њих обухвата азот, фосфор и његове аналогije, друга — ванадијум и његове аналогije.

Пошто атоми N—Bi већ имају у спољњем слоју по пет електрона, то треба очекивати да ће код њих постојати тенденција, да се овај слој допуни до октета. Међутим, она мора бити слабије изражена, него код одговарајућих елемената шесте (O—Po) и седме групе, (F—At), којима до осмоелектронске конфигурације треба само још два или један електрон. У вези с тим треба очекивати да неметалне особине, например, фосфора буду изражене слабије него код сумпора и хлора. С друге стране отпуштање електрона од стране неутралних атома мора бити лакше у V групи, а постојаност кисеоничних једињења већа, него код одговарајућих елемената VI и VII групе.

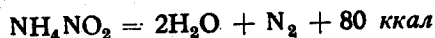
Слично елементима подгрупе хрома за ванадијум и његове аналогije карактеристично је присуство не више од два електрона у спољњем слоју, што чини да не постоји тенденција за даље присаједињавање електрона. У вези с тим, треба очекивати, да ванадијум и његове аналогije у једињењима више валентности имају знатне сличности с фосфором.

§ 1. Азот. На азот као засебну материју први пут је било указано 1772 год. Назив овог елемента у преводу с грчког значи „онај који не подржава живот“.

Укупна количина азота у земљиној кори цени се на око 0,03%. Његов највећи део налази се у атмосфери (око $4 \cdot 10^{15}$ *тн*), чију главну масу (75,5% по тежини) сачињава управо слободни азот (N_2). У облику компликованих органских једињења он је саставни део свих живих организама. Изумирањем ових или распадањем њихових остатака постају про-

стија једињења азота, која се под повољним условима (углавном — у отсуству влаге) могу да нагомилају на месту свога постанка. На тај начин су изгледа, постала (од морског биља) природна лежишта NaNO_3 у Чилеу, која имају велики индустриски значај као један од извора добијања везаног азота (тј. азота у једињењу).

Пошто се слободан азот налази у ваздуху, то се његово добијање своди на одвајање од кисеоника и других састојака атмосфере. Технички се ово остварује постепеним испаравањем („фракционом дестилацијом“) течног ваздуха у специјалним апаратима. При томе се истовремено добијају и кисеоник и инертни гасови. У лабораторијама азот може да се добије најпростије по реакцији



која лако иде простим загревањем концентрованог раствора амонијумнитрита.¹

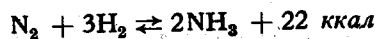
Под обичним условима азот је гас без боје и мириса. Он је безбојан такође и у чврстом и у течном стању. Тачка топљења азота лежи на -210° , тачка кључања на -196° . Његова растворљивост у води врло је мала, свега око 2% по запремини. Молекул гасовитог азота је двоатоман и приметно се не распада на поједине атоме чак ни на врло високим температурама.²

Слободни азот је хемиски врло инертна материја. Под обичним условима он не реагује ни са неметалима ни са металима (изузев Li). Повншавањем температуре повећава се и његова хемиска активност, углавном у односу на метале; с неким од њих он се при загревању непосредно једини градећи одговарајуће нитриде (на пример, Mg_3N_2).

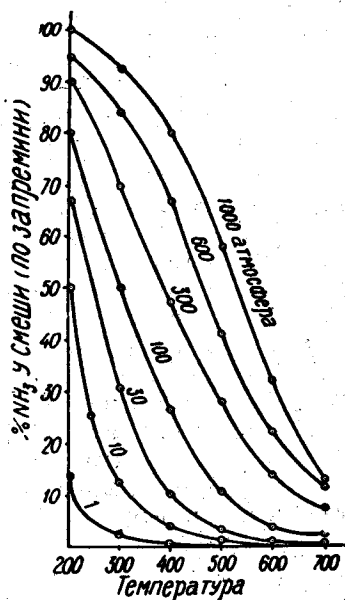
Практична примена слободног азота као таквог доста је ограничена. Као најважнија је употреба за пуњење електричних сијалица. Једињења азота имају огроман значај у биологији и много се примењују у најразноврснијим гранама индустрије. Највише се троше као минерална ђубрива и при изради експлозива.

Главни полазни производ за индустриско добијање азотних једињења јесте слободни азот ваздуха. Његово превођење у везано стање остварује се углавном методом *синтезе амонијака* из елемената, која је технички разрађена 1913 год.

Примењујући на реверсивну реакцију



принцип померања равнотеже види се, да су најпогоднији услови за добијање амонијака, што је могуће нижа температура и што је могуће већи притисак. На сл. 165 дате су криве, које карактеришу положај равнотеже датог система под разним условима. Као што се из цртежа види, најповољнији односи се успостављају тек при сразмерно ниским температурама и високим притисцима. Ипак је чак и на 700° брзина реакције толико мала (па се према томе и равнотежа успоставља врло споро), да не

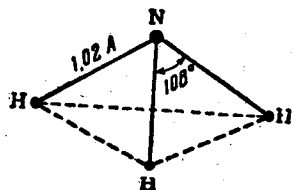


Сл. 165. Равнотежа код синтезе амонијака из елемената

може бити ни речи о неком практичном искоришћавању. Напротив, на вишим температурама, на којима се равнотежно стање брзо успоставља, количина амонијака у систему сасвим је незнатна. На тај начин техничко извођење посматраног процеса изгледало би да је немогуће, пошто загревање, убрзавајући успостављање равнотеже, истовремено помера њен положај на неповољну страну.

Постоји, ипак, средство које убрзава успостављање равнотежног стања, а да истовремено не помера равнотежу. Тако помоћно средство је у многим случајевима примена погодног катализатора. Нађено је да се у присуству осмијума (Os) или рутенијума (Ru), равнотежа доста брзо постиже већ на око 400° . На томе принципу је и решен прблем синтезе амонијака.

Осим ретких и скувих Os и Ru пронађен је читав низ других катализатора за дату реакцију. Као добро средство показало се, на пример, метално гвожђе (с примесама Al_2O_3 и K_2O). За четврт века од 1913 до 1948 године, годишња светска производња везаног азота по овој методи порасла је од 7 до 1.700 хиљ. *тл*. Данас синтеза амонијака је главни индустријски начин добијања везаног азота.³⁻⁸



Сл. 166. Структура молекула амонијака

Молекул NH_3 има облик троугласте пирамиде с атомом азота на врху (сл. 166). Пошто су електрони везе $N-H$ довољно јако померени од водоника ка азоту ($P_{HN} = 0,28$), молекул амонијака окарактерисан је знатном поларношћу (дужина дипола $0,31 \text{ \AA}$).

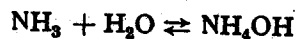
Амонијак је безбојан гас карактеристично оштрог мириса. Охлађен до -33° он прелази у течност, а затим на -78° очвршћава, градећи безбојну кристалну масу.⁹⁻¹³

Растворљивост амонијака у води је већа од свих других гасова: једна запремина воде апсорбује на 0° око 1.200, а на 20° око 700 запремина NH_3 . Трговачки концентровани раствор има обично спец. теж. 0,91 и садржи 25% NH_3 по тежини.¹⁴

Под обичним условима амонијак је потпуно постојан. За његову хемиску карактеристику главан значај имају реакције три типа: адиција, супституција водоника и оксидација.

Најкарактеристичније реакције за амонијак јесу реакције адиције. На пример, дејством амонијака на многе соли лако постају кристални амонијакити састава $CaCl_2 \cdot 8NH_3$, $AgCl \cdot 3NH_3$, $CuSO_4 \cdot 4NH_3$ и сл. по начину стварања и постојаности врло слични кристалохидратима.

Растварањем амонијака у води долази до хемиске реакције између обе материје, при чему постаје амонијум хидроксид:



У овом једињењу радикал амонијума (NH_4) игра улогу типичног једновалентног метала. Зато електролитичка дисоцијација NH_4OH иде према базном типу:

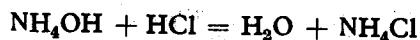


С друге стране NH_4OH може да се распадне на NH_3 и H_2O , пошто је реакција његовог стварања из ових једињења реверсивна. Спајајући обе помешуте једначине, добијамо општу претставу о равнотежама, које постоје у воденом раствору амонијака:



Због ових равнотежа, водени раствор амонијака (често у лабораториској пракси називан просто амонијаком) има оштар мирис на амонијак. Због тога што у раствору има сразмерно само мало хидроксилних јона, NH_4OH сматра се као слаба база.¹⁵

Додавањем киселина поменуте равнотеже померају се јако удесно (услед везивања јонана OH^-) и постају амонијумове соли, на пример, према једначини:



Ове соли стварају се и при непосредном сједињавању амонијака с киселинама, што је обично праћено с издвајањем велике количине топлоте. На пример, при узајамном дејству гасова NH_3 и HCl имамо:



Занимљиво је да при потпуном отсуству воде (дакле ни у виду трагова) ова реакција не иде.

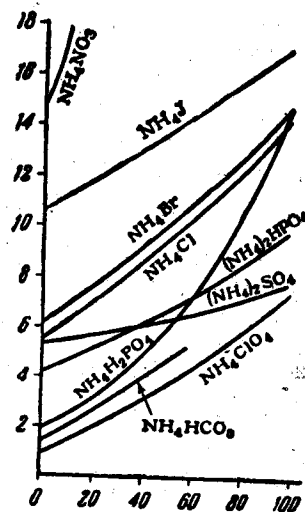
Као и сам јон амонијума (NH_4^+), тако и већина његових соли је безбојна. Скоро се све оне лако растварају у води (сл. 167) и у растворима су јако дисосоване.¹⁶

Загревањем се амонијумове соли сразмерно лако разлажу. Под утицајем јаких база постају соли одговарајућих метала и издваја се амонијак, на пример, по реакцији:



Овим се може послужити за лабораториско добијање амонијака, а такође и за доказивање NH_4^+ јона у раствору; овоме се додају алкалије, затим се доказује издвојени амонијак по мирису или дејством на влажну лакмусову хартију.¹⁷⁻¹⁹

Амонијумова једињења имају велики практични значај. Њихов хидроксид (NH_4OH) је једна од важнијих хемских реактива, чији се разблажени раствори употребљавају такође и у медицини и домаћинству при прању рубља и чистићењу тканина. Амонијумхлорид („нишадор“) на високим температурама реагује с оксидима метала, откривајући чисту металну површину. На томе се заснива његова употреба при заваривању метала. У електротехници се NH_4Cl употребљава за израду „сувих“ галванских елемената. Амонијумнитрат (NH_4NO_3) је основа за азотна ђубрива и служи такође за израду неких експлозива. Амонијумсулфат [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$] у великим количинама се употребљава у пољопривреди као азотно ђубриво. Кисели амонијумкарбонат (NH_4HCO_3) употребљава се при печењу пецива (углавном у посластичарству). Ова примена заснована је на томе, што се при загревању он лако разлаже по схеми: $\text{NH}_4\text{HCO}_3 = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ те настали гасови дају тесту потребну шупљикавост. Амонијумсулфид [$(\text{NH}_4)_2\text{S}$] је један од главних реактива у аналитичкој хемији. Једињења амонијума играју велику улогу у неким процесима хемиске индустрије и много се употребљавају у лабораториској пракси.²⁰⁻²⁴

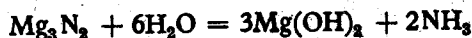


Сл. 167. Растворљивост амонијумових соли (мол на литар H_2O)

Реакције супституције водоника мање су карактеристичне за амонијак од раније размотрених реакција адиције. Ипак на високим температурама амонијак може да замени свој водоник металом, на пример, по реакцији:



Жарењем метала у струји амонијака најчешће се добијају *нитриди*. То су чврсте материје, већим делом врло постојане при загревању. Нитриди активних метала се теже или лакше разлажу водом издвајајући амонијак, на пример, по схеми:

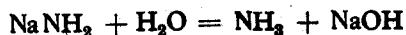


Нитриди слабо активних метала према води по правилу су веома постојани.²⁵

Ако се у молекулу амонијака металом замене само два водоника постају *имиди* а при замени само једног — *амиди*. Први садрже у свом саставу дво-валентни радикал NH (и м и н о — групу), други — једновалентни радикал — NH₂ (а м и н о - групу). На пример, пропуштањем сувог NH₃ преко загрејаног до 350° металног натријума ствара се према реакцији

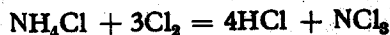


безбојан кристалан а м и д н а т р и ј у м а. Он се водом одмах разлаже по једначини:

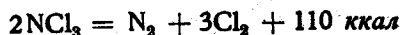


Амид натријума налази примену код органских синтеза.²⁶

Поред једињења с металима познати су такође и производи у којима је водоник амонијака замењен х а л о г е н о м. Као пример може да послужи *азой-трихлорид* (NCl₃), који постаје у виду жутих уљастих капљица, кад се хлором дејствује на јак раствор амонијумхлорида:

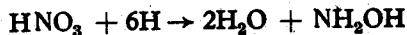


У додиру с многим органским материјама, загревањем изнад 90° или од удара, азоттрихлорид се уз силну експлозију разлаже по реакцији



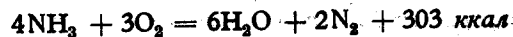
Из једначине се види да је разлагање NCl₃ на елементе праћено веома великим издвајањем топлоте.²⁷⁻³¹

Производ замене једног од водоника амонијака х и д р о к с и л н о м г р у п о м је *хидроксиламин* (NH₂OH). Он се ствара при електролизи азотне киселине се живином или оловном катодом као резултат редукције HNO₃ по схеми:

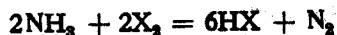


Хидроксиламин је безбојна кристална маса. Он се искоришћава у хемиској пракси као јако редукционо средство (оксидише се до N₂ или N₂O).³²⁻³⁶

Слично реакцијама супституције водоника, за амонијак су и реакције о к с и д а ц и је сразмерно мало карактеристичне. На ваздуху он не гори, али запаљен у атмосфери кисеоника, сагорева жутиим пламеном по реакцији:



Хлор и бром енергично реагују с амонијаком по схеми:



Они оксидишу амонијак и у раствору ослобађајући азот. У односу на већину других оксидационих средстава NH_3 је под обичним условима постојан.³⁷

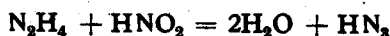
Од продуката делимичне оксидације амонијака практично је најважнији хидразин (N_2H_4), који постаје дејством амонијака на натријум-хипохлорит:



Као што се из једначине види, под дејством оксидационих средстава сваки молекул амонијака губи у датом случају само један атом водоника, при чему се заостали радикали NH_2 једине међу собом. Структурна формула хидразина биће, преме томе, $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$.

Хидразин је безбојна течност која се дими на ваздуху и меша се с водом у свим односима. Налази примену као јако редукционо средство (оксидише се до N_2).³³⁻³⁹

Дејством хидразина на азотасту киселину по схеми



ствара се *азотоводонична киселина* ($\text{H}-\text{N}=\text{N}\equiv\text{N}$), безбојна испарљива течност оштрог мириса.

По јачини азотоводонична киселина је блиска сирћетној, а по растворљивости соли (а з и д а) слична је соној киселини. Слично самој HN_3 неки азиди врло јако експлодују при загревању или удару. На овоме почива практична примена азида олова $[\text{Pb}(\text{N}_3)_2]$ као детонатора, тј. материје, чија експлозија изазива тренутно разлагање других експлозива.⁴⁰⁻⁴²

Допуне

1) Пошто је разлагање NH_4NO_3 јако егзотермно, загревање је неопходно само у почетку реакције. Даље је, обратно, потребно да се хлади реакциони суд, да би се избегао претерано буран ток процеса. Место амонијум нитрита, може да се употреби смеша NaNO_2 и NH_4Cl , пошто се узajамним дејством по реакцији $\text{NaNO}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{NH}_4\text{NO}_2$ делимично ствара NH_4NO_2 , при чему се, услед његовог разлагања (које се лакше дешава у киселој средини), равнотежа цело време помера удесно. Практично је zgodније полако пуштати у капима засићен раствор NaNO_2 у загрејан засићен раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Гас, који се издваја, ослобађа се од трагова NH_3 , NO и O_2 sukcesivним пропуштањем кроз растворе H_2SO_4 и FeSO_4 а затим изнад ужареног бакра, после чега се подвргава сушењу (в. IV § 1. доп. 4).

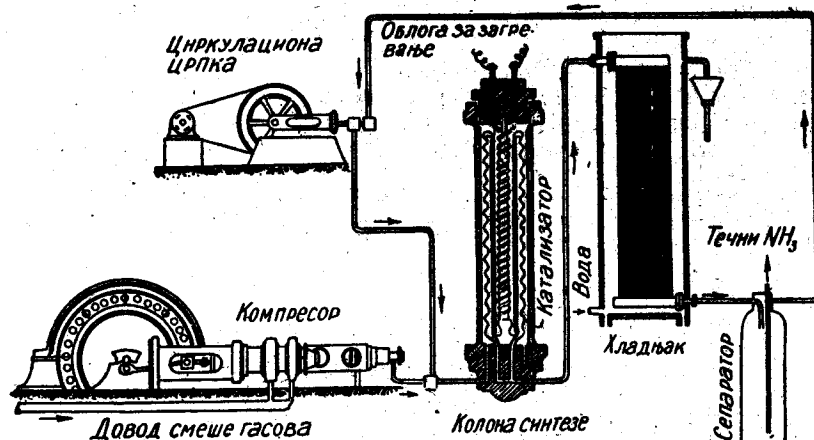
Азот може да се добије такође загревањем смеше грубо иситњених $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (2 теж. д.) и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (1 теж. д.). Ова смеша се разлаже аналогно амонијумдихромату (VIII § 5 доп. 35), али реакција иде само уз загревање. Најчистији азот се добија термичким разлагањем на 300° пажљиво осушеног натријумазида (по схеми $2\text{NaN}_3 = 2\text{Na} + 3\text{N}_2$).

2) Растојање између језгра у молекулу N_2 износи 1,09 Å. Енергија његове дисоцијације — 170 ккал/мол (а по другим подацима чак 225 ккал/мол) — врло је велика, чиме је углавном и условљена хемиска инертност слободног азота. У атомном стању он се делимично ствара када на њ дејствује тихо електрично пражњење, тј. када се бомбардују молекули N_2 електронима. Атомски азот је несравњено активнији од молекулског: већ на обичној температури он се непосредно једини са S, P, As а такође и са Hg и низом других метала. Чврст азот постоји у два алотропска облика, између којих тачка прелаза лежи на -238° .

3) Схема индустриског постројења за синтезу амонијака показана је на слици 168. Процес се води на температурама $400-500^\circ$ (са катализатором) и притиском $100-1000$ атм. При томе се равнотежа успоставља прилично брзо. После издвајања амонијака из гасовите смеше ова се поново уводи у циклус.

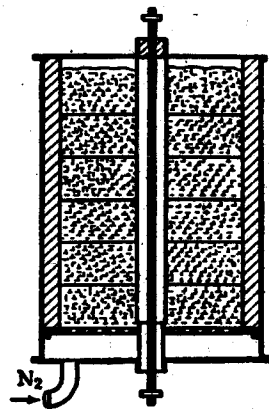
4) Катализатор за синтезу амонијака справља се обично загревањем интимне смеше Fe и Fe_3O_4 (која садржи мале примесе Al_2O_3 и KOH) у атмосфери састава $3\text{H}_2 + \text{N}_2$. Пошто H_2S , CO и CO_2 , водена пара и кисеоник брзо „трују“ катализатор смеша азота и водоника мора да се брижљиво ослободи од њих.

У даљем развоју индустрије синтетичког амонијака може се очекивати, да ће под притисцима од 2000 *атм* и више синтеза амонијака из смеше азота и водоника ићи добро и без специјалног катализатора. Практично на 850° и 4.500 *атм*, притиска принос у NH_3 износи 97%. Нарочито је важна чињеница, да присуство различитих примеса у полазним гасовима, не утиче на ток процеса на врло високим притисцима.



Сл. 168. Схема индустријске инсталације за синтезу амонијака

5) Поред директне синтезе амонијака из елемената индустријски значај за везивање азота из ваздуха има *цијанамидна метода* разрађена 1901 год. Она се заснива на томе, да на високим температурама калцијумкарбид (који се добија жарењем смеше кречњака, и угља у електричној пећи) реагује са слободним азотом по једначини $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 = \text{CaCN}_2 + \text{C} + 70 \text{ ккал}$. Калцијумцијанамида ($\text{Ca} = \text{N}-\text{C} \equiv \text{N}$) добивен на тај начин је сив (од примесе угљеника) прах. Дејством прегрејане (тј. загрејане изнад 100°) водене паре он се разлаже с издвајањем амонијака: $\text{CaCN}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3 + 2\text{NH}_3 + 21 \text{ ккал}$.



Сл. 169. Схема цијанамидне пећи

6) Пећ за добијање калцијумцијанамида схематски је приказана на сл. 169. Она се састоји из цилиндра од материјала постојаног према ватри, кроз чију осу пролази цев, у којој се налази загревно тело. Пошто се пећ напуни испитљеним CaC_2 , она се херметички затвори и у њу се уводи азот. Пошто је постанак цијанамида праћен издвајањем велике количине топлоте, довољно је полазну смешу загрејати до 800°, а даље већ реакција иде сама.

7) Разлагање калцијумцијанамида водом тече споро већ и на обичним температурама. Стога се он може искористити као азотно ђубриво и непосредно (али треба да се унесе у земљу много раније пре сетве). Присуство калцијума чини га нарочито погодним за подзолне земље.

8) У лабораторији се NH_3 згодно добија дејством чврстог NH_4Cl на засићени раствор KOH . Гас који се издваја суши се пропуштањем кроз суд са чврстим KOH или са свеже ижареним калцијумоксидом (CaO). За сушење у даном случају не може да се примени H_2SO_4 и CaCl_2 , јер амонијак њима ствара једињења.

9) Као и вода, течан амонијак је јако асоован, углавном, на рачун образовања водоничних веза. Ипак су оне у даном случају сразмерно слабе (енергија везе је реда 1 *ккал/мол*). Вискозитет течног амонијака скоро је седам пута мањи од вискозитета воде. Његова диелектрична константа такође је знатно мања него код воде ($\epsilon = 27$ на -60° и $\epsilon = 17$ на $+25^\circ$). Течан амонијак практично не проводи електричну струју, пошто је његова електростатичка дисоцијација по схеми $\text{NH}_3 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$ сасвим мала: јонски производ износи $[\text{NH}_4^+][\text{NH}_2^-] = 2 \cdot 10^{-23}$.

10) Течан амонијак је врло добар растварач за врло велики број органских једињења, а такође и за многа неорганска. На пример, у течном амонијаку се доста добро раствара водоник. Од соли, лакше од других растварају се једињења амонијака и алкалних метала, при чему у низу $\text{Cl}-\text{Br}-\text{I}$ растворљивост расте. На пример, на 0° у 100 г засићених раствора налази се: $11,4 \text{ г}$ NaCl , $30,0 \text{ г}$ NaBr и $56,9 \text{ г}$ NaI . Сличан ток промене растворљивости, као код халогенских соли, карактеристичан је и за друге катјоне. Добро се растварају у течном амонијаку такође и многи нитрати. Напротив сулфати и карбонати у њему су практично нерастворни.

Користећи се различитом растворљивости соли у течном NH_3 и води, могуће је каткад да се деси, да обично посматране реакције двогубе измене, пођу супротним правцем. На пример, равнотежа по схеми $2\text{AgNO}_3 + \text{BaBr}_2 \rightleftharpoons 2\text{AgBr} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ у воденој средини се практично помера удесно (због нерастворљивости AgBr), а у амонијачној средини — улево (због нерастворљивости BaBr_2).

Карактеристична особина амонијака као растварача који јонизује, јесте његов оштро изражен утицај на изједначавање појаве дисоцијације разних електролита. На пример, — KBr и HCN који се у воденој средини не могу никако упоредити један с другим у течном амонијаку су окарактерисани практично једнаком константом дисоцијације ($K = 2 \cdot 10^{-3}$). Хлориди су обично дисосовани нешто слабије, а јодиди нешто јаче од одговарајућих бромиди.

11) Особина течног амонијака је његова способност да раствара најактивније металне, при чему их јонизује. На пример, разблажени раствор металног натријума проводи електричну струју слично као и раствори обичних електролита и садржи изгледа јоне Na^+ (солватизоване амонијаком) и $(\text{NH}_3)_x^-$. При вишим концентрацијама Na , овај интензивно плави раствор добија метални сјај и почиње да испољава металну електропроводљивост, тј. поред електрона присаједињених молекулима NH_3 садржи, изгледа и слободне електроне. Занимљиво је да растворљивост металног натријума у течном амонијаку скоро не зависи од температуре. При стајању такви раствори се постепено обезбојавају због реакције која полако тече по схеми: $2\text{Na} + 2\text{NH}_3 = 2\text{NaNH}_2 + \text{H}_2$.

Тенденција метала раствореног у NH_3 да отпусти валентне електроне омогућава нарочите врсте реакције истискивања. На пример, користећи се растворљивошћу KCl у течном амонијаку и нерастворљивошћу CaCl_2 може се остварити истискивање калијума калцијумом према схеми: $2\text{KCl} + \text{Ca} \rightarrow \text{CaCl}_2 \downarrow + 2\text{K}$.

12) С јаком асоцијацијом течног амонијака стоји у вези и његова велика топлота испаравања ($5,6 \text{ ккал/мол}$), која знатно премашује одговарајуће топлоте већине других кондензованих гасова. Пошто критична температура NH_3 лежи високо ($+133^\circ$) и пошто се при његовом испаравању одузима много топлоте средини, која га окружује, течни амонијак је врло добро и практично најчешће примењено радно средство у машинама за хлађење.

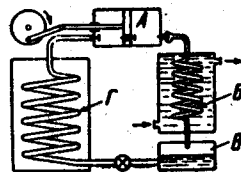
Схема машине за хлађење дата је на сл. 170. При кретању клипа A удесно NH_3 који се од сабијања загрејао, улази у змијасту цев B , хлађену спољом водом. Охлађени амонијак под притиском који у систему влада ($7-8 \text{ ат}$) прелази у течно стање и отиче у резервоар V . Из овога течан амонијак прелази у змијасту цев Γ , где испарава због вакуума који настаје у том делу система услед кретања клипа A . Топлоту, која је неопходна за испаравање, узима из простора, који окружује змијасту цев Γ , због чега се он хлади. Због sukcesивног понављања целог циклуса процеса непрекидно се хлади простор Γ .

13) Гасовит амонијак већ при концентрацији од $0,5\%$ у ваздуху врло јако надражује слузокожу. При јаком тровању, очна ткива и путеви за дисање у јаком степену се општећују, појављује се сићња и запаљење плућа. Као средство за прву помоћ служи свеж ваздух, обилно испирање очију водом и удисање водене паре. Хронична тровања амонијаком изазивају поремећај органа за варење, катаре у душнику и ослабење слуха. Гранична допуштена концентрација NH_3 у ваздуху индустријских просторија износи $0,02 \text{ мг/л}$.

14) Растварање амонијака у води праћено је издвајањем топлоте (око 8 ккал/мол). Утицај температуре на растворљивост приказан је доњим подацима, из којих се види број тежинских делова амонијака који апсорбује један тежински део воде (под притиском амонијака, који је једнак атмосферском).

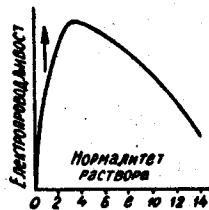
Температура ($^\circ\text{C}$) ..	-30	0	10	30	50	80	100
Растворљивост	2,78	0,87	0,63	0,40	0,23	0,15	0,07

Максималну електро спроводљивост, као што се види из сл. 171 има при обичним условима приближно 3 л раствор амонијака. Његова је растворљивост у органским растварачима знатно мања него у води.



Сл. 170. Схема машине за хлађење

15) Мада је у слободном стању амонијумхидроксид под обичним условима једињење потпуно непостојано, ипак у воденим растворима амонијака он несумњиво постоји. Као што смо поменули у главном тексту, једна запремина воде апсорбује приближно 700 запремина амонијака. Ако би то било само просто његово физичко растварање (аналогно кондензовању гасовитог система), то би притисак његових пара изнад раствора морао бити несразмерно већи од овог, који је у стварност. Од два основна фактора, који могу да услове толко оштро снижење притиска раствора амонијака први — јонизација по схеми $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ — због њене мале вредности не може да игра одлучујућу улогу. Самим тим ова улога се мора приписати другом могућем фактору — хидратацији молекула NH_3 која је омогућена стварањем водоничних веза (IV § 4 доп. 5) но два типа



Сл. 171. Електропроводљивост раствора амонијака



Пошто је водоник молекула воде позитивно поларизован, а сродство азота према протону (V § 5, доп. 3) је веће него кисеоника, реакција по првом типу далеко је вероватнија него по другом. А такво узајамно дејство управо и води стварању молекула амонијумхидроксида (за који не постоји никаква основа да се сматра чисто јонским једињењем). Недавно је биле експериментално показано да се више од 90% раствора амонијака налази у облику NH_4OH .

Узимајући у обзир да у раствору истовремено са NH_4OH постоје и молекули NH_3 (како хидратисани по другом типу тако и „просто растворени“), једначина за константу дисоцијације амонијумхидроксида може да се напише у следећем тачнијем облику:

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_3]} = 2 \cdot 10^{-6}$$

Али нема никаквих основа да се она напише баш у таквом облику у даном случају, јер у сличном положају налази се и низ других електролитичких система (на пример, $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$). Са променом температуре константа дисоцијације NH_4OH мења се на следећи начин

Температура (°C)	0	10	15	20	25	30	40	50
K · 10 ⁶	1,37	1,57	1,65	1,71	1,77	1,82	1,86	1,89

16) Киселој дисоцијацији самог јона амонијума по схеми $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$ одговарају вредности константе: $8 \cdot 10^{-11}$ на 0°, $6 \cdot 10^{-10}$ на 25° и $3 \cdot 10^{-9}$ на 50°. На тај начин ова дисоцијација је врло мала и не може да се никако упореди са дисоцијацијом амонијумових соли по обичном типу.

17) Карактер разлагања амонијумових соли при загревању одређен је особинама насталих анјона киселине. Ако је овај оксидационо средство настаје оксидација амонијака до слободног азота а каткад шта више до његовог оксида, на пример, по реакцијама: $\text{NH}_4\text{NO}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ и $\text{NH}_4\text{NO}_3 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$.

Ако киселина није оксидационо средство, онда је карактер реакције одређен њеном испарљивошћу на температури разлагања. Из соли неиспарљивих киселина (на пример, H_3PO_4) издваја се само амонијак, ако је пак киселина испарљива (на пример, HCl), то се њене паре по оклађењу поново једине с NH_3 , градећи првобитну со. Резултат оваквог распадања и накнадног обратног сједињавања своди се практично на то да дотична со (на пример, NH_4Cl) сублимише.

18) У случају једнакости структурног типа амонијумове соли су утолико јостојаније према загревању, уколико су јаче киселине од којих су те соли постале (ако киселина није у исто време и оксидационо средство). Тако термичка постојаност се смањује у низу: $\text{HJ} - \text{HBr} - \text{HCl} - \text{HF} - \text{HCN} - \text{HON}$.

Отуда следује, да једињења амонијака с водом могу бити у слободном стању колико толико постојана само на ниским температурама. Под тим условима доиста стварају се два кристалохидрата — $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, који по свом саставу одговарају а м о н и ј у м о к с и д у $[(\text{NH}_4)_2\text{O}]$ и његовом хидрату (NH_4OH). Прво од ових једињења топи се на -78° с разлагањем, друго на -77° .

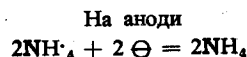
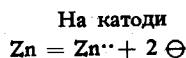
19) Покушаји, да се издвоји радикал амонијума (NH_2) у слободном стању, нису крунисани успехом, иако се он под обичним условима у моменту свога постанка одмах ра-

спада на амонијак и водоник по схеми: $2\text{NH}_4 \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{H}_2$. Ипак на врло ниским температурама, захваљујући јаком успорењу реакције распадања, може, изгледа, овај радикал да постоји. Ако се дејствује NH_4J на плави раствор металног натријума у течном амонијаку, то овај постаје безбојан услед реакције по схеми: $\text{Na} + \text{NH}_4\text{J} = \text{NaJ} + \text{NH}_4$. Пошто се издвајање водоника при томе не опажа, а настала безбојна течност лако везује јод (претпостављајући схему: $2\text{NH}_4 + \text{J}_2 = 2\text{NH}_4\text{J}$) врло је вероватно да она садржи слободан NH_4 . Приметно разлагање овога уз издвајање водоника почиње тек на температурама изнад -40° . Веза између молекула NH_3 и атома водоника могућа је изгледа, само на рачун међумолекулских сила.

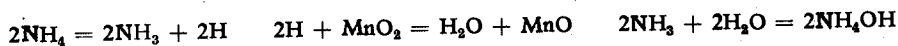
20) Трговачки амонијак садржи обично око 10% NH_3 . Он се примењује и у медицини. На пример, удисањем његових пара или уношењем у организам (3—10 капи на кашичицу воде) чини да се човек отрезни. Мазањем коже амонијаком слаби се дејство уједа различитих инсеката. Добре резултате за вађење мрља дају у многим случајевима следећи састави (по запремини): а) 4 д. амонијака, 5 д. етра и 7 д. алкохола; б) 10 д. амонијака, 7 д. алкохола, 3 д. хлороформа и 80 д. бензина.

21) Реакција NH_4Cl с оксидима метала при загревању може да тече по двама схемама: $4\text{MeO} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = 4\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{MeCl}_2 + 3\text{Me}$ и $\text{MeO} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{MeCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. У првом случају главни процес јесте редукција оксида амонијаком. Такав ток реакције карактеристичан је за оксиде сразмерно слабо активних метала (на пример, Cu). У другом случају реакција се састоји у постајању испарљивог хлорида тј. то је проста реакција двогубе измене.

22) Конструкција „сувог“ галванског елемента схематски је претстављена на слици 172. Као катода служи спољашњи цинкани омотач елемента (А), као анода — угљена шипка (Б), око које се налази смешта ситно спрашеног графита и MnO_2 , умотана у тканину (В). Простор између катоде и аноде испуњен је влажном пастом од брашна и NH_4Cl (Г). Да би се онемогућило испаравање воде, суд се при врху залива слојем воска или смоле (Д). Рад елемента врши се према следећим реакцијама:



и затим секундарне реакције:



Суви елементи налазе доста значајну практичну примену.

23) Експлозивно разлагање NH_4NO_3 тече углавном по једначини $2\text{NH}_4\text{NO}_3 = 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}_2 + \text{O}_2 + 57 \text{ ккал}$. При пуњењу артиљерских зрна и фугасних авионских бомби амонијум нитрат се обично употребљава у смешама са тротилом и тсл.

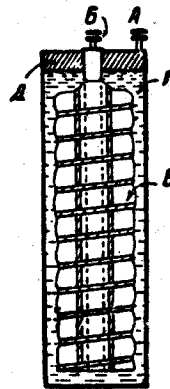
А м о н а л који се широко примењује у пракси за експлозивне радове јесте интимна смеша амонијумнитрата (72%), алуминиума у праху (25%) и угља (3%). Ова смеша експлодује само од детонације.

24) Као извор за индустриско добијање $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ могу да служе гасови кокских пећи напоредо са различитим другим материјама које увек садрже амонијака. Просечно из сваке тоне каменог угља која се преради на кокс, добија се 12 кг амонијумсулфата. На тај начин у свету добија се сваке године око 500 хиљ. ш везаног азота.

Амонијумсулфат је знатно ефектније азотно ђубриво него стајско ђубре. Тако, да би се унело у земљу 1 кг везаног азота неопходно је утрошити приближно 200 кг стајског ђубрива али свега само 5 кг амонијумсулфата.

25) Као што је већ у главном тексту указано, неки нитриди могу се добити непосредним дејством азота на метале при загревању. Ако се пође од амонијака, онда слободни метали могу често бити замењени њиховим оксидима или халогенидима, при чему реакције иду, на пример, према једначинама: $3\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 = 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cu}_3\text{N}$ или $\text{CrCl}_3 + \text{NH}_3 = 3\text{HCl} + \text{CrN}$. Ток ових процеса условљен је испарљивошћу воде или халогенводоника на високим температурама стварања нитрида.

Због неиспарљивости нитрида и њихове нерастворљивости ни у једном од познатих растварача, за сада не постоје методе за одређивање њихових молекулских тежина. Зато



Сл. 172. Схема сувог елемента

су нам позвате само најједноставније формуле нитрида. У многим од њих види се да се валентност метала слаже с уобичајеном вредношћу, у другим пак случајевима најједноставнија формула указује на сложеност структуре молекула. Тако од нитрида већ проучених метала у први тип долазе Mn_3N_4 , CrN , Mo_3N_2 и WN_2 , а у други — Cr_3N . Као производ потпуне замене водоника амонијака металом, поред нитрида, можемо сматрати такође нека сложенија једињења, например, жуту со састава $K_3[MoO_3N]$, у којима је азот непосредно везан за молибден.

26) По својој структури натријумамид (т.т. 206°) је типична со с анионом NH_2^- . У растопљеном стању он добро проводи електричну струју, а при дужем загревању разлаже се већ на око 500° . Од других амида довољно су постојани према загревању само једињења најактивнијих метала, док се остали лако разлажу (каткад с експлозијом). На пример, $Cr(NH_2)_2$ почиње да издваја амонијак већ на 100° . Имиди метала су за сада врло мало проучени.

Растворени у течном амонијаку амиди метала се понашају као типичне базе (в. V. § 5, доп. 2). Боље од свих растварају се у течном амонијаку амиди Cs, Rb и K, док се натријумамид раствара далеко теже, а једињења са осталим металима растварају се врло мало, или су практично нерастворна.

27) Паре NCI_3 (т.т. -27° , т.к. 71°) имају оштар мирис и јако дејствују на слузокожу. Његови раствори у неким органским растварачима (код осуства светлости) чувају се без промене довољно дуго. У води NCI_3 скоро је нерастворан, али се лагано разлаже на амонијак и хипохлорасту киселину.

28) Аналогно NCI_3 бромно једињење је непознато. Дејством пара брома на вишак амонијака под смањеним притиском и хлађењем производа реакције до -75° , може се добити црвена материја саставна $NBr_3 \cdot 6NH_3$, која се разлаже експлозивно већ на -70° .

Дејством јода на јак раствор NH_3 издваја се тамно-мрк талог тзв. азот тријодид, који је уствари једињење NJ_3 с променљивом количином амонијака (или производ непотпуне замене водоника јодом). Бакарно-црвени игличасти кристали састава $NJ_3 \cdot NH_3$ издвојени су и у чистом стању. Материја која садржи азот и јод у атомском односу 1 : 3 може изгледа да се добије дејством гасовитог NH_3 на двојне соли састава $KBr \cdot JBr$, по једначини: $3(KBr \cdot JBr) + 4NH_3 = 3KBr + 3NH_4Br + NJ_3$. После испирања производа реакције водом остаје црни талог NJ_3 . Азот тријодид веома је непостојан и у сувом стању експлодује од најмањег додира.

29) Супротно другим халогенским производима азот-трифлуорид (NF_3) је егзотермно једињење (топлота стварања 26 ккал/мол) и није експлозиван. Он може да се добије електролизом испољеног двојног једињења састава $NH_4F \cdot HF$ и ствара се такође реакцијом између амонијака и флуора: $4NH_3 + 3F_2 = 3NH_4F + NF_3$. Ипак, ова реакција тече, толико енергично, да се велики део првобитно створеног једињења разлаже на N_2 и HF .

Молекул NF_3 има облик пирамиде [$d(NF) = 1,37 \text{ \AA}$, $\alpha = 102^\circ$] и требало би да има јако изражен поларни карактер. Међутим, поларност његова је веома мала (дужина дипола 0,04 \AA). Задовољавајуће решење за ово још није дато.

Азот трифлуорид је безбојни гас (т.т. -209° и т.к. -129°). Он је веома постојан према загревању и различитим хемиским утицајима. На пример, под обичним условима NF_3 не реагује са сувим стаклом, живом, водом, па ни са КОН. Поред тога он је отрован. У води NF_3 скоро је не растворан, а почиње да реагује с воденом паром тек под дејством електричне варнице и реакција тече споро по схеми: $2NF_3 + 3H_2O = 6HF + N_2O_3$. Реакција с водоником под истим условима тече експлозивно, при чему се као продукти јављају HF и N_2 .

У погледу постојаности и реакционе способности однос између NF_3 и NCI_3 аналоган је као између F_2O и Cl_2O : и у једном и у другом случају хлориди су експлозивни, док су флуориди потпуно постојани и хемиски далеко инертнији.

30) Од производа непотпуне замене водоника амонијака халогеном сразмерно је добро проучен само хлорамин (NH_2Cl), безбојна зетивљава течност оштра мириса (т.т. -66°). Он се добија дејством $NaOCl$ на израчунату количину амонијака, после чега се течност подвргава дестилацији у вакууму и дестилат суши безводним K_2CO_3 (да веже воду). Хлорамин се добро раствара у води али тенденција присаједињавања и базне особине везане с тим изражене су код њега веома слабо [$K = 1 \cdot 10^{-16}$]. У раствору NH_2Cl подлеже хидролизи по схеми: $NH_2Cl + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + HOCl$ чиме су и условљена његова карактеристична оксидационна својства. При чувању водених раствора хлорамин се постепено разлаже, а што је праћено различитим секундарним реакцијама. Неки његови органски деривати примењују се у медицини и за дегазацију (уништавање бојних отрова). Хлорамину аналогни NH_2F под обичним условима је гасовит (т. субл. -77°).

31) Хлорамин може се добити такође дејством хлора на јак раствор NH_4Cl . Ток процеса веома зависи од киселости средине. Тако код $pH < 4,4$ ствара се NCI_3 , код $pH > 8,5$ добија се хлорамин, док у интервалу $pH 4,5-5,0$ као основни продукт реакције по-

стаје *хлоримин* (NHCl_2) који није издвојен у слободном стању. Познат је такође флуоримин — NH_2F (т.т. 125° , т.к. -65°).

32) Под смањеним притиском хидроксиламин (т.т. 33°) може да се предестилише без разлагања, док се при загревању изнад 100° он разлаже (често с експлозијом). Истопљен NH_2OH је добар растварач за неке соли. С водом ствара хидрат хидроксиламина ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$), који се одликује слабо израженим базним особинама ($K = 1 \cdot 10^{-8}$). Хидроксиламин с киселинама даје соли од којих хлорхидрат ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) је најобичнији трговачки препарат, а со фосфорне киселине може да се искористи (загревањем под смањеним притиском) за добијање безводног NH_2OH . Сва једињења хидроксиламина су отровна и по правилу се добро растварају у води. Нека од њих (на пример, $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) растварају се и у алкохолу, што се искоришћује да се одвоје од одговарајућих амонијумових једињења.

Разблажени водени раствори соли хидроксиламина доста су постојани, док се концентровани брзо разлажу (особито у присуству база) градећи NH_3 , N_2 и N_2O . Тако се разлагање веома убрзава присуством платинског црног. Оксидациона средства обично преводe хидроксиламин било у N_2O (на пример HNO_3 , FeCl_3), било у N_2 (на пример, V_2O_5 , HOCl).

За хидроксиламин је доста карактеристична и оксидациона функција. На пример, он може да оксидише $\text{Fe}(\text{OH})_2$ до $\text{Fe}(\text{OH})_3$, H_2SO_3 до H_2SO_4 итд. Ова оксидациона функција јаке је изражена у киселој средини док редукциона особина — у базној. Покадак промена карактера средине потпуно мења понашање хидроксиламина. На пример, у сирћетној киселини он редукује J_2 до HJ , а у јакој соној киселини — оксидише HJ до J_2 .

33) Напореда са заменом амонијумових водоника хидроксилом они могу да се замене и са неким киселинским остатком. Боље од других проучена су оваква једињења са сумпорном киселином. Њен диамид се ствара на пример дејством гасовитог амонијака на раствор SO_2Cl_2 у хлороформу. Реакција иде по схеми: $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 4\text{NH}_3 = 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$. Ово једињење — тзв. *сулфамид*, је безбојна кристална материја, која се топи на 92° . У води се лако раствара, под дејством, пак, база прелази са делимичним отцепљењем амонијака у одговарајућу со амидосулфонске киселине: $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{NH}_2 + \text{KOH} = \text{NH}_2 + \text{NH}_2\text{SO}_2\text{OK}$. Слободна *амидосулфонска* (иначе *сулфаминска*) киселина — $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$ — је безбојна кристална материја (т.т. 205°), која се слабо раствара у води. Добра метода за њено добијање је загревање флуорсулфоната амонијума с jakim раствором NH_3 . Познати су такође продукти који се добијају од H_2SO_4 заменом и осталих водоника амонијака: *имидодисулфонска киселина* [$\text{NH}(\text{SO}_2\text{OH})_2$] и *нитрилсулфонска киселина* [$\text{N}(\text{SO}_2\text{OH})_2$]. Ова последња је добијена само у виду соли, које се стварају дејством нитрита на сулфите по реакцији на пример: $\text{KNO}_2 + 3\text{K}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{N}(\text{SO}_2\text{K})_2 + 4\text{KOH}$. Занимљиво је да код свих разматраних једињења, нису само водоници хидроксилиних група способни да се замене металом него и они који су непосредно везана с азотом. Тако је познат низ соли сулфамида, на пример $\text{SO}_2(\text{NHAg})_2$. Нарочито јако је изражено ово својство код *амидосулфамида* $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$, чији је имидни водоник исто толико дисосовао као и водоник соне киселине.

34) Дејством пара тионилхлорида на амонијак може да се добије безбојни *тионимид* — SONH . Њему слични производи замене водоника амонијака сулфинокиселинским радикалом, јесу *аминосулфонске* киселине [NH_2SOOH и $\text{NH}(\text{SOOH})_2$], чије амонијумове соли се стварају при непосредном дејству амонијака на сумпордиоксид. Узајамним дејством амонијака и SO_2 ствара се чврста смеша низа раније разматраних материја (сулфаминске киселине и др.).

35) Слично водоницима амонијака и водоници хидроксиламина могу да се делимично или потпуно замене радикалима сулфонске киселине ($-\text{SO}_2\text{OH}$). При томе се стварају различите хидроксиламинсулфонске киселине, које су познате углавном само у облику соли.

36) Занимљиво је једињење недавно синтетизовани *хлорид сулфосура*. То је безбојна кристална материја, која има састав $(\text{NSOCl})_2$ и цикличку структуру; добијена је у два различита облика, која се одликују температурама топљења 48° односно 145° . Разлике у особинама ова два облика су условљене изгледа разним просторним распоредом атома хлора и кисеоника који су везани са сумпором у односу на раван прстена изграђеног од наизменично распоређених атома N и S.

37) Пропуштањем струје амонијака преко загрејаног CuO , он се оксидише до слободног азота (што се понекад искоришћује у лабораторији за његово добијање). Оксидацијом амонијака озоном ствара се NH_4NO_2 . Занимљиво је што извесно учешће у таквој оксидацији има и обичан молекуларски кисеоник који је помешан с озоном.

38) Добар принос хидразина при његовом добијању по схеми датај у главном тексту може се постићи само у присуству неких органских материја. Обично се у реакциону смешу дода $0,2\%$ желатина. Сама реакција иде, изгледа, у две фазе по једначинама: $\text{NH}_3 + \text{NaOCl} = \text{NaOH} + \text{NH}_2\text{Cl}$ и $\text{NH}_3 + \text{NH}_2\text{Cl} + \text{NaOH} = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{H}_4 + \text{NaCl}$ при чему се улога желатина своди вероватно на стабилизацију интермедијарног продукта NH_2Cl .

Такав ток процеса се потврђује, на пример, могућношћу добијања хлорхидрата хидразина директном реакцијом хлорамина с амонијаком: $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NH}_3 = \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$. Хидразин се делимично образује такође осветљавањем амонијака зрацима живине кварцне лампе.

39) Молекул хидразина се одликује растојањем језгра ($d(\text{NN}) = 1,47 \text{ \AA}$) и знатном поларношћу (дужина дипола $0,38 \text{ \AA}$). Слободни хидразин (т.т. 20° и т.к. 114°) може да адире молекул воде дајући хидразин-хидрат — $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. То је безбојна течност (т.т. -52° , т.к. 119°) са slabим базним особинама ($K = 8 \cdot 10^{-4}$). Присаједињавање другог молекула воде иде већ теже и константа дисоцијације која њему одговара врло је мала ($K_2 = 2 \cdot 10^{-14}$). Присаједињавањем молекула киселине, хидразин може да ствара два реда соли, на пример, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ и $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$. У продају долази обично у облику у хладној води тешко растворног сулфата $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (т.т. 254°).

При загревању до 350° хидразин се мирно разлаже на N_2 и NH_3 . Слично распацање дешава се и у воденом раствору у присуству погодног катализатора (платинског дрвог). Паре хидразина могу да горе на ваздуху љубичастим пламеном по реакцији $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + 149 \text{ ккал}$. На овој реакцији је засновано искоришћење хидразина као ракетног горива. Течни хидразин се одликује високом вредношћу диелектричне константе ($\epsilon = 53$ на 22°) и добар је јонизујући растварач за низ соли. С металним натријумом хидразин реагује по схеми: $2\text{Na} + 2\text{N}_2\text{H}_4 = 2\text{NaNH}_2 + \text{H}_2$. Створени натријум-хидразид је веома експлозивна чврста материја жуте боје, која се добро раствара у вишку хидразина.

У воденим растворима хидразин редукује јод до јодоводоника, соли сребра и живе — до слободних метала, купри соли — до купро соли итд. Сам он се при том оксидише до слободног азота, но главни процес је обично праћен споредним реакцијама. Потпуно до N_2 хидразин може да се оксидише само под строго одређеним условима (на пример, јодом код $\text{pH} = 7-7,2$). Оксидациона функција код њега скоро не постоји али дејством врло јаким редукционих средстава (водоника *in statu nascenti*, Sn^{2+} , Ti^{2+}) он потпуно може да буде редукован до амонијака. Као и сам хидразин тако и сва његова једињења су отровна.

40) Практично добијање азотоводоничне киселине и њених соли најзгодније се изводи, ако се пође од натријумазида. Он се ствара као резултат реакције између натријумамида и азотсубоксида, која тече на 190° по једначини: $\text{NaNH}_2 + \text{N}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{NaN}_3$.

41) Кисела функција HN_3 (т.т. -80° , т.к. $+36^\circ$) окарактерисана је вредношћу $K = 3 \cdot 10^{-5}$. Загревањем пара HN_3 изнад 300° она се експлозивно разлаже углавном по реакцији: $2\text{HN}_3 = \text{H}_2 + 3\text{N}_2 + 142 \text{ ккал}$. У безводном стању азотоводонична киселина може да експлодује не само при загревању већ просто од тресења суда. Напротив, у воденом раствору распацање је толико споро, да се јако разблажена киселина при стајању практично не разлаже. Паре HN_3 врло су отровне, а њени водени раствори изазивају запаљење коже.

Поред киселе функције HN_3 карактеристична је такође оксидациона функција. Реакција са HJ праћена је издвајањем J_2 и стварањем продуката редукције азотоводоничне киселине — N_2 и NH_3 . Смеша HN_3 и јаке HCl при загревању раствара злато и платину тј. ионаша се аналогно царској води. Дејством метала на HN_3 долази до стварања не само одговарајућих азида, већ и N_2 и NH_3 , док се слободни водоник не издваја. По свим овим реакцијама азотоводонична киселина веома је слична азотној. Узрок ове сличности је изгледа присуство у молекулу оба једињења петовалентног азота.

Редукциона функција за HN_3 није карактеристична али са неким јаким оксидационим средствима она ипак реагује. На пример, са азотом киселином HN_3 брзо се оксидише по једначини $\text{HNO}_2 + \text{HN}_3 = \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. Ова реакција може да се искористи за квантитативну анализу азида.

Соли азотоводоничне киселине су, по правилу, безбојне. Једињења неких најактивнијих метала (који стоје у напонском низу лево од магнезијума) могу да се растварају без разлагања и њихово разлагање на метал и азот дешава се само при јачем загревању. Азид олова експлодује на 327° . Занимљиво је, да брзина термског разлагања $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$, при врло високим притисцима битно се смањује.

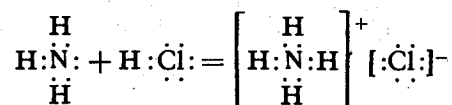
42) Поред соли познати су такође производи супституције водоника HN_3 халогеном. Флуоразид (FN_3) ствара се дејством између HN_3 и F_2 у струји азота по једначини: $4\text{HN}_3 + 2\text{F}_2 = \text{NH}_4\text{F} + \text{N}_2 + 3\text{FN}_3$. То је зеленкасто-жути гас (т.т. -154° , т.к. -82°) који се лагано разлаже по схеми: $2\text{FN}_3 = 2\text{N}_2 + \text{N}_2\text{F}_2$ на слободни азот и дифлуоридазин ($\text{F}-\text{N}=\text{N}-\text{F}$). То је постојан, под обичним условима безбојан гас (т. субл. -100°) по мирису сличан NO_2 .

Хлоразид (ClN_3) се добија дејством између азотоводоничне и хипохлорасте киселине по схеми: $\text{ClOH} + \text{HN}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{ClN}_3$. У киселој средини реакција иде с лева на десно, у базној — десна на лево. Хлоразид је под обичним условима безбојан гас (т.т. -100° , т.к. -15°), одговарајући бромид — прва течност (т.т. -34°). Жуткасти

кристали јода зидом могу да се добију дејством азида сребра на јод по реакцији: $J_2 + AgN_3 = AgJ + JN_3$. Сви халогеназиди су изванредно експлозивни. Вода их постепено хидралитички разлаже. Поред халогенског производа познати су такође тионилазид $[SO(N_3)_2]$ и сулфурилазид $[SO_2(N_3)_2]$.

§ 2. Стварање комплекса. У претходном параграфу разматране реакције адиције амонијака излазе из оквира уобичајених претстава о валентној вези. Доиста, молекули и самога амонијака и материја које ступају с њим у реакцију (на пример HCl) електрички су неутрални молекули и саграђени су у пуној сагласности захтевом теорије о валентности. Ни једна од материја које ступају у реакцију нема, према томе, непарних електрона, који би били у стању да остваре валентну везу. Међутим оглед показује да реакција адиције ипак постоји.

О карактеру процеса који се дешава при реакцијама амонијака са киселинама, дају нам податке саме особине добивених производа — амонијумове соли. Пошто ове увек у раствору дају јоне NH_4^+ , то при њиховом постајању мора да дође до сједињавања неутралног молекула амонијака с јоном водоника. За реакцију на пример између NH_3 и HCl ово може да се прегледно изрази овом схемом:



Из схеме изилази да азот амонијака привлачи к себи јон водоника од хлора. Супротно хемским реакцијама, које воде стварању обичних валентних веза (III § 4.), код овог процеса не стварају се нови електронски парови (или — по Коселу — нема прелаз електрона).

Амонијумхлориду слична молекулска једињења одређеног састава, чије стварање из простијих молекула није везано са постојањем нових електронских парова, називају се *комплексним*. У својству посебно посматраних саставних делова низа сличних комплексних једињења, често је целисходно издвојити комплексни јон. На пример, комплексни јон NH_4^+ налази се у свим амонијумовим солима, које су саме комплексна једињења.¹⁻³

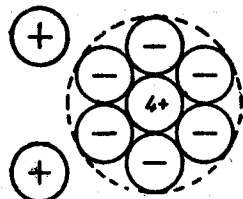
Дата схема стварања NH_4Cl прегледно показује да централни положај у посматраном комплексном једињењу заузима азот. Такав централни атом (или јон) назива се *градитељ комплекса*. Други саставни делови комплексног једињења распоређени су у односу на градитеља комплекса различито: док су водоници непосредно везани с њим (налазе се у *унутарњој сфери* комплекса) јон хлора је удаљенији (налази се у *спољњој сфери*), па према томе везан је много слабије. Разлика између унутарње и спољне сфере обично се обележава у формулама тако да се прва сфера (заједно са градитељем комплекса) стави у угласте заграде. На пример, комплексно приказивање амонијумхлорида биће $[NH_4]Cl$. Како ова формула, тако и горе наведена схема, подвлаче, потпуну једнакост сва четири водоника, распоређених око азота, независно од тога, који се од њих налазио у првобитно узетом амонијаку, а који је био присаједињен касније.^{4,5}

Стварање комплексних једињења објашњено је овде на примеру амонијумових соли, где је азот амонијака градитељ комплекса. Међутим, много чешће долази у обзир стварање комплекса око слободних јона.

Ради проучавања овог случаја, размотримо пре свега узајамно дејство јона и молекула воде. Као што је раније показано (V § 4) под дејством елек-

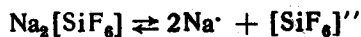
тричног поља које ствара јон, молекули воде се на одређени начин оријентишу и затим привлаче јону супротно наелектрисаним крајем дипола (в. сл. 113). На рачун оваквог привлачења у раствору настаје хидратисани јон (в. сл. 126). Претпоставимо сада да се раствор све више и више концентрише. У извесном стадијуму из њега почињу да се издвајају кристали растворене материје који садрже у свом саставу и посматрани јон. Ако су молекули воде, који су га непосредно окруживали у раствору били слабо везани с њим, онда вода не улази у састав кристала. Напротив, ако је веза јона са молекулима воде доста јака, онда у састав кристала он улази са извесним бројем молекула „кристалне воде“. Тада се добија кристалохидрат дате материје која је у суштини комплексно једињење. На пример, љубичаст кристалохидрат $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ је уствари комплексно једињење $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$ у коме се око градитеља комплекса (Cr^{3+}) држи у унутрашњој сфери шест молекула воде. На сличан начин као комплексна једињења треба посматрати и друге кристалохидрате соли (мада део њихове кристалне воде може да се налази у спољној сфери).

Очигледно је, да комплексно једињење може, уопште говорећи, постати када на дати јон дејствује не само вода него и неки други неутрални молекули. На пример, при дејству амонијака на водени раствор CuCl_2 постаје комплекс састава $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, који дисосује на јоне $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и 2Cl^- . С друге стране, комплексна једињења не морају се стварати само у раствору; комплексна једињења постају често и при међусобном дејству чврстих материја с гасовитим. На пример, безводни CaCl_2 у атмосфери амонијака даје комплекс састава $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_2$. Суштина самог процеса остаје при том иста и састоји се у присаједињавању неутралних молекула овом или оном јону на рачун узајамног привлачења.



Сл. 173. Схема структуре $\text{K}(\text{PtCl}_6)$

Ово привлачење не дејствује само између јона и диполног молекула, него још у већем степену између јонова разноименог набоја. Нека, на пример, какав позитиван јон привуче истовремено неколико негативних. Ако је при томе међусобно одбијање ових слабије од привлачења градитеља комплекса, настала групација може се показати толико постојаном, да ће моћи опстати како у чврстом стању тако и у раствору. Такав случај је, на пример, са $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$, у коме јони флуора бивају привлачени од Si^{4+} јаче, него што се они међусобно одбијају (сл. 173). Ово једињење дисосује у воденом раствору по схеми:



Најзад, потпуно је могућ случај у коме дати јон једновремено привлачи и јоне супротног знака и неутралне молекуле. Ако при томе и једне и друге градитеље комплекса држи довољно чврсто, комплексно једињење таквог типа, на пример, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ биће постојано и у чврстом стању и у раствору, дајући у овоме катјоне $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$ и анјоне хлора.⁶

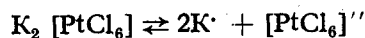
Из изложеног излази, да комплексна једињења могу бити врло разноврсна, пошто у састав унутрашње сфере могу да ступе и јони и неутрални молекули, а и једни и други заједно. Целокупан број таквих честица, које образују унутрашњу сферу око датог градитеља комплекса, назива се *координационим бројем*. Тако у поменутим примерима координациони бројеви имају вредност 4 за азот, 6 за Cr^{3+} , 4 за Cu^{2+} , 8 за Ca^{2+} и 6 за Si^{4+} .

За одређивање набоја створеног комплексног јона значај има, с једне стране, набој самог градитеља комплекса, а с друге — набој јонова супротног знака у унутрашњој сфери и њихов број. Молекули, који су ушли у унутрашњу сферу, не урачунавају се при одређивању набоја, пошто су уопште електронеутрални. На пример, у случају $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ двоструки позитивни набој градитеља комплекса (Cu^{2+}) остаје исти и за цео комплексни катјон. У случају $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ сам грађиљ комплекса (Pt^{4+}) — има четири позитивна набоја (тачније — позитивно је четворовалентан, комплексни пак јони — $[\text{PtCl}_6]''$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]''$ — носе два негативна, одн. два позитивна набоја.

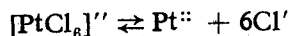
С друге стране, набој комплексног јона треба да буде бројно једнак збирном набоју јона спољње сфере и да му буде супротан по знаку. Огуда је лако одредити набој комплексног јона. На пример, код комплекса $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ у спољњој сфери налазе се два јона калијума с позитивним набојима. Према томе сам комплексни јон има два негативна набоја.

Кад се зна састав комплексног једињења, лако је наћи и набој самог градитеља комплекса. Очигледно је, да он мора бити по броју једнак, а по знаку супротан алгебарском збиру набоја свих осталих јона, који се налазе у формули. Тако на пример, код $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ овај збир је једнак $(2+) + (6-) = (4-)$. Према томе, градитељ комплекса (Pt) има у датом једињењу четири позитивна набоја.

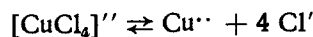
Колико су комплексна једињења разноврсна у погледу свог састава, толико су разноврсна и у погледу постојаности унутарње сфере. Мада при дисоцијацији, на пример, $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ поред равнотеже



постоји такође и равнотежа по схеми:



ипак је ова последња код овог једињења толико јако померена у леву да јони Pt^{4+} и Cl^- скоро уопште и не постоје у раствору. Напротив, код комплекса, на пример, $\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$ аналогна равнотежа



толико је јако померена у десно, да у разблаженим растворима комплексни јони $[\text{CuCl}_4]''$ скоро уопште не постоје. Између оваквих крајњих случајева постоји низ интермедијарних, када се у раствору једновремено налазе знатне количине и самих комплексних јона и продуката њихове даље дисоцијације.

Како $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ тако и $\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$ настају међусобним дејством неутралних соли по схемама $\text{PtCl}_4 + 2\text{KCl}$ и $\text{CuCl}_2 + 2\text{KCl}$. И ако оба ова једињења у једнаком степену припадају комплексним, ипак се практично материје, сличне $\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$, с мало постојаном унутрашњом сфером често називају двојним солима и означавају на следећи начин: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$. Такав начин означавања сачувао се обично и у погледу кристалохидрата.⁷⁻⁹

Допуне

1. Данас постоје два главна прилаза теорији комплексних једињења. Са становишта електростатичког посматрања, које потиче од Косела, стварање комплексних једињења врши се на рачун кулонског привлачења честица и њихове узајамне поларизације. На пример, при дејству амонијака на HCl водонични јон налази се истовремено под дејством привлачења како са стране јона хлора тако и са стране азота амонијака. Пошто је

ово код азота јаче изражено, настаје са амонијума с катјоном NH_4^+ и анијоном Cl^- на које се она и распада када се раствори у води.

Да су саме електростатичке претставе недовољне за објашњење стварања молекула NH_4Cl излази из тога, што азот амонијака има мањи ефективни набој ($-0,84$), од јона хлора ($-1,00$) и деформљивост молекула NH_3 је много мања (за 1,6 пута) него његовог јона. Очигледно је да са чисто електростатичког гледишта проток треба да буде јаче везан за Cl , него за азот амонијака.

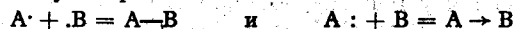
2. Друга теорија о стварању комплекса потиче од Лујса, а нарочито ју је развио Сицвик (1927 год.). У његовој основи лежи идеја постојања донорно-акцепторне (друкчије координативне) везе. По тој претстави, атоми са слободним електронским паровима, имају тежњу, да их употребе за везивање других честица. У вези с тим, атоми који немају довршену електронску конфигурацију, имају тежњу да попуне свој спољњи електронски слој искоришћавајући туђи електронски пар. Атоми првог типа називају се донори, а другог — акцептори. Ако су обе тежње изражене доста јако, то се између атома успоставља веза на рачун електронског пара донора. На пример, постанак јона NH_4^+ бива на рачун слободног електронског пара атома N и долази отуда, што је азот амонијака бољи донор него јон хлора.

При употреби процеса стварања обичне валентне и донорно-акцепторне везе добијају се ове схеме:



Из ових схема се види, да се оба процеса разликују по реклор електронских парова као везе, али су оне саме у крајњој линији истог типа. Према томе, са становишта разматраних претстава силе, које дејствују при образовању комплекса, не разликују се принципијело од обичних валентних (III § 4, доп. 2).

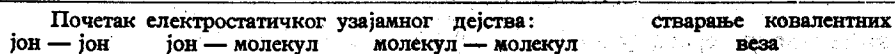
У структурним формулама једињења донорно-акцепторну везу не претстављамо простом цртом (као обичну валенцу) већ стрелицом, управљеном од донора ка акцептору. Горе поменуте схеме могу се према томе написати овако:



Слично чисто електростатичкој, сама по себи донорно акцепторна теорија такође није довољна. Ако посматрамо низ NH_3 — PH_3 — AsH_3 нема основа да се сматра да по томе реду донорна функција централног атома слаби (скоро је могуће очекивати обрнуто, пошто се слободни електронски пар поступно удаљује од језгра). Међутим, оглед показује да PH_3 даје са HCl једињење сасвим непостојано, а AsH_3 такво једињење уопште не ствара. Ово постаје разумљиво ако се узме у обзир да се код посматраних молекула EH_3 у низу $\text{N}(-0,84)$ — $\text{P}(-0,16)$ — $\text{As}(-0,04)$ брзо смањује ефективни набој централног атома.

3. Оба рассмотрена гледишта се не искључују, већ једно друго допуњује. То постаје јасно, ако се узме у обзир да даљина дејства различитих сила врло битно зависи од њихове природе:

Смањење растојања између узајамно делујућих честица



Као што се види из горе наведене схеме, честице, које се поступно зближавају, прво делују једне на друге електростатички. Ако је због неких разлога даље зближавање немогуће, онда се ствар практично на томе и ограничава. Напротив, ако честице могу да се приближе једна другој довољно близу (на отстојање које није много веће од збира радијуса атома који се непосредно зближавају), онда постаје могућно стварање обичних ковалентних и донорно-акцепторних веза. Јачина ових последњих као и њихове релативне величине у целокупној енергији комплексне везе све се више повећава у току даљег зближавања честица.

Из изложеног следеће да у општем случају комплексна веза може да се сматра као комбинација електростатичке и донорно-акцепторне. Само онда када величина једног од облика овог узајамног дејства толико доминира, да је практично могуће да се рачуна само с њим, постаје приближно тачно једно од раније разматраних тумачења.

4. Очигледно је, да ће привлачење јона водоника од стране азота амонијака, ићи утолико лакше, уколико је слабије спојен с киселинским остатком одговарајуће киселине (тј. уколико је ова јача). Зато је топлота стварања амонијумових соли с јаким киселинама већа него са слабијим. Тако на пример, за HCl и H_2O (ако ову сматрамо као слабу киселину) имамо:



Обратно, разлагање амонијумових соли на амонијак и слободну киселину иде утолико лакше уколико јаче киселински остатак привлачи водоников јон (тј. уколико је слабија

дата киселина). Према томе, на пример, NH_4Cl се разлаже тек на око 300° , док је NH_4OH непостојан на обичној температури.

5. Амонијумов јон има облик правилног тетраедра са азотом у центру. Он има много заједничког са већ раније поменутиим (V § 5, доп. 1), оксониијум јоном (OH_2^+). Овај има облик троугласте пирамиде с кисеоником при врху. Оба јона постају са знатним издвајањем топлоте. Тако за гасовите системе помоћу Хесовог закона израчунајте су ове топлоте стварања:



Као што се из овог поређења види, топлота стварања оксониијум јона мања је него амонијум јона. У вези с тим мања је и постојаност оксониијумових соли. Ове су познате у слободном стању само код неких најјачих киселина. Тако је позната со OH_2ClO_4 (т.ј. $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), чије је проучавање кристалне структуре показало потпуну структурну аналогију с одговарајућом амонијумовом сољу — NH_4ClO_4 .

6. Чињеница да код $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ лако дисоције само два јона хлора, а два остала остају чврсто везани у унутрашњој сфери комплекса, може да се утврди огледом. Тако ако се раствору овог једињења дода AgNO_3 онда се одмах издваја талог AgCl . Измерена количина талоба као и одговарајућа израчунавања показују да од сва четири јона хлора, који се налазе у молекулу одмах се таложе само два у облику, AgCl . Према томе, само два јона Cl^- од четири налазе се у спољњој сфери. Напоредо са резултатима потпуне хемиске анализе ово и потврђује наведену формулу.

7. Постојаност унутрашње сфере неког комплексног једињења може се квантитативно изразити величином константе дисоцијације која је за њу карактеристична (тзв. константа непостојаности комплекса). Уколико је ова величина мања, утолико је постојанија унутрашња сфера, (при датом координационом броју). На пример, за комплексне јоне $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ одговарајући изрази изгледају:

$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = 6 \cdot 10^{-8} \quad \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}']^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} = 2 \cdot 10^{-21}$$

Отуда је јасно да је други комплекс знатно стабилнији од првог. Бројне вредности константи непостојаности познате су засад за релативно мали број комплексних једињења.

8. Као што излази из израза за константе непостојаности, концентрација централног јона-градитеља комплекса (на пример, Ag^+) утолико је мања, уколико је већа концентрација молекула (на пример, NH_3) или јона (на пример, CN'), који припадају унутрашњој сфери комплексног једињења. С друге стране концентрација јона — градитеља комплекса, утолико је мања уколико је унутрашња сфера постојанија.

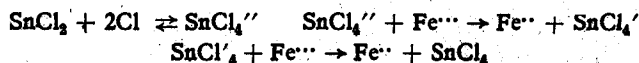
Ако се на дну раствора налази талог неког тешко растворљивог електролита, то је концентрација његових јона одређена величином производа растворљивости. Ако се она за један од јонова на неки начин смањи, одговарајући део талоба прелази у раствор. Зато, ако се у течност над талогом унесе нека материја, која с једним од његових јона гради комплексна једињења, може се у многим случајевима постићи растварање талоба на рачун стварања комплекса. Ово ће се утолико лакше постићи, уколико је већи одговарајући производ растворљивости датог талоба. На пример, AgCl ($L = 1 \cdot 10^{-10}$) лако се раствара у вишку амонијака, док је AgI ($L = 1 \cdot 10^{-16}$) у њему практично нерастворан. Ово је условљено тиме, што је производу растворљивости AgI одговарајућа концентрација Ag (10^{-8} гр-јона/л) мања него што то одговара дисоцијацији релативно непостојаног комплексног јона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Замењујући амонијак са KCN , може се растворити и AgI , пошто се у том случају та иста концентрација Ag^+ показује као довољна да образује много постојанији комплексни јон $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Растварање талоба на рачун постојања комплексних једињења врло се често искористиће у аналитичкој хемији.

С друге стране, у многим случајевима оно пак не допушта да се при таложењу употребљава велики вишак реактива. Ако се на пример, таложи Ag^+ помоћу раствора NaCl то ће се показати, да одговарајуће повишење концентрације његовог вишка најпре снижава концентрацију у раствору преосталог сребра, али се ова затим брзо повишава због стварања комплексног јона $[\text{AgCl}_2]^-$:

Концентрација NaCl (мол/л).....	0	0,004	0,036	0,35	0,9	1,9	2,9	3,8
Растворљивост AgCl (милимол/л) .	0,013	0,0007	0,0019	0,017	0,10	0,39	10,0	24,9

9. У многим случајевима стварање комплекса је интермедијарни стадијум оксидационо-редукционих процеса, који омогућава контакт између оксидационе и редукционе материје. На пример, реакција између SnCl_2 и FeCl_3 не може ићи и напред без посредства збирној схеми $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$ због узајамног одбијања електрон

јонова са истим наелектрисањем. Уствари ова се реакција дешава изгледа преко следећих интермедијарних стадијума:



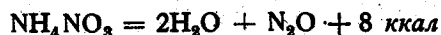
Промена набоја редукционог средстава (Sn), настала услед стварања комплекса у набој супротан оксидационом средству (Fe) омогућује контакт између оба учесника реакције.

§ 3. Кисеонична једињења азота. Са азотом познати су оксиди, који формално одговарају свим степенима валентности од један до пет. Формуле и називи су ови:

N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_5
Субоксид азота	Азот моноксид	Анхидрид азотасте киселине	Азот диоксид	Анхидрид азотне киселине

Анхидрид азотне киселине је чврста материја, а остали оксиди су под обичним условима гасовити.^{1,2}

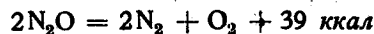
Субоксид азота може се добити разлагањем амонијумнитрата по једначини:



На 168° се топи, а на 190° почиње да се разлаже. Изнад 300° распадање NH_4NO_3 је експлозивно.

Унутрашња структура молекула N_2O одговара формули $\text{N} \equiv \text{N} = \text{O}$. Азотсубоксид је безбојни гас са слабо пријатним мирисом и сладуњавим укусом. Вода га доста добро раствара али хемиски с њим не реагује.

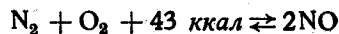
Загревањем азотсубоксид се сразмерно лако разлаже по реакцији:



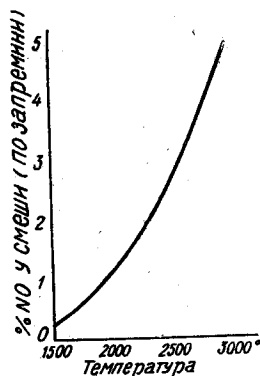
Зато је на повишеним температурама он доста јако оксидационо средство Тако; закарено дрвце распламти се у њему (као и у чистом кисеонику).

Пошто издвајање кисеоника из N_2O бива само на доста високој температури, то овај гас, који подржава сагоревање, не подржава истовремено дисање: Због тога би се човек у атмосфери чистог N_2O угушио. При удисању његове смеше са ваздухом опажа се карактеристично стање опијености, које је праћено знатним слабљењем осећања болова. У вези с тим азот-субоксид се назива „веселим“ гасом и каткад се употребљава при операцијама као наркотик.³⁻⁵

Стварање оксида азота из елемената под обичним условима не иде. Само, например, на 1200° почиње приметно да тече реверсивна реакција:



Као што се види из сл. 174 на око 1500° равнотежа је још практично потпуно померена улево. Под тим условима се она успоставља необично споро: да би се постигла равнотежа потребно је 30 часова. Напротив, вишим температурама одговара не само већа количина NO у гасној смеси, но и несразмерно брже постизање равнотеже, која се на 3000° успоставља већ за неколико милионитих

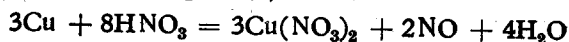


Сл. 174. Равнотежа синтезе азотмоноксида

само већа количина NO у гасној смеси, но и несразмерно брже постизање равнотеже, која се на 3000° успоставља већ за неколико милионитих

делова секунде. У вези с тим NO се увек ствара у атмосфери при грмљавини.

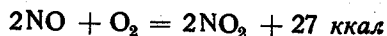
Без обзира на то, што је оксид азота јако ендотермно једињење, он је под обичним условима практично постојан (захваљујући великој спорости распадања). У лабораторијама се обично добија дејством не сувише јаке азотне киселине на бакар по реакцији:



Оксид азота је безбојни гас релативно мало растворан у води и хемиски с њом не реагује. Свој кисеоник на не врло високим температурама одаје тешко. Стога се запаљено дрвце у атмосфери NO гаси.⁶⁻⁹

Најкарактеристичније за азотмоксид јесу реакције адције. Тако при дејству хлора добија се *нитрозилхлорид* (Cl—N≡O), жути гас. NO се непосредно једини и с кисеоником. Познат је такође низ комплексних једињења које садрже NO у унутрашњој сфери.¹⁰

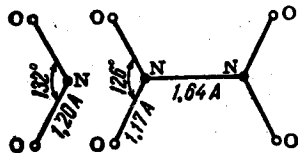
Реакција сједињавања NO с кисеоником ваздуха која мирно тече доводи до стварања *азотдиоксида* по схеми:



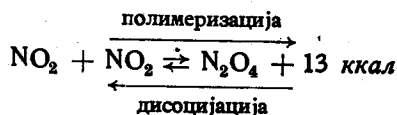
Азотдиоксид је мрк гас и лако прелази у течност која кључа на 21° Охлађена на -11°, ова течност прелази у безбојну кристалну масу. Одређивање молекулске тежине у гасовитом стању даје бројеве, који леже између његове прсте (14 + 2 · 16 = 46) и удвојене (92) вредности, при чему се ови бројеви мењају у зависност, од температуре огледа, смањујући се при њеном повишењу и повећавајући се при њеном снижењу.

Ови резултати се објашњавају равнотежним стањем између молекула азотдиоксида (NO₂) и *мешовитог анхидрида* (N₂O₄). Одређивање молекулске тежине на око 140° показује, да под тим условима у гасу постоје само молекули азотдиоксида, док на нижим температурама почињу међусобно да се сједињују, градећи молекуле N₂O₄. Пошто се процес стварања сложенијих честица потпуно одређеног састава из неутралних молекула једне исте материје с удвојеном, утројеном итд. молекулском тежином назива *полимеризацијом*, то можемо рећи, да се на температурама испод 140° NO₂ делимично полимеризује у N₂O₄. Ово се дешава у утоликој мењој мери уколико је температура нижа и у близини тачке мржњења (-11°) материја се скоро искључиво састоји из молекула N₂O₄. Напротив, при загревању мешовити анхидрид дисосује се на прсте молекуле.

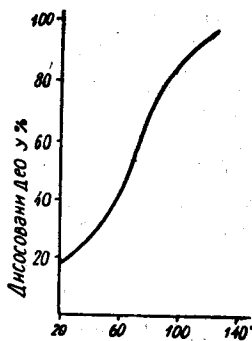
Свакој температури између -11° и +140° одговара одређено стање равнотеже повратне реакције:



Сл. 176. Просторна структура молекула NO₂ и N₂O₄



Положаји ове равнотеже на разним температурама показани су на сл. 175. Пошто је азот-тетроксид безбојан, а диоксид пак обојен црвено-мрко, то се



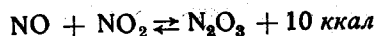
Сл. 175. Равнотежа полимеризације азотдиоксида

померање равнотеже при загревању или хлађењу гасовите смеше лако може пратити по промени њене боје.

Склоност молекула $O=N=O$ да међусобно дејствују условљена је присуством у свакој од њих једног непарног електрона (код атома азота). Спајање два таква електрона даје везу $N-N$ у молекулу N_2O_4 . Непостојаност овог долази због слабости те везе. Просторна структура молекула NO_2 и N_2O_4 показана је на сл. 176.

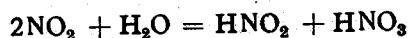
Азотдиоксид је веома јако оксидационо средство. Угљеник, сумпор, фосфор и тсл. лако сагоревају у њему. С парама многих органских материја даје експлозивне смеше. Склоност ка реакцијама адисије изражена је код азотдиоксида знатно слабије него код монооксида.¹¹⁻¹⁷

Реакција између NO и NO_2 лако тече по овој схеми:

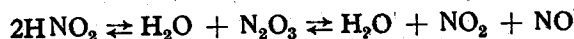


и доводи до стварања *анхидрида азотисте киселине* (N_2O_3), који при хлађењу система може да се добије у виду плаве течности. Под обичним условима N_2O_3 је непостојан: његова дисоцијација на NO и NO_2 почиње да тече већ на -2° и изгледа да је у вези с каталитичким утицајем трагова воде.^{18,19}

Растварањем NO_2 (или N_2O_4) у води добија се *азотиста* (HNO_2) и *азотна* (HNO_3) киселина:



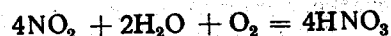
Док је азотна киселина у раствору потпуно постојана, азотаста се лако распада по повратној реакцији:



Зато дејство воде на NO_2 практично бива по једначини



Ако се азотдиоксид раствара у присуству вишка кисеоника (ваздуха) онда се издвојени NO оксидише до NO_2 . Под тим условима могућно је превести цео азотдиоксид у азотну киселину према сумарној схеми:



На овај исти начин (уз стварање соли HNO_3) иде процес растварања NO_2 у алкалијама у присуству вишка кисеоника. Ако се напротив раствара у његовом отсуству, то например, по реакцији:



постаје смеша соли азотасте и азотне киселине, (супротно слободној HNO_2 , њене соли у раствору су постојане).

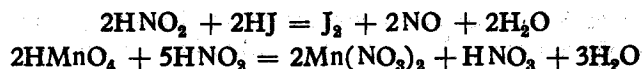
Соли азотасте киселине називају се *нитритима*. Слично самом анјону NO_2 , већина их је безбојна. Скоро сви нитрити добро се растварају у води (теже од других — $AgNO_2$). Само мали број нитрита топи се без разлагања. Овамо долазе пре свега $NaNO_2$ и KNO_2 , чије се знатне количине употребљавају у хемиској индустрији (углавном при изради органских боја). Обе се ове соли добијају обично из оксида азота по реакцији например:



Све су соли азотасте киселине веома отровне.²⁰

Сама азотаста киселина позната је само у разблаженим воденим растворицима, при чему се постепено распада градећи HNO_3 и издвајајући оксид азота. Киселе особине HNO_2 доста су слабо изражене — по јачини је нешто јача од сирћетне киселине.

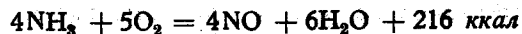
За азотасту киселину су најкарактеристичније јако изражене оксидационе особине, при чему се она редукује у већини случајева до NO . С друге стране под дејством јаких оксидационих средстава азотаста киселина се може оксидисати до азотне. Типични примери, карактеристични за оксидоредукционе реакције азотасте киселине, су:



Обе ове реакције теку у киселој средини.²¹⁻²⁷

Главни производ реакције између NO_2 и воде — азотна киселина — једно је од најважнијих техничких хемиских једињења. Огромне њене количине троше се при изради експлозива, органских боја, пластичних маса и низа других хемиских производа. За добијање саме азотне киселине могу се употребити три техничка начина, при чему као полазне сировине служе: а) синтетички амонијак, б) ваздух и в) шалитра.

Суштина првога од њих састоји се у каталитичкој оксидацији амонијака ваздушним кисеоником. Као што је већ било објашњено 1900 год. при пропуштању смеше NH_3 с вишком ваздуха преко платинског катализатора загрејаног на 800° , по реакцији



постаје азотмоноксид. Овај се затим лако преводи у NO_2 и HNO_3 . Каталитичка оксидација амонијака данас је главни начин за добијање азотне киселине.^{28,29}

Други начин — добијања азотне киселине непосредно „сагоревањем ваздуха“ — био је разрађен 1905 год. Као што показује сл. 174, више или мање повољан положај равнотеже синтезе NO из елемената постиже се само на врло високим температурама. С друге стране, она се под тим условима успоставља практично тренутно. У вези с тим задатак техничког остварења синтезе NO имао би се формулисати овако: неопходно је пронаћи начин, да се ваздух загреје до највише могуће температуре и да се затим остала гасна смеша врло брзо охлади испод 1200° , тако да се неда могућност да се створени оксиди азота распадну обратно на азот и кисеоник.

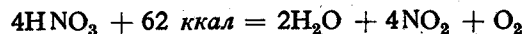
При решавању овог задатка, искористио се као извор топлоте пламени лук који даје температуру од око 4000° . Ако се такав лук стави између полова јаког електромагнета, то се његов пламен развлачи, и образује се огњени диск. Брзим пропуштањем струје ваздуха крозањ он се у тренутку додира с пламеном врло брзо загреје, а затим се одмах охлади испод 1200° . У процесу даљег хлађења гасне смеше NO се једини с кисеоником градећи NO_2 , од кога се затим може добити азотна киселина.³⁰

Најзад трећи начин добијања азотне киселине — из шалитре — био је раније једини који се примењивао, а данас скоро нема индустријски значај. Он се заснива на реакцији, која лако тече, када се шалитра загрева с концентрованом сумпорном киселином по једначини:



Ова реакција се згодно искористићује за лабораториско добијање азотне киселине.³¹

Безводна азотна киселина је безбојна (при стајању брзо пожути) течност, која кључа на 86° . Кључање је праћено делимичним распадањем по реакцији:



Растварајући се у предестилисаној киселини, азотдиоксид боји ову жуто или црвено (што зависи од количине NO_2). Пошто се NO_2 затим постепено издваја из раствора, оваква азотна киселина назива се *пушљивом*. Разлагање 100%-не HNO_3 по горњој реакцији на светлости иде споро већ и на обичним температурама.³²⁻³⁴

С водом се HNO_3 меша у свим односима. Концентрирана азотна киселина која се обично употребљава у лабораторији садржи око 65% HNO_3 и има специфичну тежину 1,40. По саставу она приближно одговара формули $\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.³⁵⁻³⁶

С хемиске стране јака азотна киселина се одликује пре свега својим веома јако израженим оксидационим особинама. При томе је као основни крајњи производ редукције не сувише јаке HNO_3 — NO , а концентроване — NO_2 .

Све метале, који се у пракси често срећу изузимајући Au и Pt јака азотна киселина преводи у одговарајуће оксиде. Ако се ови растварају у HNO_3 , то ће се на крају добити нитрати. По овој схеми азотна киселина раствара такође и такве метале, који у напонском низу стоје десно од водоника, као Cu , Hg и Ag .

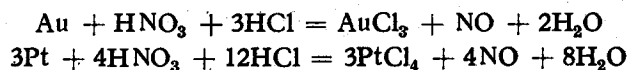
Неки метали који врло бурно реагују с разблаженом азотном киселином (на пример Fe), практично не реагују с концентрованом (а нарочито не са пушљивом). Ово је условљено тиме, што се на површини образује врло танак, али чврст, у концентрованој киселини нерастворан слој оксида, који заштићује метал од даљег наједања. Таква „пасивност“ је нарочито од практичног значаја у случају Fe , јер омогућава транспортовање концентроване HNO_3 (обично уз додатак 10% H_2SO_4), у челичним цистернама.

Не мање енергично него на метале, дејствује јака азотна киселина и на неке неметале и на њихова једињења. Тако она оксидише сумпор при кључању до H_2SO_4 , угљеник — до CO_2 итд. Многе органске материје (нарочито животињска и биљна ткива) под дејством HNO_3 разарају се, а нека се од њих чак и запале при додиру с врло концентрованом (нарочито пушљивом) азотном киселином.^{37,38}

За разликовање азотне киселине од азотасте важно је понашање прве према HJ . Док азотаста киселина одмах оксидише јодоводоник до слободног јода, дотле *р з б л а ж е н а* азотна киселина не дејствује на HJ . Напротив, *к о н ц е н т р о в а н а* HNO_3 оксидише не само HJ , већ чак и HCl . У овом случају реакција је ипак повратна:



Смеша из концентроване HNO_3 и концентроване HCl назива се обично „*царском водом*“. Она дејствује знатно енергичније него свака од ових киселина засебно. Тако, чак се и Au и Pt лако растварају у царској води, дајући одговарајуће хлориде по схеми:

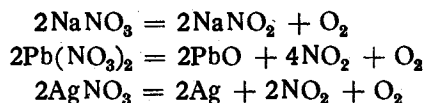


Као активни фактор царске воде јавља се с једне стране хлор у насцентном стању, с друге — нитрозилхлорид, који га лако отпушта.^{39,40}

Поред оксидационе код HNO_3 је врло јако изражена и киселинска функција. Пошто се при разблаживању прва од њих јако смањује, друга пак појачава, реакција с многим металима у разблаженом HNO_3 тече према општем типу, тј. уз ослобађање водоника. Последњи се обично не издваја, него се троши на редукцији вишка HNO_3 до деривата азота ниже валентности, чак до NH_3 . По правилу, добија се смеша разних редукционих производа.⁴¹⁻⁴⁴

Као врло јака једнобазна киселина HNO_3 гради под обичним условима потпуно постојане соли, које добро кристалишу. Слично самом јону NO_3^- већина нитрата је безбојна. Скоро сви нитрати су лако растворљиви у води.

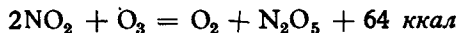
При загревању нитрата изнад њихове температуре топљења (а по неки пут још и пре тога), они се разлажу, при чему карактер разлагања зависи од природе катјона. Соли најактивнијих метала, (који се у напонском реду налазе лево од Mg) издвајајући кисеоник прелазе у одговарајуће нитрите соли мање активних метала (Mg—Cu) распадају се градећи оксиде, а још неактивнијих (десно од Cu) — слободне метале. Као пример нека послуже наведене реакције термичког распадања нитрата:



Неједнаки карактер тока ових реакција условљен је различитом постојаношћу одговарајућих нитрита и оксида на температурама распадања: под тим условима натријумнитрит је још постојан; нитрит Pb већ је непостојан, али му је постојан оксид код Ag и прво и друго једињење је непостојано, због чега се сребро и издваја у виду слободног метала.

Због тога што соли азотне киселине на високим температурама лако отпуштају кисеоник, њихове смеше са запаљивим материјама сагоревају необично брзо. На овом принципу почива употреба нитрата у пиротехници и за израду црног барута.⁴⁵⁻⁴⁷

Анхидрид који одговара азотној киселини може да се добије узајамним дејством између NO_2 и озона:



Анхидрид азотне киселине (N_2O_5) гради безбојне кристале који се распљивују на ваздуху. Они су врло испарљиви, а испарење је праћено разлагањем пара азотног анхидрида на диоксид азота и кисеоник. Слично распадање дешава се и под утицајем светлости. Уопште N_2O_5 је крајње непостојан и некад се разлаже са експлозијом.

Пошто је веома јако оксидационо средство, анхидрид азотне киселине бурно реагује са многим органским материјама. Са водом гради азотну киселину.⁴⁸⁻⁵³

Допуне

1. Сви оксиди азота, дејствујући на растопљен бакар, потпуно се разлажу стварајући CuO и N_2 . На основу количине оксида бакра и запремине издвојеног азота, може да се установи формула полазног оксида.

2. Изузимајући N_2O сви су остали оксиди азота отровни. Опасност од тровања повећава се тиме, што се путеви за дисање у датом случају сразмерно слабо надражују и тиме појаве (бол у грудима, јако гушење итд.) наступају обично тек неколико часова после удисања. Ваздух који садржи 0,5 мг/л оксида азота после једночасовног удисања може да

изазове по живот опасне оболење. Као мера прве помоћи при јаким тровањима, препоручује се обилна употреба млека, удисање кисеоника, а такође и убризгавање камфора. Пострадали треба да буде у потпуном миру. При хроничном тровању опажа се лупање срца, катар путева за дисање, крволитгање, и јако општењење зуба. Максимално допуштени садржај азотовог оксида у ваздуху индустријских просторија износи 0,005 мг/л.

3. Добијен термичким разлагањем NH_4NO_3 или на смеси 2NaNO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ азот-субоксид увек садржи трагове NO , од кога може да се ослободи пропуштањем кроз раствор FeSO_4 . Згодна метода за добијање чистог азотсубоксида је слабо загревање сулфатминске киселине (§ 1 доп. 33) с претходно прокључалом (ради удаљења оксида азота) 75%-ном азотном киселином. Реакција под тим условима квантитативно тече по једначини: $\text{HNO}_3 + \text{NH}_2\text{SO}_3\text{OH} = \text{N}_2\text{O} + \text{SO}_2(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$. Из 4 гр. $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{OH}$ и 10 мл HNO_3 може да се добије око 1 л. N_2O .

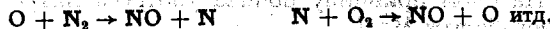
4. Молекул N_2O је линиски [$d(\text{NN}) = 1,13 \text{ \AA}$, $d(\text{NO}) = 1,19 \text{ \AA}$] Азотсубоксид (т. т. -91° , т. к. -89°) је стални саставни део ваздуха (0,0005% по запремини). Једна запремина воде апсорбује на 0° око 1,3, а на 25° — око 0,6 запремина N_2O . Хлађењем засићених раствора стварају се кристалохидрати састава $\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, чије загревање може да послужи као згодна метода за добијање врло чистог N_2O .

5. Термичка дисоцијација азотсубоксида постаје приметна тек изнад 500° . Супротно NO , с кисеоником се он не једини. Његова смеша с водоником, или амонијаком јако експлодује при загревању. У киселим воденим растворима H_2SO_4 лагано редукује N_2O до слободног азота, Sn^{++} до хидроксиламина, а Ti^{++} — до амонијака.

6. У главном тексту дата једначина узајамног дејства Cu с HNO_3 даје само главни ток процеса. У самој ствари истовремено теку и споредне реакције, услед чега је азотмоноксид помешан с другим гасовитим продукцима — NO_2 , N_2O и N_2 . Количине ових примеса зависе од концентрација полазне киселине и других услова огледа. При добијању азотмоноксида по поменутој реакцији згодно је употребити обични апарат за добијање гасова (в. сл. 69): у средњу лопту стављају се бакарне струготине и затим се апарат напуни азотном киселином спец. теж. 1,2.

Врло чист азотмоноксид може да се добије пропуштањем сумпордиоксида кроз топлу азотну киселину спец. теж. 1,15. Равномерну струју NO могуће је добити по реакцији $\text{FeCl}_2 + \text{NaNO}_2 + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$, лаганим доливањем јакор раствора NaNO_2 у балон који садржи раствор FeCl_2 (или FeSO_4) у соној киселини. Још једна згодна метода за добијање NO заснива се на реакцији $2\text{HNO}_2 + 2\text{HI} = 2\text{NO} + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. За овај случај 50%-на сумпорна киселина лагано се додаје раствору, који је 4M у односу NaNO_2 и 1M у односу на KI .

7. Стварање азотмоноксида из елемената је изгледа ланчана реакција која се развија по схеми:



Без обзира на своју ендотермност, азотмоноксид (т. т. -164° , т. к. -151°) приметно се разлаже на елементе тек на 500° . У течном и чврстом стању он је плаво обојен. Сто запремина воде растварају на 0° око 7 запремина овога оксида. Фосфор који тиња гаси се у овом гасу, али онај, који јако гори продужава горење.

Смеша NO с истом запремином H_2 експлодује при загревању. Под високим притиском азотмоноксид (500 *atm*) већ на обичним температурама оксидише сумпордиоксид по једначини: $2\text{NO} + 2\text{SO}_2 = 2\text{SO}_3 + \text{N}_2$. У раствору SO_2 редукује азотмоноксид до N_2O , јон Cr^{++} — у киселој средини до хидроксиламина, а у неутралној — чак до амонијака. Исто тако до амонијака редукује се NO и водоником *in statu nascendi*. Напротив, дејством јаких оксидационих средстава (CrO_3 , HMnO_4 , HOCl и тсл.) NO се оксидише до азотне киселине. Озон лако преводи азотмоноксид у N_2O_5 . С хлороводоником NO ствара, на врло ниским температурама, првен адциони производ састава $\text{NO} \cdot \text{HCl}$, који је постојан само у чврстом стању.

8. Молекул NO окарактерисан је растојањем $d(\text{NO}) = 1,15 \text{ \AA}$ и врло малом поларношћу, (дужина дипола 0,03 \AA). По питању његове електронске структуре постоје три основна гледишта, која могу да се изразе следећим формулама:



Прва формула (класична) не одговара ни малом растојању језгара, ни малој поларности молекула. Избор између друге (Паулинг, 1931 год.) и треће (Б. В. Нерасов, 1946 г.) не може потпуно образложено да се изврши, но обе оне боље одговарају структурним карактеристикама молекула NO , него класичне.

9. Друга од датих формула за NO садржи две врте и једну т р о с е л е к т р о н с к у везу. Постојање ове је предложио Паулинг (1931 год.) такође и за неке друге случа-

јеве, например, за молекулу кисеоника, који с тог гледишта има формулу $:O:::O:$, која садржи једну просту везу и две троелектронске. Неки разлози које говоре у прилог овоме су могућност постојања у гасовитој фази сразмерно непостојаног молекуларног јона He_2^+ [$d(HeHe) = 1,09 \text{ \AA}$ који је спектроскопски установљен; енергија дисоцијације (на He и He^+) износи 108 ккал/мол.] Према Паулингу, енергија троелектронске везе једнака је приближно половини енергије прсте везе између истих атома тј. она је приближно два пута слабија од обичне двоелектронске везе. Као и у случају NO вероватнија је структура молекула по типу $:O\equiv O:$ са два неспарена електрона.

10. Молекул $CINO$ има троугласти облик [$d(CIN) = 1,95 \text{ \AA}$, $d(NO) = 1,14 \text{ \AA}$, $\angle CINO = 116^\circ$]. Реакција добијања нитрозилхлорида (т.т. -61° , т.к. -6°) из NO и хлора најбоље се изводи на 50° у присуству дрвеног угља (који игра улогу катализатора). Аналогно хлору, NO реагује с бромом, стварајући црно-мрк нитрозилбромид ($NOBr$). Супротно $NOCl$, чије приметно термичко разлагање почиње тек изнад 100° , нитрозилбромид (т.т. -55° , т.к. -2°) делимично се разлаже већ под обичним условима. Одговарајуће јодно једињење није познато, а флуорово може да се добије реакцијом двоубе измене између $NOCl$ и AgF . Нитрозилфлуорид (NOF) је безбојни гас (т.т. -133 , т.к. -60°). С хемиске стране сва три нитрозилхалогенида одликују се лакоом предаје свога халогена другим материјама. Например, за нитрозилфлуорид је веома карактеристична реакција са силицијумом, бором и црвеним фосфором, који се у парама NOF распламе. Као производи реакције постају одговарајући флуориди и азот моноксид. При лаганом мешању NOF и OF_2 реакција иде по схеми: $NOF + OF_2 = O_2 + NF_3$, а брзо мешање оба гаса праћено је експлозијом. Нитрозилхлорид може да ствара комплексна једињења с хлоридима низа метала (Pt , Sn , Sb и др.). Водом се лако хидролизује на HCl и HNO_2 .

11. Молекул NO_2 се одликује малом поларношћу (дужина дипола $0,08 \text{ \AA}$). Започета на приближно 140° реакција стварања азотдиоксида из NO и кисеоника приметно је реверсивна. Положај њене равнотеже на различитим температурама показан је на сл. 177. Као што се из ње види изнад 620° азотдиоксид под обичним притиском не може да постоји.

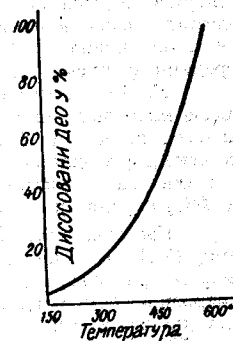
12. Лабораториско добијање NO_2 и N_2O_4 згодно се изводи жарењем сувог $Pb(NO_3)_2$ (у смеши са истом запремином претходно ижареног песка). Азотдиоксид који се издваја при разлагању по схеми $2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2$ скупља се у охлађеном реципијенту.

13. Поред равнотеже $N_2O_4 \rightleftharpoons NO_2 + NO_2$ у течном азотдиоксиду постоји изгледа незнатна електролитичка дисоцијација по схеми: $NO_2 + NO_2 \rightleftharpoons NO^+ + NO_3^-$. Метални натријум реагује с њим брзо, али мирно стварајући NO и $NaNO_3$, који је као и друге соли нерастворан у течном азотдиоксиду. Растворен у њему $NOCl$ са многим металима даје одговарајуће хлориде.

14. Ако се израчуна целокупни број спољашњих електрона у молекулу NO_2 , то се добија цифра 17 (5 код азота и $2 \cdot 6$ код кисеоника). Пошто валентну везу остварује електронски пар, овај мора бити у систему постојанији него појединачни електрон. Зато се може очекивати, да ће молекул с непарним бројем електрона („непарни“ молекули) бити нарочито склони различитим адитивним реакцијама, например, — полимеризацији (тј. међусобној адитији). Исправност ове претпоставке потврђује се већ том чињеницом, што се огромна већина свих постојаних материја састоји из „парних“ молекула. У малобројне изузетке долази, азотмоксид, који има у молекулу 11 спољних електрона и лако се једини с низом разних материја, али неке приметне знаке полимеризације показује само на ниским температурама. Према резултатима магнетних мерења, у течном стању на -163° количина полимеризованих молекула (NO)₂ достиже 95%. Чврст азотмоксид се састоји изгледа само од таквих молекула.

15. Реакција адитије кисеоника на NO нарочито је занимљива у том погледу што је она једна од врло мало познатих случајева, код којих се при повишењу температуре хемиски процес не само не убрзава, него се чак донекле успорава. Веома вероватно објашњење ове аномалије брзине је, што у реакцији ступају само димерни молекули (NO)₂, чија се верованоћа постојања врло брзо умањује с повишењем температуре.

16. Гасовити флуорид азотне киселине (NO_2F) (т.т. -166° , т.к. -72°) постаје по једначини $4NO + F_2 = N_2 + 2NO_2F$. Он не реагује са водоником, сумпором и угљем, но слично NOF преводи силицијум, бор, фосфор и многе неметале у њихове флуориде. Водом се разлаже на HF и азотну киселину. Аналоган хлорид NO_2Cl може да се добије дејством озона на $NOCl$. То је безбојан гас (т.т. -145° , т.к. -16°). Хлорид азотне киселине се ствара (но само лагано) такође дејством Cl_2 на N_2O_4 . Водом се лако хидролизује на HCl и HNO_2 .



Сл. 177. Равнотежа термичке дисоцијације азотдиоксида

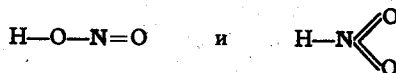
17) Амидно једињење — **нитрамид** (NO_2NH_2) — који по структури одговара халогенидима азотне киселине, може да се добије само сложеним посредним путем. То је безбојна кристална, сама по себи, слабо постојана материја (т.т. 75° с разлагањем), лако се раствара у води, алкохолу и етру. У воденом раствору нитрамид има слабо изражен кисели карактер ($K = 3 \cdot 10^{-7}$). Ипак дејством база не добијају се соли, већ се он сам распада на N_2O и H_2O . Издвојена је за сада само једна његова со — HgNNO_2 .

18. Најпогодније је добити анхидрид азотасте киселине (т.т. -102° , т.к. $+4^\circ$), ако се на As_2O_3 (или скроб) капаље 50% -на HNO_3 . NO и NO_2 који се стварају по реакцији $2\text{HNO}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 = 2\text{HAsO}_3 + \text{NO} + \text{NO}_2$ у еквивалентним количинама при пропуштању кроз цев, спуштену у смешу за клађење, лако се једине. Анхидрид азотасте киселине ствара се такође (у виду сиво-плавог праха) при пропуштању електричних варница кроз течан ваздух.

19. На 25° и под обичним притиском количина N_2O_3 у равнотежном систему $\text{N}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{NO}_2$ износи само 10,5%, а на 100° — 1,2%. Структура анхидрида азотасте киселине изражена је формулом: $\text{O}=\text{N}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$. Просторна структура овог молекула још није проучена.

20. Проучавање унутрашње структуре кристала NaNO_2 показало је да јон NO_2^- има троугласти облик с параметрима $d(\text{NO}) = 1,14 \text{ \AA}$ и $\alpha = 132^\circ$. У растворима се нитрити полагано оксидишу ваздушним кисеоником и стварају одговарајуће нитрате.

21. За азотасту киселину [$K = 5 \cdot 10^{-4}$] вероватне су две структуре које могу да пређу једна у другу:



Нитрити активних метала (на пример NaNO_2), изграђени су изгледа према првој од њих, нитрити слабо активних (AgNO_2) — по другој. Комплексна и органска једињења позната су за оба облика HNO_2 . Оксидација до азотне киселине помоћу H_2O_2 иде само у киселој средини и преко интермедијарног стварања перазотасте киселине — HOONO .

22. Као једињења, која одговарају базној функцији HNO_2 , могу да се сматрају једињења нитрозила опште формуле NOX , где је X — једновалентни анион. Мада нитрозилхалогениди $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ или Br по својим особинама су веома далеко од типичних соли ипак се неке друге материје типа као што су (NOClO_4 , NOBF_4 , $(\text{NO})_2$ [PCl_5] и др. приближују к њима. Тако кристална структура NOClO_4 , (који се лако добија дејством смеше $\text{NO} + \text{NO}_2$ на врло јаку перхлорну киселину) истог је типа са структуром NH_4ClO_4 .

Као соли нитрозила (NOHSO_4) треба посматрати такође и нитрозил сумпорну киселину (VIII, § 1, доп. 64). То је безбојна кристална материја која се згодно добија дејством SO_2 на јако охлађену пушљиву HNO_3 . На 73° она се топи и лагано прелази у пиросулфат нитрозила, који може да се добије такође непосредним дејством NO_2 на течни сумпордиоксид (по схеми: $3\text{NO}_2 + 2\text{SO}_2 = (\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{NO}$). Интересантно је да се безбојни кристали $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$ не само топи, но и кључа без разлагања (т.т. 217° , т.к. 360°). Слично другим раније датим једињењима нитрозила типа соли, он садржи у своме саставу позитивне јоне нитрозононијума — NO^+ . Могућно је да је за стварање таквих јона (као резултат дисоцијације HNO_2 по базном типу) везано и оксидационо дејство азотасте киселине.

23. Азотмоноксид може да учествује у стварању једињења и као радикал који је негативно једновалентан (NO^-). Тако дејством азотмоноксида на раствор Na или Ba у течном амонијаку су добивени NaNO и $\text{Ba}(\text{NO})_2$ који имају карактер соли (и нису идентични са раније описаним солима хипоазотасте киселине).

24. Дејством азотасте киселине с хидросиламином по схеми: $\text{HONH}_2 + \text{ONOH} = \text{H}_2\text{O} + \text{HONNOH}$ ствара се хипоазотаста киселина ($\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$) којој одговара структурна формула $\text{H}-\text{O}-\text{N}=\text{N}-\text{O}-\text{H}$. Ова киселина је врло експлозивна кристална материја која се лако раствара у води, алкохолу и етру. Чувањем у сувом стању и у растворима хипоазотаста киселина се постепено разлаже углавном по схеми $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3 = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. Пошто је ово распадање практично нереверсивно, то се не сме, изгледа, N_2O сматрати као анхидрид хипоазотасте киселине. Различно од других нитрамида, који се брзо разлажу у базној средини, хипоазотаста киселина се брже разлаже у киселој.

Киселе особине $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$ врло су слабо изражене ($K_1 = 9 \cdot 10^{-8}$, $K_2 = 1 \cdot 10^{-14}$) а оксидационе пак код ње практично не постоје. С насцентним водоником тешко се редукује до хидразина, а дејством кисеоника из ваздуха лагано даје смешу HNO_2 и HNO_3 , док је јака оксидациона средства (на пример, HMnO_4) оксидишу до HNO_3 . Већина соли $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$ зв. х и п о н и т р и т и тешко су растворни у води. Лако растворни $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$ може да се добије редукцијом NaNO_2 помоћу натријумамалгама. Најкарактеристичнија за хипоазотасту киселину је тешко растворна жута среброва со — $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_3$ (која се на светлости постепено разлаже). Поред неутралних са $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$ познате су и киселе соли. При загревању

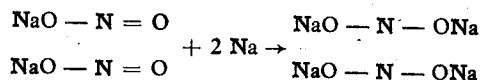
и сама киселина и њене соли се разлажу (каткад и с експлозијом). На пример, $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ се разлаже на 335° при чему постају Na_2O , NaNO_2 , NaNO_3 и N_2 .

25. Прилично сложеним путем (дејством CH_3ONa , NH_2OH и CH_2ONO_2 у CH_3OH) може да се добије х и п о н и т р а т натријума ($\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$) — со у слободном стању непознате *хидроазотне* киселине ($\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$). Њој одговара вероватно једна од следећих структурних формула:



Поред безбојног и у води добро растворног $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$ добијени су и тешко растворни хипонитрати низа дивалентних метала (Ca, Sr, Ba, Pb, Cd). Сви су они сами по себи и у базној средини доста постојани. Разблажене киселине их разлажу по схеми: $2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O} + 2\text{HNO}_2$ а концентроване — по схеми $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3 = \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$. Ова реакција није реверсивна и стога хипоазотна киселина може да се сматра као хидрат азотмооксида само формално. Дејством оксидационих средстава (међу њима и ваздушног киссоника) хипонитрати се врло лако преводe у нитрите.

26. Дејство металног натријума на NaNO_2 у течном амонијаку праћено је издвајањем жутог праха састава $(\text{Na}_2\text{NO}_2)_x$. Реакција иде вероватно по схеми:



Производ који се ствара, постојан само при потпуном отсуству влаге је со *хидроазотна* киселине (H_2NO_2 или $\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$). Њега треба сматрати изгледа као хидразин, код кога су сви водоници замењени хидроксилним групама. Слично $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$ хидроазотаста киселина могла би да се сматра као хидрат азотмооксида ($2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$) само формално. У слободном стању она није добијена. У присуству чак трагова воде (или при загревању изнад 100°) $\text{Na}_4\text{N}_2\text{O}_4$ разлаже се с експлозијом.

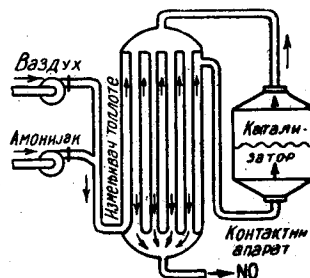
27. Оксидацијом калијум-хидроксиламиндисулфоната $[\text{HON}(\text{SO}_2\text{OK})_2]$ у базној средини ствара се пурпурно-црвен раствор из кога могу да се издвоје жути кристали састава $\text{ON}(\text{SO}_2\text{OK})_2$. Ово једињење је сулфодериват непознате ни у слободном стању ни у облику простих соли *хидроазотне* киселине (H_2NO_3 или $\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$) која би формално могла да се сматра као хидрат азотдиоксида. Према подацима магнетних испитивања кристали имају удвојену формулу, док у раствору — једињењу одговара проста формула. То показује на малу јачину везе $\text{N}-\text{N}$ у вероватној структури хидроазотне киселине: $(\text{HO})_2\text{ON}-\text{NO}(\text{OH})_2$.

28. Схема постројења за оксидацију амонијака приказана је на сл. 178. Катализатор, легура платине са 5—10% родијума, начињен је у облику танког сита, кроз које се продувава смеша полазних гасова. Сместа амонијака са ваздухом која се употребљава у пракси не садржи више од 12% NH_3 по запремини. Максимални принос азотмооксида износи око 98% од теориског.

29. У индустријским размерама остварење превођења NO у HNO_3 показује знатне тешкоће, које су углавном условљене релативно спорим током реакције $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$, а делимично због смањења брзине растварања NO_2 са повећањем концентрације HNO_3 . Да би се што потпуније искористио NO потребни су уређаји за апсорпцију великог капацитета са јако развијеном унутарњом површином, при чему концентрација HNO_3 , која се добија под обичним условима износи свега око 50%. Пошто повећање притиска убрзава како оксидацију NO , тако и апсорпцију NO_2 то потребни капацитет уређаја за апсорпцију при раду са повећаним притиском нагло се смањује, а концентрација добивене HNO_3 повећава се до 65% на 10 *атм*. Врло концентрована (98%) HNO_3 може да се добије реакцијом између воде или разблажене киселине и течног N_2O_4 и киссоника под притиском од 50 *атм*. Ова „директна синтеза“ обично се врши на 70° . Добивена киселина може да се чува у алуминиским цистернама.

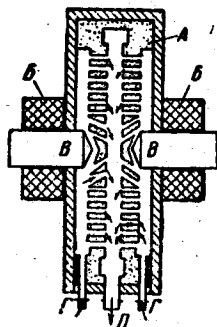
30. Схема једне од конструкција пећи за „сагоревање ваздуха“ дата је на сл. 179. Слова схеме приказују следеће делове пећи: А — облога, Б — електромагнет, В — електроде, Г — улаз ваздуха, Д — излаз нитрозних гасова.

Мада при техничком извођењу процеса количина NO у гасној смеси, која је прошла кроз лук, износи свега око 2% по запремини, ипак то не игра нарочиту улогу, с обзиром



Сл. 178. Схема инсталације за каталитичку оксидацију амонијака

да је полазна сировина — ваздух — бесплатна. Много значајнији недостатак лучне методе је велики расход енергије. За њено боље искоришћење, целисходно је поћи од ваздуха претходно обогаћеног кисеоником, што у ствари повећава капацитет постројења. Настали гасови се обично одмах превode у тзв. норвешку шалитру — $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ која се затим употребљава као цењено минерално ђубриво.



Сл. 179. Схема пећи за „сагоревање ваздуха“

31. Као што се види из главног текста при лабораториском добијању азотне киселине искоришћује се само један водоник из H_2SO_4 . Ово долази отуда што се на високим температурама, потребним да би се у реакцији увео и други водоник, постала HNO_3 јако разлаже, а апаратура за њено добијање брзо би се оштетила. Сем тога уместо лако топљивог NaHSO_4 под тим условима добио би се тешко топљив Na_2SO_4 који би било врло тешко удаљити из реакционог простора.

32. Структура молекула азотне киселине може се скраћено изразити формулом HONO_2 . Вредност $d(\text{NO})$ за везу с хидроксилним кисеоником износи 1,41 Å, за везу са два друга кисеоника — 1,22 Å. Угао ONO у групи — NO_2 износи 130° . Јон NO_3^- (у кристалима NaNO_3) има структуру равностраног троугла са азотом у центру [$d(\text{NO}) = 1,21 \text{ \AA}$].

33. У безводној азотној киселини (т.т. — 41°) постоје равнотеже по схемама:



Уколико се она више разблажује водом утолико се равнотежа више помера улево и замењује нормалном јонизацијом: $\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$. Ипак чак обична концентрована HNO_3 садржи изгледа неке незнатне количине и N_2O_5 и катјона нитрония (NO_2^+).

34. Безводна HNO_3 је добар растварач за неке соли (углавном нитрате једновалентних метала) и слободних киселина. Такви раствори по правилу имају високу електропроводљивост што указује на присуство јонизације, на пример, по схеми: $\text{KNO}_3 + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{K}^+ + [\text{H}(\text{NO}_3)_2]^-$. Комплексни анјон $[\text{H}(\text{NO}_3)_2]^-$ по својој структури аналоган је анјону HF_2^- (VII § 1, доп. 17): У оба случаја градител комплекс је H^+ с координационим бројем 2. Двојни нитрати калијума, рубидијума и цезијума (а такође и неки комплексни катјони, који одговарају структурном типу $\text{M}[\text{H}(\text{NO}_3)_2]$ били су издвојени у чврстом стању.

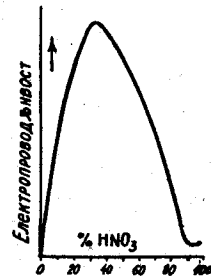
35. У таблаци су изнети подаци, који приказују зависност специфичне тежине и температуре кључања водених раствора од процентног садржаја HNO_3 у њима.

% HNO_3	100	94,1	86,0	68,4	65,3	47,5	24,8
Специфична тежина	1,51	1,49	1,47	1,41	1,40	1,30	1,15
Температура кључања ($^\circ\text{C}$)..	86	99	115	122	119	113	104

Из ових података се види, да максималну температуру кључања (122°) има раствор који садржи 68,4% HNO_3 . Зато ће се раствор ове концентрације свакако добити приликом упаравања како разблаженије, тако и концентрованије киселине. За добијање ове последње треба поновити дестилацију обичне 65%-не HNO_3 с концентрисаном H_2SO_4 . Електропроводљивост водених раствора азотне киселине показана је на сл. 180. Као што се види, максималну електропроводљивост има 30 %-ни раствор.

36. Облици азотне киселине с повећаном количином хемски везане воде — $\text{NO}(\text{OH})_2$ и $\text{N}(\text{OH})_3$ — нису познати. Соли натријума (Na_2HNO_4 , Na_2NO_4 , $\text{Na}_2\text{H}_2\text{NO}_5$) које њима одговарају стварају се при топљењу NaNO_3 с Na_2O или NaOH . Ипак особине добијених материја говоре за то да оне нису индивидуална једињења већ растопи.

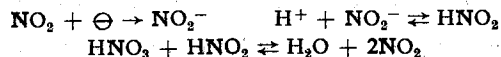
37. Као примарни производ редукције концентроване HNO_3 појављује се изгледа азотаста киселина. Ако се процес одиграва у слабиим растворима, то се од гасова, који су њеним распадењем постали издваја само NO (док NO_2 реагује с водом и даје HNO_3 и NO). Уколико се повишава концентрација, све већи значај почиње да има реверсивност реакције $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_3 + \text{NO} + 33 \text{ ккал}$. Мада је њена равнотежа при еквивалентним односима реагујућих материја јако померена удесно, ипак се сукцесивним повишењем концентрације HNO_3 она све више помера улево.



Сл. 180. Електропроводљивост раствора азотне киселине

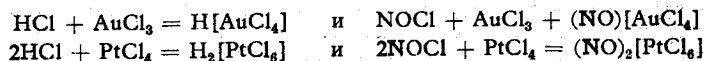
Према томе као главни крајњи производ редукције концентроване HNO_3 није NO већ NO_2 .

38. Реакције оксидације помоћу HNO_3 су аутокаталитички процеси, код којих улогу катализатора игра азотдиоксид. Далеко јаче оксидационо дејство пушљиве азотне киселине у сравњењу са обичном, условљено је присуством у првој већих количина NO_2 . Ток аутокаталитичких реакција може да се изрази следећим елементарним процесима:



Одавде излази да за почетак реакције као оксидациони катализатор, који се претходно уноси у азотну киселину могу да се искористе кристали било ког нитрита.

39. У главном тексту дата реакција растварања Au и Pt у царској води претставља само о с н о в н и процес. На њу се наставља стварање комплексних киселина и њихових нитрозо соли по схеми:



Релативни значај ових секундарних реакција зависи од односа концентрација соли и азотне киселине.

40) За справљање царске воде из концентрованих HNO_3 и HCl која се обично при- мењује у лабораториској пракси еквивалентни односи запремина износе приближно 1 : 3,6

41) Карактер производа редукције HNO_3 врло много зависи од низа фактора — концентрације киселина, природе редукционог средства, температуре итд. Како утиче концентрација саме киселине (под осталим истим условима) показано је, на пример, на сл. 181. Кључањем у киселој средини са прахом алуминијума (или цинковом струготином) нитрати могу да се квантитативно редукују до амонијака.

42) У доста јаким растворима азотне киселине (више од 2 М) помоћу оптичких метода могуће је такође непосредно установити постојање њених недисосованих молекула. Под тим условима успело је такође да се оцени константа киселе дисоцијације HNO_3 , при чему се добила вредност $K = 21$.

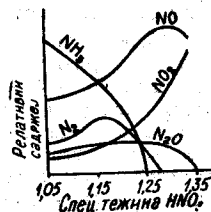
43. Б а з а функција код HNO_3 испољава се при њеној реакцији са HF (VII § 1, доп. 11) и са неким другим киселинама. У свим таквим случајевима дисоцијација HNO_3 тече уз стварање катјона NO_2^+ , на пример, по схемама: $\text{HNO}_3 + 2\text{HClO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^+ + 2\text{ClO}_4^-$ или $\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^+ + 2\text{HSO}_4^-$. Неке соли нитронијума — NO_2ClO_4 , NO_2HSO_4 , NO_2HSeO_4 , $\text{NO}_2\text{HS}_2\text{O}_7$ — добијене су и у чврстом стању. Оне се водом одмах хидролизују до одговарајућих слободних киселина. Производима, који формално одговарају б а з н о ј функцији HNO_3 , могу да се сматрају такође халогениди азотне киселине и нитрамид.

44) Реакцијом безводне HNO_3 са флуором на 20° може да се добије производ замене в о д о н и к а азотне киселине флуором — *флуорнијрай*. Реакција његовог стварања иде по једначини: $\text{F}_2 + \text{HNO}_3 = \text{HF} + \text{FNO}_2$.

Флуорнитрат је безбојан гас са карактеристичним загушљивим мирисом (т.т. -175° ; т.к. -46°). При стајању он се доста брзо разлаже, а при додиру са неким органским материјама (алкохол, етар и сл.) експлодује. У води се флуорнитрат доста добро раствара, при чему се само сразмерно полако разлаже. При узајамном дејству с разблаженим раствором NaOH реакција иде изгледа по једначини: $2\text{FNO}_2 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaNO}_2 + \text{F}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. Реакција са јаким раствором NaOH праћена је издвајањем кисеоника. FNO_2 са сирћетном киселином, перманганатом и већином метала не реагује, а са SbCl_3 и TiCl_3 даје жута чврста адидиона једињења. Аналогно флуорнитрату у виду двојних једињења с пиридином били су такође издвојени деривати свих других халогена.

45. Ц р н и б а р у т је врло брижљиво направљена смеша KNO_3 са сумпором и угљеном. Први познат рецепт за његово справљање дат је 1250 год. у „књизи огња“ од Максима Грека на следећи начин: „Узми једну фунту живог сумпора, две фунте липовог или врбовог угља, шест фунти шалитре. Врло полако истрљај све ове три материје на мраморној плочи и помешај.“

Тзв. „нормални“ барут (68% KNO_3 , 15% S и 17% C) одговара приближно саставу, $2\text{KNO}_3 + 3\text{C} + \text{S}$; иначе се однос количина саставних делова мења према појединим врстама. Реакција сагоревања црног барута углавном иде према сумарној једначини: $2\text{KNO}_3 + 3\text{C} + \text{S} = \text{N}_2 + 3\text{CO}_2 + \text{K}_2\text{S} + 169 \text{ ккал}$, мада се делимично стварају такође и CO ,



Сл. 181. Продукти редукције HNO_3 гвожђем

K_2CO_3 , K_2SO_4 и K_2S_2 . Због присуства и чврстих материја међу продукцима сагоревања експлозија црног барута праћена је појаром дима. Напротив, пироксилин не образује чврсте продукте при сагоревању. Зато и барут, справљен на тој основи, сагорева без дима (тзв. бездимни барут).

46. Већина експлозивних материја справља се дејством азотне киселине на нека органска једињења под одређеним условима. На пример, полазећи од целулозе (обично у облику памука) добија се пироксилин по схеми: $C_6H_{10}O_5 + 3HNO_3 = 3H_2O + C_6H_7O_2(ONO_2)_3$

Мала јачина везе азота с кисеоником и близина кисеоника атому угљеника и водоника условљава непостојаност молекула пироксилина. Због тога он може да се разлаже по схеми: $2C_6H_7O_2(ONO_2)_3 = 3N_2 + 9CO + 3CO_2 + 7H_2O$. Пошто распадање пироксилина тече екзотермно, то и вода слично осталим производима разлагања издваја се у гасовитом стању. Тренутно стварање огромне запремине гасовитих материја из мале запремине чврстог пироксилина, условљава ефекат који се назива експлозијом. На пример, сваки килограм пероксилина може да изврши рад при експлозији, који износи 470 кил. к.гм.

47. По карактеру свог дејства сви експлозивни се деле на иницијалне, бризантне и потискујуће. Први (детонатори типа азидна олова) одликује се највећом брзином разлагања, које може бити изазвано механичким дејством — ударом, притиском итд. Иницијалне експлозивне материје употребљавају се за пуњење каписла у патронама, гранатама и минама итд.

Бризантни експлозивни одликују се нешто мањом брзином распадања, али која је ипак врло велика. На пример, брзина простирања експлозивног таласа пироксилина износи око 6300 м/сек. При таквом скоро тренутном распадању експлозивних материја ствара се огромна запремина гасова који врше нагао притисак на околну средину. Бризантни експлозивни употребљају се за пуњење граната, мина авионских бомби итд., а такође и при разним подземним радовима. Обично они експлодују само од детонације тј. од експлозије мале количине било каквог иницијалног експлозива у непосредној близини.

Потискујући експлозивни експлодирају само од детонације и одликују се сразмерно спорим распадењем. На пример брзина простирања експлозивних таласа црних барута износи свега 300—400 м/сек. Оваква експлозивна средства употребљавају се за пуњење патрона, ганади и граната. Захваљујући сразмерној спорој разлагања потискујућих експлозива таче или граната има времена, да после експлозије напусти цев и да створи излаз насталим гасовима. Напротив, када би се патрони пунили чистим пироксилином цев би се у тренутку пуцања распала. Зато се израда бездимних барута на бази пироксилина своди углавном на смањивање брзине његовог распадања додавањем неких материја, које немају карактер експлозива.

48. Поред реакције која је дата у главном тексту анхидрид азотне киселине (т.т. субл. 32°) може да се добије одузимањем воде од врло концентроване HNO_3 помоћу P_2O_5 или пропуштањем сувог хлора кроз сув $AgNO_3$. Ова последња реакција тече по једначини $2Cl_2 + 4AgNO_3 = 4AgCl + 2N_2O_5 + O_2$. Кристали анхидрида азотне киселине састоје се из јона NO_2^+ и NO_3^- а у парама он се састоји из појединих молекула, чија структура одговара формули $O_2N-O-NO_2$.

49. Резултати изучавања брзине разлагања паре анхидрида азотне киселине по сумарној једначини $2N_2O_5 = O_2 + 2N_2O_4$ указује на то да реакција није бимолекулска него мономолекулска. Ово је условљено тиме, што је целокупна брзина хемиског претварања одређена његовом најспоријом фазом (IV § 3, доп. 3). У ствари при разлагању N_2O_5 постоје следећи елементарни процеси: $N_2O_5 + 19 \text{ ккал} \rightarrow O_2 + N_2O_4$ (спора реакција), $N_2O_5 + 10 \text{ ккал} \rightleftharpoons NO_2 + NO$ (брза), $NO + N_2O_5 + 2 \text{ ккал} \rightarrow 3NO_2$ (брза), $4NO_2 \rightleftharpoons 2N_2O_4 + 26 \text{ ккал}$ (брза). Енергија активације разлагања N_2O_5 износи 24 ккал/мол. На 0° половина његове полазне количине распада се за 10 дана, а на 20° — за 10 часова.

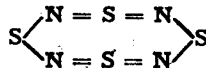
50. Дејством N_2O_5 на 100%-ни водоникпероксид постаје јако експлозивна материја, с нарочитим мирисом на хлорни креч. Овом врло слабо проученом једињењу приписује се формула перазотне киселине — HNO_4 . У раствору она се делимично ствара при реакцији 100%-ног H_2O_2 с концентрованом HNO_3 по реверсивној реакцији: $H_2O_2 + HNO_3 \rightleftharpoons H_2O + HNO_4$. Примењујући 70%-ну и још јачу HNO_3 долази до разлагања (које је праћено експлозијом), а са концентрацијама HNO_3 нижим од 20% до потпуне хидролизе $HOONO_2$.

51. При испаравању смеше N_2O_4 с вишком течног озона добија се врло непостојана бела материја, која по саставу одговара најпростијој формули NO_3 . Пошто реакција овог пероксида азота с водом иде споро по схеми $2NO_3 + H_2O = HNO_3 + HNO_2 + O_2$ њему одговара вероватно следећа структурна формула $O_2N-O-O-NO_2$.

52. Од једињења азота са сумпором мање или више добро су проучена само два и то: N_2S_4 и N_2S_2 . Прво од њих које се обично назива нитрид сумпора, постаје дејством сумпора на течан амонијак, према повратној реакцији: $16NH_3 + 10S \rightleftharpoons$

$\rightleftharpoons 6(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{N}_4\text{S}_4$. Равнотежа ове повратне реакције може бити практично потпуно померена удесно додатком AgJ , који везује јоне S^{2-} по схеми: $(\text{NH}_4)_2\text{S} + 2\text{AgJ} = 2\text{NH}_4\text{J} + 2\text{Ag}_2\text{S} \downarrow$. Нитрид сумпора се издваја из филтрата при његовом упаравању. По саставу N_4S_4 аналогно једињење азота познато је такође и са селеном, док нитриду телура одговара формула N_4Te_4 .

Структури нитрида сумпора одговара, изгледа, ова формула:



Он може да се пречисти дестилацијом у вакууму а такође прекристализацијом из угљен-дисулфида или бензола.

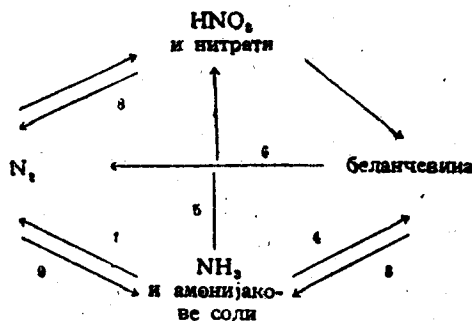
Чист нитрид сумпора су златно-жути или наранџасто-црвени кристали (т.т. 179°). У води је нерастворан, но врло се лагано разлаже при додиру с њом углавном по схеми: $2\text{N}_4\text{S}_4 + 15\text{H}_2\text{O} = 2(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_3$. Загревањем изнад температуре топљења (а такође и при удару) нитрид сумпора се разлаже експлозивно по реакцији: $\text{N}_4\text{S}_4 = 2\text{N}_2 + 4\text{S} + 128 \text{ ккал}$.

Код N_4S_4 је доста јако изражена склоност ка реакцијама адитије. На пример, познате су материје састава $\text{N}_4\text{S}_4 \cdot 2\text{Cl}_2$, $\text{N}_4\text{S}_4 \cdot 2\text{Br}_2$, $\text{N}_4\text{S}_4 \cdot 3\text{Br}_2$, $\text{N}_4\text{S}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ које добро кристалишу. Са последњим једињењем у течном амонијаку могу да се добију соли неких метала. Дејством S_2Cl_2 на нитрид сумпора ствара се жуто једињење састава $\text{N}_2\text{S}_4\text{Cl}$ у коме радикал $[\text{N}_2\text{S}_4]$ игра улогу једновалентног катјона. Поред хлорида познат је и низ других његових соли. Редукција N_4S_4 олово хлоридом (у раствору алкохола и бензола) доводи до стварања безбојног једињења састава $\text{N}_4\text{S}_4\text{H}_4$, које је постојано према води, но изнад 100° се разлаже на N_4S_4 , амонијак и сумпор.

53) При загревању раствора N_4S_4 у растварачима, који с њим хемиски реагују, долази до распадања нитрида сумпора са стварањем сулфида азота — N_2S_2 . Ово једињење је као крв црвена течност које се при хлађењу претвара у љубичасто-сиве кристале (т.т. 11°) по изгледу и мирису сличне јоду. У слободном стању N_2S_2 је непостојан и постепено се разлаже. Напротив његови раствори у органским растварачима у отсуству светлости су постојани. У води се N_2S_2 не раствара, али се постепено разлаже, при чему постају амонијак и талог сумпора. Загревањем или ударом N_2S_2 се разлаже експлозивно. Указано је такође на могућност добијања сулфида азота просте формуле NS_2 , жутих оксисулфида састава $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_4$ и $\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_8$ и белог оксисулфида састава $(\text{NSOX})_x$.

§ 4. Кружење азота. Азот је елемент изузетно важан за органски живот, јер га основа свих живих организама — беланчевина — садржи око 17%. У природи овај елемент непрекидно пролази кроз одређени циклус веома разноврсних претварања.

При разматрању појединих путева ових претварања послужимо се доњом схемом, на којој стрелице показују основне правце прелаза. Бројна ознака стрелица одговара бројевима у заградама, које се налазе у даљем тексту.



Слаба постојаност азотних једињења на високим температурама и у вишку водене паре приморава нас, да претпоставимо, да се при стварању земљине коре и при њеном даљем хлађењу велики део атмосферског азота сачувао у слободном стању. Такви минерали који садрже азота, као нитриди, уколико су и постали у већим количинама, морали су бити затрпани у дубоким слојевима земље изоловани од њене површине масивима испарљивих и лакших стена.

За развитак највише организоване материје — живе материје — неопходна једињења везаног азота могла су се образовати и на површини земљине коре само онда, када се она довољно охладила. Честа и моћна електрична пражњења у топлој и врло влажној

атмосфери далеких геолошких епоха изазивала су делимичну дисоцијацију водене паре на елементе и енергично везивање атмосферског азота у NO . Азотмоноксид је затим прелази у NO_2 и азотну киселину, која је с кишом падала на земљу и неутралисала се солима слабијих киселина (на пример, карбонатима). На тај начин, за примарни постанак једињења везаног азота у земљи има се захвалити елементарним непогодама (1).

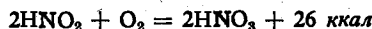
Развитком органског живота соли азотне киселине послужиле су биљкама као материјал за изградњу беланчевинастих материја (2). Из биља, беланчевина делимично прелазе у организме биљождера, а ови су служили као храна месождерима. Екскременти једних и других, њихове лешине, а такође и остаци саме биљке враћају земљи везани азот, који јој је био узет. Под утицајем нарочитих врста бактерија оне труле, тј. излажу се читавом низу компликованих биохемиских промена, при чему везани азот који они садрже, на крају прелазе у амонијак и амонијумове соли (3).

Ове крајње продукте трулења делимично поново узимају биљке (4), а делимично се подвргавају у земљишту даљем претварању у соли азотне киселине. Природни процес по коме се врши овај прелаз (5) зове се уопште „нитрификација“ и тече под утицајем две врсте микроорганизама: под утицајем нитрозобактерија и нитробактерија.

Процес оксидације амонијака и амонијумових соли на рачун ваздушног кисеоника служи као извор неопходне енергије за живот како једних тако и других. При томе између обе врсте бактерија постоји строга „подела рада“. Прве оксидишу амонијак само до азотасте киселине по схеми:



друге — оксидишу азотасту до азотне киселине:



Створена азотна киселина ступа у реакцију с карбонатима, који се у земљи налазе и преводи их у нитрате, које затим биље поново узима итд. На тај начин се затвара основни циклус претварања једињења везаног азота.

У овом главном циклусу постоје озбиљни извори губитака везаног азота. Доиста, познат део овог издваја се увек у слободном стању и при трулењу (6) и при нитрификацији (7). На сличан начин азот, везан у органским једињењима, прелази у слободан и при шумским и степским пожарима (8).

Други узрок губитака везан је за животну делатност „денитрификационих“ бактерија, које пре за свој живот неопходну енергију на рачун сагоревања органских материја кисеоником из нитрата по схеми: (C — угљеник органских материја):



Делатност ових бактерија води на тај начин непосредно превођењу нитрата у слободан азот (8), који изилази из циклуса кружења.

Упоредо с изворима губитака у природи, постоје и извори који га допуњавају. У том правцу се и данас продужава дејство атмосферског електричног пражњења (1). Приближно је израчунато да се тим путем у земљу сваке године унесе до 15 кг везаног азота на хектар.

Други извор допуне је животна делатност тзв. „азобактерија“ које су у стању да у присуству органских материја преведу слободан азот у амонијак (9). Процес, који оне изазивају иде, изгледа, по схеми (C — угљеник органских материја):



При повољним условима азобактерије су у стању да за једну годину накупе у земљи до 50 кг везаног азота на хектар.

Још много веће количине слободног азота могу бити везане преко „кртоличних бактерија“, чије колоније образују карактеристичне израстине по коренима биља породице легиуминоза: детелине, луцерке, лупина, грашка, пасуља итд. Ове бактерије хранећи се соковима биља, истовремено преводу слободни атмосферски азот у азотна једињења, која затим биљка-домаћин асимилује. Захваљујући овоме биљке из породице легиуминоза, могу се потпуно успешно развијати и на земљишту, које је сиромашно везаним азотом.

Културе легиуминоза постале су моћно средство за опште повећање родности, јер азот, који оне корењем нагомилавају непосредно остаје у земљи. Тако детелина или лупин дају, на пример, 150 кг везаног азота на 1 ха, луцерка још и више. С хемиске стране процес фиксације азота кртоличним бактеријама још није довољно објашњен и зато је за сада тешко казати, коме управо правцу наведене схеме кружења одговара њихова делатност. Очигледно је само то, да она доводи до повећања количине везаног азота.

Као што се из свег поменутог види, огромну улогу у кружењу азота играју животни процеси бактериолошког света. Ова околност скоро искључује могућност квантитативног прегледа кружења. Ипак се може веровати, да се под условима слободног тока природних процеса одржава нека равнотежа и да се целокупна количина једињења везаног азота у природи временом мења само незнатно.

Битну компликацију уноси у кружење азота свесна делатност човека. У току дугих епоха она је била искључиво уперена на негативну страну, превођења азотних једињења у слободни азот, тј. његовог извођења из кружења.

Најглавнију улогу при томе играла је ватра. Искоришћујући горива, сва су се њихова азотна једињења разлагала у процесу сагоревања при чему се издвајао слободан азот (6). Поред тога што је трошио гориво у своје огњишту човек је, да би раскрчио место за усеве често палио целе шуме и степе. А после су се овоме придружиле огромне потребе за горивом у индустријске сврхе. Уопште човечанство је сагоревањем горива за време свога развића извело из кружења огромне количине везаног азота.

У најновије време осетан значај почео је добивати други извор његовог губитка — употреба експлозива. Ови у многим случајевима (рударски радови и др.) знатно олакшавају механички рад човека и зато се сваком годином примењују у све већој и већој мери. Међутим, експлозивна средства су у огромној већини случајева начињена на бази кисеоничних азотних једињења, при чему се овај при експлозији издваја у слободном стању (8) и излази из кружења.

Супротни правац свесног човековог рада — увођење слободног атмосферског азота у кружење могао је бити двојак: искоришћавање животне делатности бактерија и вештачко везивање атмосферског азота. Први од њих — увођење легуминоза у плодород — био је познат још старим Грцима, Римљанима и Кинезима и они су га практично употребљавали. Огромну улогу игра он и у правилно постављеној пољопривреди данашњице.

Други правац — вештачко везивање азота из атмосфере — почело је да се развија тек у текућем столећу. Овамо припадају методе „сагоревања ваздуха“ (1), синтеза амонијака (9) и цијанамидна синтеза (9). Мада све њих треба сматрати као огромне успехе хемиске технике, ипак, упоређујући их с радом бактерија јасно се види грубост и несавршеност ових метода. Доиста, релативне потрошње енергије, да би се добила иста количина везаног азота по свакој од ових метода износи:

„сагоревање ваздуха“	цијанамид	синтеза амонијака
9	2	1

Према томе изилази да је синтеза амонијака с техничке стране најсавршенија између ове три. Али као што је познато она иде само на високим температурама (што се јасно одражава у смањењу приноса NH_3) и под великим притисцима. Међутим, азотобактерије спровode ову исту синтезу под обичним условима. Из тога излази, да се у синтези амонијака крију још врло велике могућности за њено даље усавршавање.

Општи резултати проучавања кружења азота стављени су у приложену таблицу. Поједини правци процеса обележени су при томе бројевима у вези с горе поменутом схемом:

Правац	Природни процеси који теку слободно	Свесна делатност човека	Однос према кружењу
1	Електрична пражњења у атмосфери	„сагоревање ваздуха“	+
2,4	Растење биљака	сува дестилација каменог угља	+
3	Трулење биљних и животињских остатака	каталитичка оксидација амонијака	+
5	Нитрификација	Сагоревање горива	—
6	Губици при трулењу. Пожари	Губици код оксидације амонијака	—
7	Губици при нитрификацији	Искоришћавање експлозив. материја	—
8	Денитрификација	Синтеза амонијака, цијанамидни метод	+
9	Рад азото-бактерија		

Сами они су даље подељени на оне, који слободно теку у природи, и на оне који су проузроковани свесно делатношћу човека. У последњој рубрици засебно су означени

процеси који уводе азот у кружење (знак +) и они који га извлаче из њега (—). Као што се из таблице види, човек за сада није изумео да вештачки произведе само још један правца у кружењу азота, који је везан за синтезу беланчевинастих материја (мада је на том путу извршио већ многе припремне радове).

До сада смо размотрили општи биланс азота у природи. Међутим, практично је много значајнији биланс азотових једињења за онај део земљине површине, који се искоришћује као земља за усеве. Са тога становишта од огромног значаја су они правци човекове делатности, који, не мењајући општи биланс, воде премештањем везаног азота (а такође премештању и она друга два, за живот биља најважнија елемента — фосфора и калијума).

У таблци као пример наведене културне биљке при својем израшћивању извлаче из земље следеће просечне количине везаног азота (у кгф на тону).

Озима раж		Јара пшеница		Кромпир		Шећерна репа	
зрно	слама	зрно	слама	кртола	зелени део	корен	лишће
14	4,5	20,5	6	3	3	2	3

Имајући у виду да светска летина свих пољопривредних култура износи око милијарду тона, може се израчунати да се са поља сваке године односи око 25 млн *т* везаног азота.

Од целокупне количине пољопривредних продуката само се мањи део употребљава на лицу места при чему се везан азот само делимично враћа у земљу у виду стајског ђубрива (од кога 1 тона садржи око 5 кг. N). Већи део продуката се искоришћена за исхрану становишта и за индустријску прераду. У том случају азот и други елементи који су биљке из земље извукле, не враћају се више на поља. Зато се земља постепено исцрпљује и принос почиње из године у годину да опада.

Систематско извлачење из земље једињења азота и других за развој биљака најважнијих елемената, може бити колико толико компензовано само обратним уношењем једињења свих тих елемената у виду минералних ђубрива. Годишња светска потреба ових износи око 40 мил. *т*.

За четврт века, од 1913 до 1938 год., светска продукција везаног азота видно се променила и по обиму и по учешћу појединих метода добијања (у хил. *т*):

Година	Метода					Свега
	Природна шалитра	Коксовање угља	Норвешка шалитра	Калцијум цијанамид	Синтеза амонијака	
1913	430	284	15	38	7	774
1938	224	460	195	305	1696	2880

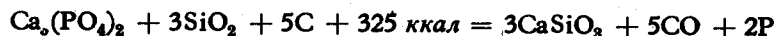
Као што се из наведених података види главну улогу при добивању азотових једињења данас игра синтеза амонијака.

§ 5. Фосфор. Фосфор је откривен 1699 год. Овај елемент спада међу врло распрострањене — на њега долази око 0,04% од целокупног броја атома земљине коре. Он је од изузетног значаја за живот, јер улази у састав неких беланчевинастих материја (на пример, у нервном и мозданом ткиву), а такође у састав костију и зуба.

Фосфор се налази углавном као минерал апатит $[Ca_5X(PO_4)_3]$, где је $X = F$, ређе Cl или OH] и у облику лежишта фосфорита који се састоји из $Ca_3(PO_4)_2$ с различитим примесима. Како су фосфорити и апатит полазни продукти за добијање фосфорних минералних ђубрива, то имати довољне количине ових минерала у својој земљи изванредно је важно за

развитак пољопривреде. На полуострву Коли откривена су велика налазишта апатита.¹

Слободан фосфор се добија из природног калцијумфосфата жарењем овог с песком (SiO_2) и угљеном у електричној пећи. Процес иде на око 1500° према сумарној једначини



Створене паре фосфора одводе се у кондензаторе, које орошава вода, а затим се скупљају у резервоар с водом, испод којег се истопљени фосфор скупља.^{2,3}

За елементарни фосфор познато је неколико алотропских модификација од којих се практично срећемо само са две: белом и црвеном. При брзом хлађењу пара увек постаје бео облик, за који су карактеристични специфична тежина 1,8, температура топљења 44° и температура кључања 281° . У води се бео фосфор практично не раствара, али се добро раствара у угљендисулфиду (CS_2). У трговину бели фосфор долази обично изливен у шипке. Треба га чувати под водом и по могућству у мраку. При стајању бео фосфор под обичним условима постепено (врло споро) прелази у постојанију црвену модификацију. Прелаз је праћен издвајањем топлоте (т о п л о т а п р е л а з а):



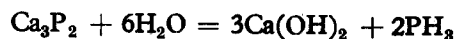
Процес се знатно убрзава при загревању под дејством светлости и у присуству трагова јода.

Црвени фосфор се добија дужим загревањем белог до $280\text{--}340^\circ$ (у затвореној апаратури). То је прах, спец. теж. 2,3, нерастворан у угљендисулфиду и при загревању сублимише (т. субл. 416°). Кад се његове паре кондензују, он поново прелази у бели фосфор. Овај је, супротно црвеном, врло отрован.

Највеће количине слободног фосфора употребљава индустрија жижика. Једињења фосфора употребљавају се углавном као минерална ђубрива. Неки његови органски деривати (фитин, глицерофосфати) употребљавају се у медицини као средство за јачање нервног система.⁴⁻³

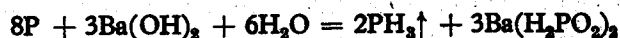
Хемиска активност слободног фосфора знатно је већа него азота. Тако, он се лако једини с кисеоником, халогенима, сумпором и многим металима. У последњем случају постају нитридами аналогни *фосфида* Mg_3P_2 , Ca_3P_2 итд.). Бели фосфор је знатно активнији од црвеног. На пример, бели фосфор се полако оксидише на ваздуху чак и на ниским температурама и запали се већ на 40° , док се црвени фосфор под обичним условима на ваздуху скоро не оксидише, а пали се тек на 240° . Исто тако и све остале реакције иду знатно енергичније с белим фосфором него са црвеним. Овакве разлике у реакционим способностима алотропских модификација претстављају општи случај: од два облика једне исте материје мање постојан је увек хемиски активнији.

С водоником се фосфор практично не једини. Разлагањем неких фосфида с водом, на пример, по реакцији:



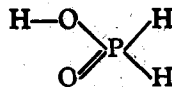
може се ипак добити амонијаку аналоган фосфорводоник („фосфин“) — PH_3 . То је безбојан, изванредно отрован гас, непријатног мириса (на покварене рибе). Он је врло јако редуцијно средство, на ваздуху се пали на 150° . Супротно амонијаку, реакције адиције код фосфина мало су карактеристичне: соли *фосфонијума* (PH_4^+) познате су само за мали број киселина (HClO_4 , HCl , HBr , HI) и врло су непостојане; с водом фосфин хемиски не реагује (мада се у њој доста добро раствара).⁹⁻¹³

Једна од често употребљених метода за добијање PH_3 јесте загревање белог фосфора с јаким воденим раствором алкалија. Реакција иде, на пример, по једначини:



Други производ који се притом добија јесте баријумова со хипофосфорасте киселине.

Без обзира што молекул садржи три водоника, *хипофосфораста* киселина (H_3PO_2) је само једнобазна (и притом доста јака) што се добро слаже са структурном формулом



Соли хипофосфорасте киселине (хипофосфити) по правилу лако се растварају у води.¹³

Сједињавање фосфора с кисеоником води, зависно од услова, разним производима. При сагоревању фосфора у вишку кисеоника (или ваздуха) постаје најпостојанији и за њега најкарактеристичнији оксид — *фосфор пентоксид* (P_2O_5). Напротив, сагоревањем при недостатку ваздуха или спором оксидацијом на обичним температурама, постаје углавном *фосфор триоксид* (P_2O_3).

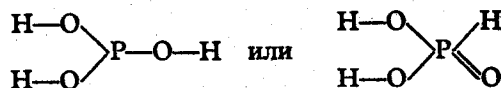
То је бела, воску слична кристална маса. При загревању на ваздуху она прелази у P_2O_5 . Постепена оксидација дешава се већ на обичној температури, при чему је реакција праћена светлуцањем, које се у мраку може опазити. У додиру с хладном водом P_2O_3 полако образује фосфорасту киселину:



Слично белом фосфору фосфор триоксид је врло отрован.¹⁴⁻¹⁸

У слободном стању *фосфораста киселина* (H_3PO_3) гради безбојне кристале, који се расплињују на ваздуху и лако се растварају у води. Она је јако редукционо средство и, на пример, из раствора соли Ag издваја метално сребро. Без обзира на присуство три атома водоника у H_3PO_3 , она функционише само као двобазна киселина по јачини приближно једнака фосфорној. Њене соли (фосфити) по правилу су безбојне и тешко растворне у води. Од једињења са металима који се чешће срећу, лако су растворљиве само соли Na , K и Ca .

Структура фосфорасте киселине може бити изражена овим структурним формулама:

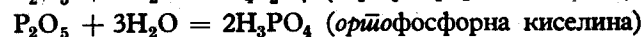
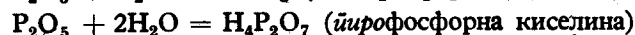
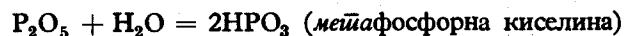


Самој киселини, одговара друга од тих формула. Познати су деривати обе структуре.¹⁹⁻²¹

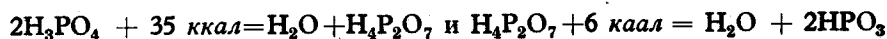
Најкарактеристичнији оксид фосфора — *фосфор пентоксид* (P_2O_5) постаје, као што је већ речено, сагоревањем елементарног фосфора у вишку ваздуха. То је бео аморфни прах без мириса. На ваздуху фосфор пентоксид изванредно енергично упија влагу и брзо се расплињава. Он се због тога често примењује као најјаче средство за сушење гасова. С

друге стране, P_2O_5 у многим случајевима лако одузима разним материјама такође и хемиски везану воду, што се искоришћава при добивању неких хемиских једињења, како у лабораторији, тако и у индустрији.²²⁻²⁴

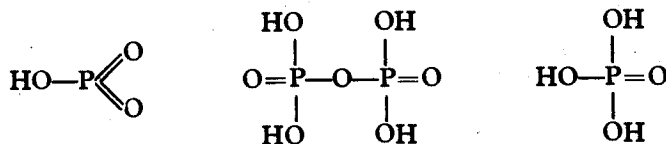
Кад се дејствује водом на P_2O_5 овај је везује, при чему зависно од броја присаједињених молекула H_2O могуће је образовање следећих главних хидратних облика:



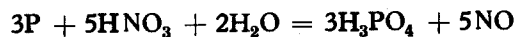
Као што се види из наведеног поређења најбогатија је водом ортокиселина, коју обично називамо просто *фосфорном*. Ако се она јако загреје, долази до одвајања воде, при чему постаје *пиро*-облик и *мета*-облик:



Обратно, дејством воде на метаоблик, овај прелази у пиро-облик, и затим у орто-облик. Како ипак овај прелаз на хладно иде врло споро, свака од ових киселина реагује као индивидуална материја. Њихове структурне формуле изгледају овако:



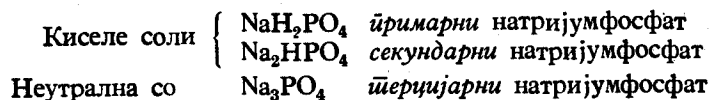
Од киселина петовалентног фосфора највећи практични значај има ортохидрат (H_3PO_4). У чистом облику њега је најпогодније добити оксидацијом елементарног фосфора азотном киселином по реакцији:



У индустријским размерама H_3PO_4 добија се полазећи од P_2O_5 који настаје сагоревањем фосфора (или његових пара) на ваздуху.

Фосфорну киселину чине безбојни чврсти кристали, који се на ваздуху расплињују. У трговину долази обично у облику 85%-ног воденог раствора, конзистенције густог сирупа. Супротно многим другим једињењима фосфора H_3PO_4 није отровна. Оксидациона својства за њу уопште нису карактеристична.²⁵⁻²⁶

Као тробазна киселина средње јачине H_3PO_4 је способна да гради три реда соли, на пример:



Сви примарни фосфати су у води лако растворни: од секундарних и терцијалних само мало њих, на пример соли Na (сл. 182). Слично самом јону PO_4''' фосфати су, по правилу, безбојни.

Соли фосфорне киселине налазе многоструку практичну примену у разним гранама индустрије. Ипак је нарочито велики њихов значај у пољо-

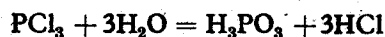
привреди. Ово се углавном односи на кисели калцијум фосфат састава $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ који чини главни део најважнијег фосфорног минералног ђубрива — супер фосфата.

Халогенска једињења фосфора постају непосредним дејством између елемената, које тече по правилу врло енергично. Халогениди, типова PX_3 и PX_5 познати су за све халогене (осим PJ_5), но ипак, практичан значај од њих имају скоро искључиво једињења хлора.

Фосфортрихлорид (PCl_3) постаје дејством сувог хлора на вишак фосфора. Овај се при том запали и сагорева бледо-жутим пламеном по реакцији:



Фосфортрихлорид је безбојна течност, која се на влажном ваздуху јако дими, с водом пак енергично дејствује по реакцији:



Према томе PCl_3 је хлорид фосфорасте киселине.

Дејством вишка хлора на PCl_3 постају безбојни кристали *фосфорпентихлорида*:



Као што се из једначине види ово је повратна реакција. Под обичним условима равнотежа је скоро сасвим померена удесно, изнад 300° — улево.

Као хлорид фосфорне киселине PCl_5 се потпуно разлаже водом градећи H_3PO_4 и HCl . Реакција иде у две фазе:



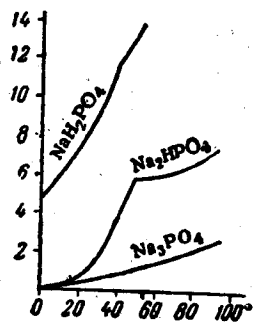
По првој реакцији добивен интермедијарни производ — *фосфороксихлорид* (POCl_3) — у слободном стању је безбојна течност. Као и оба хлорида фосфора, његов оксихлорид налази примену при синтезама различитих органских материја. Паре сва три једињења су отровне.⁴³⁻⁵⁵

Допуне

1. Минералну основу костију чини углавном $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, зуба — тврћи апатит. Целокупни садржај калцијумфосфата у човечјем организму износи око 3% од његове тежине.

Знатне количине једињења фосфора (поред једињења азота) садрже екскременти животиња. Тако на пример свака тона ђубрета рогате марве садржи око 3 кг соли фосфорне киселине, (а с мокраћом човека свакодневно се излучује око 4 гр). Још у већем степену ово се односи на птице. Као резултат многовековног прелетања огромних јага птица на неким острвима настала су огромна лежишта птичијих екскремената („гвано“), који је у данашње време предмет индустриског искоришћавања као изванредно средство за ђубрење. Прерада гвана износила је у 1937 год. 266 хиљада т.

Киша испира из гвана лако растворљива азотна једињења, а велики део фосфорних деривата остаје на лицу места, образујући постепене лежишта фосфорита. Испирањем азотових једињења из остатка трулења, фосфорити могу постати и на местима, где су масовно угуле разне животиње. Порекло оваквих типова фосфорита (из екскремената или тела животиња) за нека лежишта поуздано је доказано. Друга лежишта су се створила као резултат животне делатности „фосфорних бактерија“ које су се масовно развијале у



Сл. 182. Растворљивост фосфата натријума (мол на литар H_2O)

неким геолошки старим морима. Најзад постоје лежишта фосфорита, која су вероватно чисто минералног порекла.

Апатит је минерал неорганског порекла и налази многобројне примене у индустрији.

2) За добијање фосфора, неопходна топлота може да се доведе систему на рачун електричне енергије или сагоревањем кокса. По првој варијанти процес се води у специјалним електричним пећима, при другој који се далеко ређе примењује — у јамастим пећима. Схема електропећи за добијање фосфора приказана је на слици 183 (А — масивне угљене електроде, Б — шаржа смеше фосфата с песком и угљем, В — излаз течне шљаке, Г — отвор за пару фосфора).

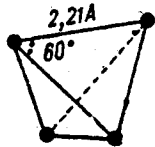
3) Процес добијања елементарног фосфора тече преко две главне фазе. У почетку постаје фосфид калцијума по једначини: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 8\text{C} = \text{Ca}_3\text{P}_2 + 8\text{CO}$. Створени Ca_3P_2 , реагује затим с $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ образујући CaO и елементарни фосфор: $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 5\text{Ca}_3\text{P}_2 = 24\text{CaO} + 16\text{P}$. Као што оглед показује присуство SiO_2 , у полазној смеси није неопходно за ток процеса, али га ипак знатно убрзава (услед снижавања температуре топлења $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и везивања CaO по реакцији: $\text{Ca}_2\text{O} + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3$).

4) У течном (а такође и у раствореном) стању и у парама на температурама нижим од 800° фосфор је четворатоман, при чему молекула P_4 има структуру правилнога тетраедра (сл. 184). Изнад 800° почиње распадање на двоатомне молекуле [$d(\text{PP}) = 1,90 \text{ \AA}$]. Испод -72° обични бели фосфор прелази у другу, такође безбојну модификацију, спец. теж. 1,9. Прекристалисавањем фосфора из истопљеног бизмута или загревањем белог фосфора под притиском од 500 *атм* ствара се љубичасти фосфор, спец. теж. 2,34. Обичан црвени фосфор је, изгледа, само ситнија кристална форма љубичастиг. Он је познат у неколико различитих кристалних облика. Загревањем белог фосфора до 220° под притиском од 12.000 *атм* може да се добије црни фосфор спец. теж. 2,7. Он је по спољњем изгледу сличан графиту, доста добро проводи електрицитет и хемиски је нешто мање активан, него што је љубичасти или црвени фосфор. Загревањем до 550° црни фосфор прелази у црвени.

5) Шипке белог фосфора лако се режу ножем. Ову операцију неопходно је вршити под водом (најбоље на температури од $20-25^\circ$), јер при сечењу на ваздуху фосфор може да се запали од трења. Из истог разлога комадиће белог фосфора треба сушити опрезно полагајући на њих хартију за цеђење, брижљиво избегавајући трење или притискивање. Ниуком случају не смеју се узимати комадићи белог фосфора прстима (већ само машицама или пинцетом).

Из раствора угљендисулфида фосфор се издваја у облику дивних безбојних кристала. Поред CS_2 бели фосфор се раствара у низу других органских течности (бензолу, етру, итд.), а такође и у течном SO_2 и NH_3 . Технички производ може да се очисти прекристалисавањем или дестилацијом у струји азота. Растопи белог фосфора веома су склони прехлађивању.

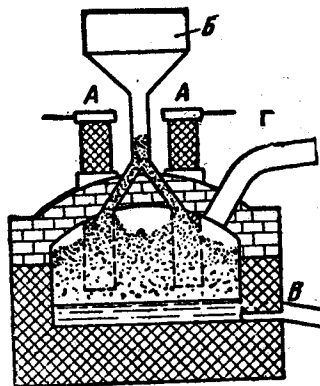
Сл. 184. Структура молекула P_4



6) Већ 0,1 *гр* белог фосфора унет у организам претставља смртну дозу за човека. Као средство прве помоћи служи 2%-ни раствор CuSO_4 (сваких 5 минута по кашичица до појаве повраћања). Врео фосфор ствара врло болно опекотине које тешко зарашћују, а могу да доведу до општег тровања организма. Као средство прве помоћи при опекотинама фосфор служи мокар завој натопљен 5%-ним раствором CuSO_4 .

7) Мада се црвени фосфор оксидише несравњено теже од белог, ипак он лагано дејствује с кисеоником ваздуха (нарочито у присуству трагова Fe или Cu). Услед тога стварају се у незнатним количинама врло хигроскопни производи оксидације и отуд „одвуглост“ црвеног фосфора, када се чува у кутијама које нису добро затворене. Такав „одвугли“ црвени фосфор треба пре употребе пренети на цедило, брижљиво испрати водом и затим осушити у сушници. Од примеса белог фосфора црвени може бити ослобођен загревањем до кључања са раствором натријумхидроксида.

8) Због отровности белог фосфора његова употреба за израду жижика (које се пале већ при лакој трењу о било какву тврду површину) је забрањена. Обичне жижике, израђене на бази црвеног фосфора (које се пале само при трењу о специјално начињену површину премазану на кутији од жижика), производе се по разним рецептима. Као пример може да послужи овај рецепт (састав у тежинским %):



Сл. 183. Схема електричне пећи за добијање фосфора

Г л а в и ц а

Калијумхлорат	46,5
Калијумдихромат	1,5
Сумпор	4,2
Цинково бело	3,8
Минијум	15,3
Млевено стакло	17,2
Туткало	11,5

П р е м а з

Црвени фосфор	30,8
Антимонтрисулфид ...	41,8
Минијум	12,8
Креда	2,6
Цинково бело	1,5
Млевено стакло	3,8
Туткало	6,7

Под дејством топлоте трења најситнији делићи фосфора запале се на ваздуху и упале зрно.

9) Реакција узајамног дејства фосфора (белог) и водоника слабо је егзотермна: $2P + 3H_2 \rightleftharpoons 2PH_3 + 5 \text{ ккал}$. Са неком приметном брзином она тече тек изнад 300° , кад је равнотежа скоро потпуно померена улево и принос фосфина није већи од делова процента. Употребом високих притисака он се може нешто повећати, али ипак на 350° и 200 атм износи свега 2%. Под овим условима равнотежа се успоставља тек кроз 6 дана.

Молекул PH_3 има облик троугласте пирамиде с атомом фосфора при врху [$d(PH) = 1,45 \text{ \AA}$, $h = 0,70 \text{ \AA}$] и окарактерисан је сразмерно малом поларношћу (дужина дипола $0,11 \text{ \AA}$). Фосфин (т.т. -134° , т.к. -88°) доста је непостојан али на обичним температурама сам од себе се не разлаже. Његова растворљивост у води износи приближно 1 : 4 по запремини (у органским растварачима она је знатно већа). Мада је за фосфин познат врло непостојани кристалохидрат $PH_3 \cdot H_2O$, који по саставу одговара фосфонијумхидроксиду (PH_4OH), ипак базне његове особине не испољавају се ни најмање у раствору.

10) Соли фосфонијума су безбојне кристалне материје. Његов перхлорат је веома експлозиван, а халогениди при загревању сублимишу, при чему су у парном стању практично потпуно дисосовани на PH_3 и одговарајући халогенводоник. Њихова термичка постојаност несравњено је мања него код аналогних амонијумових соли, као што се види из приложеног поређења температура, код којих притисак који се јавља услед дисоцијације достиже једну атмосферу

NH_4Cl	NH_4Br	NH_4I	PH_4Cl	PH_4Br	PH_4I
332°	388°	400°	-28°	35°	62°

Као и сам PH_3 фосфонијумхалогениди су веома јака редукциона средства. Водом се разлажу на фосфин и одговарајућу халогеноводоничну киселину. Нарочито лако иде ово распадање у присуству база, што се искористи за добијање PH_3 у чистом стању. Као други начин добијања чистог фосфина може да послужи загревање белог фосфора у концентрованом алкохолном раствору КОН.

11) Производи делимичне замене водоника PH_3 металом досада су сразмерно мало проучени. На пример, $NaPH_2$ може да се добије реакцијом између PH_3 и раствора металног натријума у течном амонијаку; то је бела чврста материја. На ваздуху се $NaPH_2$ пали сам од себе, а вода га одмах разлаже на PH_3 и $NaOH$.

12) Поред PH_3 , при разлагању фосфида водом увек се ствара у малим количинама по саставу хидразину аналоган течни фосфорводоник — P_2H_4 . То је безбојна течност (т.т. -99° , т.к. 52°). С киселинама P_2H_4 не реагује, а на ваздуху се сам од себе пали већ на обичним температурама. Стајањем он се постепено (брже на светлости, при додиру с порозним предметима или у присуству HCl) распада на PH_3 и чврсти фосфорводоник — $P_{12}H_8$ (формула је установљена одређивањем снижења тачке мржњења раствора у белом фосфору). Чврсти фосфорводоник је постојан на ваздуху, светло жути прах, нерастворан у води и органским растварачима. Занимљива је његова способност да адире амонијак, што указује на присутност киселе функције. По другим подацима чврсти фосфорводоник треба сматрати не индивидуалним једињењем већ раствором PH_3 у белом фосфору.

13) У слободном стању хипофосфораста киселина ($K = 9 \cdot 10^{-2}$) може да се добије дејством сумпорне киселине на њену баријумову со, која се лако пречишћава прекристалисавањем. Пошто се раствор упари и охлади, киселина се издваја у виду великих безбојних кристала, који се топе на 27° , (и при даљем загревању се разлажу). Хипофосфораста киселина, изгледа, може да се добије такође дејством PH_3 на водену суспензију јода. У води се H_2PO_2 лако раствара. У раствору она показује тенденцију ка распадању при чему се издваја водоник и ствара H_3PO_3 и H_3PO_4 , но ово распадање у отсуству катализатора (Pd и томе слично) постаје практично приметно само на високим температурама или у веома алкалној средини. Водоник „in statu nascenti“ редукује хипофосфорасту киселину до PH_3 . У јако киселој средини (нарочито при загревању) она је изванредно енергично редукционо средство. Напротив у јако разблаженим растворима на хладно H_3PO_2 не оксидише се ни кисе-

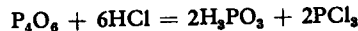
оником ваздуха ни слободним јодом. Њена у главном тексту наведена структурна формула била је непосредно потврђена рендгенском анализом кристала амонијумхипофосфита.

14) Анхидрид фосфорасте киселине (т.т. 24° , т.к. 175°) може да се одвоји од слабије испарљивог P_2O_3 , дестилацијом. У органским растворима P_2O_3 се добро раствара.

Одређивање молекулске тежине анхидрида фосфорасте киселине, како у гасовитом стању, тако и у растворима, указује на у д в о ј е н у формулу (P_4O_6) којој одговара на сл. 185 изнета просторна структура. Врела вода и гасовити HCl делују на њ према једначинама:



и



Врло енергично реагује анхидрид фосфорасте киселине такође с хлором, бромом и сумпором (изнад 150°).

15) Дуготрајним загревањем анхидрида фосфорасте киселине преко 210° у затопљеној цеви настаје његово распадање по схеми: $2P_4O_6 = 2P + 3P_2O_4$. Настали оксид гради сјајне безбојне кристале, према загревању врло постојане (у отсуству ваздуха) нерастворне у органским растворима и који лагано реагују с водом по једначини: $P_2O_4 + 3H_2O = P(OH)_3 + H_3PO_4$. Овај оксид је према томе мешовити анхидрид фосфорасте и фосфорне киселине што одговара структури $OP - O - PO_2$ или $O_2P - PO_2$.

Одређивање његове молекулске тежине указује на формулу P_8O_{16} (тј. $P_4O_6 \cdot P_4O_{10}$). По неким подацима постоји такође лакше испарљива модификација овог оксида која одговара формули P_4O_8 .

16) Реакција лагане оксидације фосфора кисеоником из ваздуха је занимљива у многим погледу. Први њен стадијум (постанак фосфортриоксида) увек је везан с делимитичним стварањем озона, што се схематски може изразити једначинама: $2P + 2O_2 = P_2O_3 + O$ и $O + O_2 = O_3$. Први од ових процеса је егзотерман, други — ендотерман и остварује се на рачун енергије првога.

Још је занимљивији и други стадијум ове оксидације — прелаз P_4O_3 у P_2O_5 . Поред светлуцања, за ту реакцију је везана још и з а ц и ј а в а з д у х а к о ј и о к р у ж у ј е ф о с ф о р, што се јако испољава његовом електропроводљивошћу. Сличан ефекат се опажа и при неким другим хемиским процесима, на пример, при оксидацији металног натријума и калијума на ваздуху.

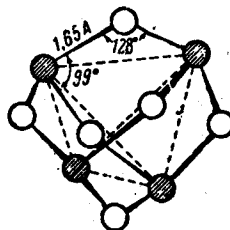
17) Издвајање светлости при хемиским реакцијама које нису праћене приметним загревањем, назива се *хемилуминисценцом*. Ова се не одиграва само при спорој оксидацији фосфора (тачније — P_2O_3), него и при неким другим хемиским и биохемиским процесима, који су углавном узрок светлуцању свитаца, светлуцању при трулењу итд.

18) Реакција оксидације фосфора тече само у извесном интервалу концентрације кисеоника. Под парцијалним притисцима нижим од минималног ($0,05 \text{ mm}$), а такође и вишим од максималног, практично оксидација се не врши. Сам интервал за реакцију повољних концентрација зависи од температуре (и неких других фактора). Тако, под обичним условима брзина оксидације фосфора чистим кисеоником расте с његовим притиском све до скоро 300 mm , а затим почиње да се смањује и под притиском од 700 mm и више, постаје блиска 0. Тако се фосфор у чистом кисеонику под обичним условима практично не оксидише. Постојање доње и горње границе притиска стоје у вези са ланчаним карактером ове реакције. Слични случајеви су били проучени такође код арсена и сумпора.

19) Фосфораста киселина (т.т. 74° , $K_1 = 2 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$) згодно се добија хидролизом фосфортрихлорида и затим упаравањем течности до почетка кристализације. Водоник „in statu nascendi“ редукује H_3PO_3 до PH_3 , а при загревању анхидриду киселине или њених концентрованих раствора настаје распадање према једначини $4 H_3PO_3 = PH_3 + 3H_3PO_4$. Кисеоником ваздуха се приметно оксидишу раствори фосфорасте киселине под обичним условима само у присуству трагова јода. С низом других оксидационих средстава H_3PO_3 реагује само лагано, а чиста (која не садржи азотне оксиде) азотна киселина не оксидише је чак ни при кључању.

Са фосфорастом киселином познате су не само неутралне већ и киселе соли. Као пример могу да послуже $Na_2HPO_3 \cdot 5H_2O$ и $NaNH_2PO_3 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$. Добијена су такође нека комплексна једињења фосфорасте киселине, на пример, со састава $K[Cr(HPO_3)_2] \cdot 12H_2O$. Жарењем фосфита долази до њиховог распадања на одговарајуће фосфате и на производе нижих степена оксидације фосфора, све до PH_3 .

20) Загревањем $NaNH_2PO_3$ на 160° у вакууму, све док вода не престане да се издваја, може да се добије $Na_2H_2P_2O_5$; то је со *хипофосфорасте* киселине ($H_4P_2O_5$), која је непозната у слободном стању. Раствори натријум п и р о ф о с ф и т а под обичним условима су постојани, али при кључању (или у киселој средини) долази до присаједињавања воде и



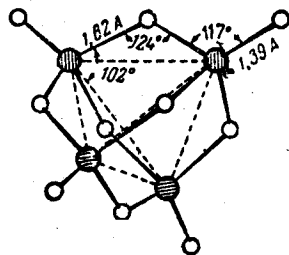
Сл. 185. Просторна структура P_4O_6 .

стварања ортофосфита. Добијене су такође соли одговарајуће *метафосфоратне* киселине (HPO_3). У слободном стању ова се делимично ствара при сагоревању фосфина.

21) Оксидацијом влажног фосфора кисеоником поред P_2O_5 и P_2O_3 увек постаје и *хипофосфорна киселина* — $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ (удвојена проста формула доказана је одређивањем молекулске тежине и проучавања магнетних особина). Њена структура одговара формули $(\text{HO})_2\text{OP—PO}(\text{OH})_2$ са непосредном везом између оба атома фосфора. Од других киселина овог елемента хипофосфорна се одваја помоћу тешке растворне соли састава $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ова се згодно добија дејством црвеног фосфора на смешу H_2O_2 и јаког раствора NaOH .

Слободна киселина обично се добија двогубом изменом између њене скоро нерастворне баријумове соли и разблажене H_2SO_4 . Пошто се раствор упари, хипофосфорна киселина искристалише у виду великих безбојних плочица састава $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, које се топе на 62° . На ваздуху се ови кристали лако распљивују, док сопствену кристалну воду они губе само при сушењу у вакууму изнад P_2O_5 . У безводном стању $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ се топи на 70° . Као киселина она је средње јачине ($K_1 = 6 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-5}$, $K_3 = 5 \cdot 10^{-8}$ и $K_4 = 9 \cdot 10^{-11}$). Стајањем се она постепено разлаже. У раствору под обичним условима она је прилично постојана, а при загревању се распада по схеми: $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{PO}_4$ при чему процес иде утолико брже уколико је већа концентрација водоничних јона. Анхидрид хипофосфорне киселине је непознат. Горе поменути оксид најпростије формуле P_2O_4 не сме се, изгледа, сматрати као такав, јер није било могуће нити из њега добити хипофосфорну киселину, нити обрнуто, из хипофосфорне киселине добити овај оксид.

Хипофосфорна киселина може да се оксидише до фосфорне само помоћу јаких оксидационих средстава, (KMnO_4 итд.). С друге стране, она сама није оксидационо средство.



Сл. 186. Просторна структура P_4O_{10}

Сва четири водоника могу да се замене металом, при чему су тако створене соли (х и п о ф о с ф а т и) по правилу безбојне и тешко растворљиве у води. Добро се растварају само соли Na , K и неких других најактивнијих метала. Њени раствори су потпуно постојани. Како сама $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$, тако и њене соли имају јако изражену склоност ка реакцијама адисије.

22) Трговачки анхидрид фосфорне киселине често је загађен примесима нижих оксида. Од њих се он ослобађа дестилацијом у струји сувог кисеоника. Одређивање молекулске тежине анхидрида фосфорне киселине у парној фази указује на удвојену формулу P_4O_{10} којој одговара просторна структура која је дата на сл. 186.

23) За чврст фосфорпентоксид познато је неколико модификација. Сублимација обичног прашкастог облика (β) води стварању α -облика који претставља кристалну масу сличну снегу, спец. теж. 2,3 и који је сразмерно лако испарљив (т. субл. 359°), а при загревању до 440° поново прелази у β -облик. Дуготрајним држањем фосфорпентоксида у затвореној цеви на 450° може да се добије његов стаклу сличан (γ) облик, а даљим дуготрајним загревањем овог изнад 500° — кристални (δ) облик, спец. теж. 2,7 који се топи на 569° . Треба приметити, да се аморфни (β) - облик топи при тој истој температури (притисак његових пара под тим условима износи 55 *mm* Hg).

Унутрашња структура оба кристална облика фосфорпентоксида врло је различита. Први (α) састоји се из појединих молекула P_4O_{10} , други (δ) из тетрадара PO_4 са делимично заједничким ивицама или роњевима. Да се разори прва структура мора се савладати сразмерно мала међумолекулска сила, док да би се други разорио, треба разорити валентну везу. Овим је и условљена знатно мања испарљивост постојанијег δ -облика.

24) Ради поређења изнети су напон водене паре (у *mm* живиног стуба на 25°) изнад неких средстава за сушење која се најчешће употребљавају. Уколико је напон паре мањи утолико енергичније дејствује средство за сушење

CuSO_4	ZnCl_2	CaCl_2	NaOH	H_2SO_4	KOH	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	P_2O_5
1,4	0,8	0,34	0,16	0,003	0,002	0,0005	0,00001

Из овога се види, да по интензивности дејства сушења P_2O_5 далеко превазилази све остале материје. Он дејствује на воду врло енергично и то је праћено знатним издвајањем топлоте (34 *kcal/mol* P_2O_5).

25) Безводна фосфорна киселина топи се на 42° , а у течном стању је веома склона прехлађивању. У воденим растворима она је умерено дисосована ($K_1 = 7 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 3 \cdot 10^{-12}$). Максималну електропроводљивост има њен 48%-ни раствор. Поред других примена фосфорна киселина се веома често искоришћава за прављење освежавајућих пића.

26) Фосфорна киселина показује приметне знаке амфотерности када на њу дејствује најјача од свих до сада познатих киселина — HClO_4 . Реакција између ових материја (у отсуству воде) иде по једначини: $\text{PO}(\text{OH})_3 + \text{HClO}_4 = [\text{P}(\text{OH})_4]\text{ClO}_4$. Добијено једињење које има тип соли, безбојна је кристална материја, која се топи око 47° .

27) Суперфосфат се добија када се на самлевени природни фосфорит (или ња концентрат апатита) дејствује сумпорном киселином. После брикљивог мешања маса се остави од неко време „зри“. При том се по схеми: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaSO}_4$ ствара смеша примарног фосфата и калцијум сулфата, која се после другог млевења непосредно (под називом и р о с т о г супер фосфата) употребљава као ђубриво. Захваљујући доброј растворљивости $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ биљке могу лако да асимилују фосфор који се у њему налази.

Велики недостатак овог ђубрива је присуство некорисног „баласта“ у облику CaSO_4 . Да би се добио суперфосфат без сулфата, из природног фосфорита се прво ослободи фосфорна киселина по реакцији: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{CaSO}_4 \downarrow$ и одвојенији је од насталога талога CaSO_4 она се прерађује с новом количином фосфорита: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}_3\text{PO}_4 = 3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. По неки пут уместо тога H_3PO_4 се неутралише калцијумхидроксидом, при чему се таложи тзв. п р е ц и п и т а т ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), који је такође добро ђубриво. На многим земљиштима (оним која имају кисео карактер) биљке доста добро асимилују фосфор непосредно из ситно самлевеног фосфорита (тзв. ф о с ф о р и т н о б р а ш н о).

Да би се још више концентрисали елементи неопходни биљу, врло велики значај се придаје справљању мешовитих ђубрива. Најважнији је од њих тзв. а м о ф о с [смеша $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$], који се добија непосредном реакцијом између амонијака и фосфорне киселине. Свака тона амофоса замењује три тоне простог суперфосфата и једну тону $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Смеша амофоса са KNO_3 (тзв. н и т р о ф о с к а) нарочито је згодна за руковање, пошто истовремено садржи све биљу најпотребније „ђубривне“ елементе N, P и K.

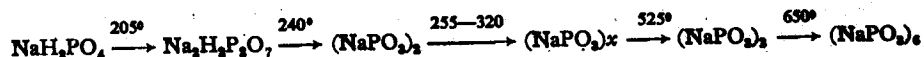
28) Јон PO_4^{3-} који се налази у фосфатима гради правилан тетраедар [$d(\text{PO}) = 1,61\text{Å}$]. Загревањем п р и м а р н и фосфати прелазе издвајајући воду у одговарајуће м е т а ф о с ф а т е, с е к у н д а р н и фосфати дају п и р о ф о с ф а т е, а т е р ц и ј а р н и остају непромењени. Ово претставља општи случај. Али у случајевима термички непостојаних катјона, при жарењу долази до распадања соли, при чему се издвајају испарљиви производи распадања. На пример, при жарењу мешовитог терцијарног фосфата магнезијума и амонијума ($\text{Mg}(\text{NH}_4\text{PO}_3)$) издвајају се NH_3 и H_2O и постаје магнезијум-пирофосфат — $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Овај процес се искористићава при квантитативном одређивању фосфорне киселине (а такође и магнезијума).

29) П и р о ф о с ф о р н а киселина настаје при постепеном загревању ортофосфорне до 260° . То је мека стакласта маса, (т. т. 61°), у води лако растворљива. Обратни прелаз у ортохидрат иде на хладно само врло споро. При кључању раствора, нарочито у присуству јаких киселина реакција се знатно убрзава.

Пирофосфорна киселина је четворобазна, при чему се но лакоћи дисоцијације прва два водоникова атома јако разликују од друга два. ($K_1 = 1 \cdot 10^{-1}$, $K_2 = 3 \cdot 10^{-2}$, $K_3 = 10^{-7}$, $K_4 = 2 \cdot 10^{-10}$). Позната су само два реда соли: киселе $\text{M}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и неутралне $\text{M}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (где је M — једновалентни катјон). Прве се по правилу добро растварају у води, при чему њихови раствори показују слабо киселу реакцију. Од неутралних растворљиве су само соли Na, K и неких других најактивнијих једновалентних метала. Њихови раствори имају слабо алкалну реакцију.

30) При загревању пирофосфорне киселине до 300° постепено постаје м е т а ф о с ф о р н а киселина. То је полимерно једињење састава $(\text{HPO}_3)_x$ (где је $x = 2-6$) безбојна стакласта маса, која се топи на око 40° . Метафосфорна киселина настаје такође и при дејству малих количина воде на P_2O_5 . У раствору она врло лагано (брже при кључању и у присуству јаких киселина) узевује воду и прелази у ортохидрат. Киселе особине $(\text{HPO}_3)_x$ изражене су доста јако. Од метафосфата који се из ње добијају растворне су само соли Mg, Na, K и других најактивнијих једновалентних метала. Остале су скоро нерастворне у води, али се лако растварају у HNO_3 , а такође и у вишку HPO_3 и њеним растворљивим солима.

Добивене су такође неке соли појединих метафосфорних киселина (с одређеном вредношћу x). На пример, за најстабилнији у раствору триметафосфат натријума ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) познати су кристалохидрати са $6\text{H}_2\text{O}$ и $1\text{H}_2\text{O}$. За праксу је важан хексаметафосфат натријума ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$), који може да се добије загревањем до 700° NaH_2PO_4 (и накнадним брзим хлађењем растопа). Процес његовог стварања иде, изгледа, кроз ове фазе:



Хексаметафосфат натријума (т.т. 610°) хигроскопан је и при чувању на ваздуху се расплињује, прелазећи постепено у пирофосфат а затим у ортофосфат. У води се доста тешко раствара. Раствор има слабо киселу реакцију и толико чврсто везује катјоне двовалентних метала (делимично реакцијом двогубе измене при чему постају $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{24}$ или $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$), да се у њему раствара чак и BaSO_4 . Хексаметафосфат натријума налази примену за омекшавање воде и за удаљавање каменца из парних котлова, а такође за спречавање корозије метала.

Треба приметити да је питање састава и структуре метафосфата далеко од тога, да буде јасно. Могуће је да су нека од описаних једињења смеше једињења. Стога је веома вероватно да постоје метафосфати са $x \gg 6$. Што се тиче структуре, она је за ниже чланове низа, изгледа, прстенаста (из наизменично распоређених атома Р и О).

31) Практични значај за квалитативну хемиску анализу има стварање натријум метафосфата при жарењу такозване „фосфорне соли“: $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 = \text{NaPO}_3 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Истопљени натријум метафосфат лако реагује с оксидима метала, дајући одговарајуће ортофосфате по једначинама на пример:



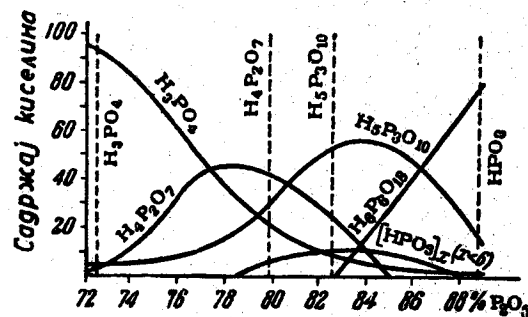
Како су добијени фосфати често обојени карактеристичном бојом, њихово постојање понекад служи за доказивање одговарајућих метала.

32) За разликовање фосфорне орто-киселине од метафосфорне и пирофосфорне (и њихових соли) употребљава се реакција с нитратом сребра. Овај у присуству јона PO_4 гради жут талог од Ag_3PO_4 ; у присуству пак јона P_2O_7 и PO_3 — бео талог одговарајуће среброве соли. Две последње киселине разликују се једна од друге по различитом дејству на беланчевине: пирофосфорна их не коагулише, метафосфорна их коагулише.

33) Топљењем смеше $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + 2\text{Na}_2\text{HPO}_4$ може да се добије со састава $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ која је једињење *трифосфорне* киселине ($\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$) која није издвојена у слободном стању. Изнад 600° трифосфат натријума разлаже се на пирофосфат и метафосфат (из којих се поново ствара при лаганом хлађењу система). У растворима ова со је под

обичним условима доста постојана и хидролизује се до ортофосфата само лагано (много брже ако се закисели). По своме понашању према катјонима двовалентних метала трифосфат натријума је сличан хексаметафосфату.

34) При високим концентрацијама фосфорпентоксида у систему $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ постоји сложена равнотежа између различитих фосфорних киселина. Као што се из сл. 187 види то су смеше киселина у којима преовлађују поједине које само тако одређују састав. Отуда изилази да у растопљеном или стаклом стању ни једна од ових киселина није индивидуално хемиско једињење. Азеотропна смеша која кључа



Сл. 187. Састав киселина у систему $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$

ча на 869° је смеша фосфорпентоксида и воде и садржи $92\% \text{P}_2\text{O}_5$, што приближно одговара саставу $3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

35) Мада хидрат фосфорпентоксида типа H_7PO_6 (тј. $\text{P}_2\text{O}_5 + 7\text{H}_2\text{O}$) није познат, ипак се могу лако добити његова једињења код којих је кисеоник замењен киселинским остатком неке друге киселине, на пример: са MoO_4^{2-} , $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$, WO_4^{2-} , $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$. Комплексне киселине овога типа називају се *хетеројоли киселинама*. Практични значај ових једињења фосфора има кисели амонијумфосфомолибдат састава $(\text{NH}_4)_5\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$. Стварање ове тешко растворљиве и интензивно-жуто обојене соли често се употребљава у аналитичкој хемији за доказивање H_2PO_4 . Реакција тече по једначини:



Занимљиво је да је у аналогном комплексном једињењу фосфорасте киселине — $\text{Na}_3[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ова киселина тробазна.

36) Са фосфором су познате две *перкиселине*: перфосфорна ($\text{H}_4\text{P}_6\text{O}_{26}$) и моноперфосфорна ($\text{H}_3\text{P}_6\text{O}_{26}$). Оне су по својој стабилности аналогне одговарајућим перкиселинама сумпора. Перфосфорна киселина $[(\text{HO})_2\text{OP}-\text{O}-\text{O}-\text{PO}(\text{OH})_2]$ постаје дејством

пирофосфорне на H_2O_2 или при електролитичкој оксидацији фосфата, моноперфосфорна $[H-O-O-PO(OH)_2]$ — дејством P_2O_5 на H_2O_2 . Као и саме киселине тако су и њихове соли слабо постојане и још мало проучене. Моноперфосфорна киселина одликује се лакоћом којом оксидише једињења Mn до $NMnO_4$.

37) Поред перкиселине познат је *хероксид* фосфора (P_2O_6) који се ствара дејством тихог електричног пражњења на смешу пара P_2O_5 и кисеоника. Ово једињење је љубичаста материја и у одсуству влаге постојано је под обичним условима и разлаже се само на око 130° . С водом $O_3P-O-O-PO_2$ ствара перфосфорну киселину.

38) Истопљени бели фосфор добро раствара сумпор, но реакција између оба елемента дешава се само при довољном загревању њихове смеше (или у раствору угљендисулфида). На тај начин могу да се добију *сулфиди фосфора* од којих најважнији по саставу одговарају формулама P_4S_3 , P_4S_7 и P_4S_{10} ; који ће од њих постати зависи од односа количина оба елемента. Њихово добијање уз загревање (у атмосфери CO_2) угодније је извести с црвеним фосфором, јер бели реагује сувише бурно. Прекристалисавањем (на пример из истопљеног нафталина) сва три сулфида се могу издвојити у облику лепо изграђених жутих кристала. Они се топе на 172 , одн. на 310 , одн. на 290° . Од њих практичну примену (за израду жижлица) налази само за сада P_4S_3 . Занимљиво је да се овај сулфид фосфора несравњено боље раствара у угљендисулфиду од друга два (1 : 1 по тежини под обичним условима).

Независно од тога, што тачке кључања ових сулфида леже веома високо (наиме 408 , одн. 523 , одн. 514°), они при загревању у одсуству ваздуха кључају без разлагања, при чему густина пара два прва једињења одговарају наведеним формулама, а последњег — формули P_4S_5 . Овај сулфид може у чврстом стању да гради две различите модификације. Од њих је стабилнија она, која се састоји од молекула P_4S_{10} тамније је боје и знатно теже растворљива у угљендисулфиду. У сувом ваздуху су сва три сулфида на обичним температурама потпуно постојана, али се при загревању запале (P_4S_3 већ на 100°) и сагоревају. У присуству влаге P_4S_3 на обичним температурама се не мења, а P_4S_7 и P_4S_{10} лагано се разлажу водом при чему се издваја H_2S и постају кисеоничне киселине фосфора. Поред ових које смо размотрили познат је (али знатно слабије проучен) сулфид састава P_4S_5 . Били су добивени такође селениди и телуриди фосфора.

39) Од једињења аналогних кисеоничним киселинама сумпора, код фосфора познате су соли *тиофосфорне* (H_2PS_2), *тиофосфора* сте (H_2PS_3) и *тиохиофосфорне* ($H_4P_2S_6$) киселине, које се обично могу добити стапањем срачунатих количина одговарајућег метала, фосфора и сумпора. Из својих раствора ова у већини случајева обојена једињења могу се често издвојити у облику добро образованих кристала с одређеним тачкама топљења. Интересантно је да се H_2PS_3 (супротно H_2PO_3) при стварању њених соли понаша као *т р о б а з н а* киселина.

Већина ових соли је нерастворна у води, а растворне (соли Na , K и сл.) вода постепено разлаже издвајајући сумпорводоник и градећи производе супституције сумпора кисеоником у низу, на пример: Na_3PS_4 , Na_3PS_3O , $Na_3PS_2O_2$, Na_3PSO_3 , Na_3PO_4 . Сви су интермедијарни чланови тога низа познати и у чврстом стању. Од оксисулфида фосфора који њима одговарају добивен је бледо-жут $P_4O_6S_4$ (т.т. 102° , т.к. 295°). Његова просторна структура аналогна је структури P_4O_{10} (сл. 186).

40) Дејством монотиофосфата на јод у разблаженој соној киселини могу да се добију соли *дихиодифосфорне* киселине ($H_2P_2S_2O_4$), које су по својој структури аналогне перфосфорној. Слободна киселина се ствара реакцијом двогубе измене сразмерно тешко растворног $K_2H_2P_2S_2O_6$ са $HClO_4$. Она је позната само у раствору и постојана је само у киселој средини, а дејством вишка базе разлаже се при чему постоје H_2S , сумпор и одговарајући фосфат.

41) Загревањем до топљења добро измешане смеше $NaHSO_4$ и Na_2HPO_4 ствара се натријумова со мешовите пиросулфосфорне киселине (H_2PSO_7), чија структура одговара формули $HOSO_2-O-PO(OH)_2$. Ова со се добро раствара и у раствору је доста постојана. Реакцијом двогубе измене добивена је такође со баријума — $Ba_3(PSO_7)_2 \cdot 2H_2O$. У киселој средини H_2PSO_7 брзо се хидролизује до H_2SO_4 и H_3PO_4 .

42) Познати су многобројни производи замене хидроксилних група код кисеоничних киселина фосфора амино групом ($-NH_2$) или имино-групом ($=NH$). На пример, добијене су *амидофосфорне* киселине — $NH_2PO(OH)_2$ и $(NH_2)_2PO(OH)$; то су безбојне кристалне материје и лако се растварају у води. Прва од ових киселина је двобазна док друга може да буде чак петобазна (на рачун замене металом не само водоника хидроксилна но и амино групе). За обе ове киселине најкарактеристичније су њихове тешко растворне среброве соли.

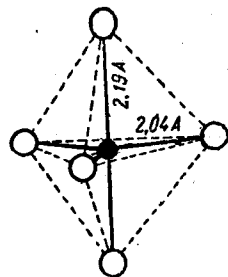
43) Просторна структура халогенида PX_3 одговара троугластој пирамиди са атомом P на врху. Нека својства ових халогенида дата су у следећој табелици (поларност је одређена у растворима):

Материја	Топлота стварања (ккал/мол)	Структурни подаци		Дужина дипола (Å)	Под обичним условима	Температура	
		d (PX) (Å)	α			топљења	кључања
PF ₃		1,55	104°		без гас	-152°	-101°
PCl ₃	77	2,04	100°	0,23	без течност	-94°	+75°
PBr ₃	45	2,23	100°	0,12	без течност	-40°	173°
PI ₃	11	2,52	98°	0,00	црвени кристали	+61°	

Познати су такође и мешовити халогениди типа PX_3 , на пример, безбојан PF_2Cl (т.т. -165° , т.к. -47°). Вода разлаже сва ова једињења, градећи одговарајуће халогеноводонике и фосфорасту киселину.

44) Од халогенида PX_3 дериват јода је непознат. Фосфорпентафлуорид је безбојан гас (т.т. -94° , т.к. -85°). Фосфор пентахлорид сублимише на 159° , пентабромид (т.т. 106°) познат је у два облика: црвени и светло-жути.

У парном стању ови халогениди имају структуру типа тригоналне бипирамиде. Структура PF_3 је симетрична [$d(PF) = 1,57 \text{ \AA}$], док је код PCl_3 донекле деформисана: три хлора налазе се ближе фосфору него друга два (сл. 188). Решетка кристалног PCl_3 састоји се из јона $[PCl_4]^+$ и $[PCl_2]^-$, а кристалног PBr_3 — из јона $[PBr_4]^+$ и Br^- . Отстојање језгра P-Cl код јона $[PCl_4]^+$ износи $1,98 \text{ \AA}$ одн. $2,06 \text{ \AA}$. Прва од њих има облик тетраедра, друга — октаедра с фосфором у центру.



Сл. 188. Структура молекула PCl_3

Осим једињења с појединим халогеном познати су мешовити халогениди PX_3 , на пример PF_2Cl_2 и PF_2Br_2 . Постојаност оваквих мешовитих халогенида обично је мања него нормалних и при загревању они прелазе у обе последње на пример, по схеми: $3PF_2Cl_2 = 3PF_3 + 3PCl_3$. За овај прелаз неопходна је температура од 200° , док у случају PF_2Br_2 он иде већ на $+15^\circ$.

45) За све халогениде фосфора карактеристична је јако изражена тенденција ка реакцијама адитије. Као пример ове појаве може да послужи присаједињавање већ засићеним халогенидима, допунских молекула халогена. На пример, полазећи од PCl_3 и Br_2 добивено је једињење састава PCl_3Br_{10} . На исти начин у систему PCl_3-Br_2 стварају се два хлоробромида: наранџасто-црвен PCl_3Br_4 који се топи на 38° и црвен као вишња PCl_3Br_{18} који се топи на 25° .

Од других једињења овога типа познати су $PCl_3 \cdot 5NH_3$, $PCl_3 \cdot 8NH_3$, $PBr_3 \cdot 9NH_3$, $PCl_3 \cdot N_2O_4$, $2PCl_3 \cdot SeCl_4$, $PCl_3 \cdot MoCl_4$ итд.

Неки од њих (на пример $PCl_3 \cdot 5NH_3$) могу да постоје само на ниским температурама док су други веома постојани. На пример $PCl_3 \cdot 8NH_3$ разлаже се тек на 175° .

46) Док се сви ови производи присаједињавања халогенида фосфора више или мање лако разлажу водом, соли комплексне *хексафлуорофосфорне* киселине (HPF_6) издржавају чак и дуготрајно кључање у алкалијама и разлажу се само јаким киселинама. Оне могу да се добију на пример дејством BrF_3 на одговарајуће метафосфате. Сама HPF_6 ствара се поред две друге флуорофосфорне киселине — $H_2[PO_3F]$ и $H[PO_2F_2]$ — уношењем P_2O_5 у 40% HF или при загревању P_2O_5 са NH_4F до 135° . Моно- и дифлуорофосфорна киселина добивене су и у слободном стању. То су безбојне течности које се дејством воде хидролизују (до H_3PO_4 и HF) несравњено лакше него HPF_6 која је позната само у растворима. Све три киселине су прилично јаке, јер њихове соли с активним металима показују неутралну реакцију. Соли $H[PO_2F_2]$ и HPF_6 у погледу растворљивости сличне су солима $HClO_4$, а једињења $H_2[PO_3F]$ — солима H_2SO_4 . По неким посредно добијеним подацима HPF_6 треба да је јача киселина, него чак $HClO_4$.

47) Као последица незасићености PCl_3 може се сматрати његова оксидација кисеоником из ваздуха до $POCl_3$ (т.т. 1° , т.к. 107°). Под обичним условима ова реакција иде необично споро, али се може знатно убрзати, ако се кисеоник замени озоном, или ако се проводи у присуству загрејаног катализатора (платинског црног). Још енергичније, с експлозијом постаје под обичним условима гасовит POF_3 (т.т. -39° , т.к. -40°), ако је реакцији дат први импулс, пропуштајући електричну варницу кроз смешу PF_3 и O_2 . Фосфор оксидобромид $POBr_3$ (т.т. 55° , т.к. 193°) аналоган фосфор оксихлориду, релативно је непостојан и постепено се разлаже дејством светлости. Одговарајући јодид је непознат. Од мешовитих оксихалогенида најзанимљивији је $POFCIBr$ (т.к. 80°).

За добијање фосфороксихлорида zgodно је искористити дејство PCl_5 и P_2O_5 по реакцији: $3\text{PCl}_5 + \text{P}_2\text{O}_5 = 5\text{POCl}_2$. У индустријским размерама POCl_2 може да се добије дејством смеше CO и Cl_2 на $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2$ на 340° , или дејством хлора на смешу $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2$ с угљем на 750° . Слично халогенидима оксихлорид фосфора се одликује јако израженом склоношћу ка реакцијама адитије.

48) Од сумпорних једињења размотреног типа поред PSCl_2 (т.т. -36° , т.к. $+125^\circ$) познати су PSBr_2 (т.т. 37° , т.к. 206°) и PSF_2 (т.т. -141° , т.к. -57°). Овај последњи је занимљив у томе што је samozапљив на ваздуху. Добијен је такође PSFCIBr (т.к. 98°).

49) Поред до сада проучених халогенида фосфора познати су још и хлорид и јодид поште формуле P_2X_4 . Прво од ових једињења (P_2Cl_4) постаје дејством тихог електричног пражења на смешу пара PCl_3 с водоником. То је безбојна течност (т.т. -28° , т.к. 180°), која се полако разлаже већ под обичним условима. Одговарајући јодид (P_2I_4) гради наранџасте кристале, који се топе на 125° (с разлагањем).

50) Загревањем смеше PCl_5 с амонијумхлоридом (под притиском) по реакцији $l\text{NH}_4\text{Cl} + n\text{PCl}_5 = 4n\text{HCl} + (\text{NPCl}_2)_l$ ствара се меша фосфонитрилхлорида, из које се фракционом дестилацијом, могу добити појединачна једињења овога типа. Чланови реда са $n=3-6$ су кристалне материје (т.т. 114° одн. 124° , одн. 41° , одн. 91°) а $(\text{NPCl}_2)_n$ — течност (т.т. -18°). Сви фосфонитрилхлориди су безбојни, нерастворни у води, али се добро растварају у органским растворачима. Загревањем од $250-350^\circ$ они се полимеризу градећи прозачне еластичне масе, које су нерастворне у неутралним растворачима, али које јако бубре у бензолу. Напротив, загревање ових маса („неорганског каучука“) изнад 350° доводи до њихове деполимеризације.

Структура најпростијег фосфонитрилхлорида одговара шесточланом прстену код кога су наизменично поређани атоми N и групе PCl_2 [$d(\text{NP}) = 1,65 \text{ \AA}$, $d(\text{PCl}) = 1,97 \text{ \AA}$]. Аналогну прстенасту структуру имају изгледа и остали чланови низа. Полимеризација фосфонитрилхлорида везана је вероватно са раскидањем прстена и стварањем дугачких низова.

С хемиске стране фосфонитрилхлорид се одликује постојаношћу према дејству воде, киселина и база. Ово је условљено, изгледа, пре свега тиме што се они не квасе водом. У старском раствору дејством воде постепено се замењује хлор хидроксилним групама, а дејством амонијака — аминогрупама. Позната су (али далеко слабије проучена) нека једињења брома и јода која њима одговарају. Од њих (NPBr_2) је безбојна кристална материја (т.т. 190°), а флуорохлориди састава $\text{P}_2\text{N}_4\text{Cl}_2\text{F}_2$ (т.т. -12° , т.к. 106°) и $\text{P}_2\text{N}_4\text{Cl}_2\text{F}_4$ (т.т. -25° , т.к. 130°) — су безбојне течности.

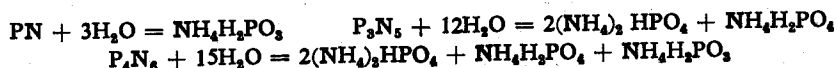
51) Као крајњи производи хидролизе фосфонитрилхлорида када се водом дејствује на њихове старске растворе стварају се одговарајуће *метафосфимске киселине* — $[\text{HNPO}(\text{OH})]_n$, које су познате за чланове низа са $n=3-6$. Све су то безбојне кристалне материје више или мање растворне у води. Њихова структура је прстенаста са наизменичним групама NH и $\text{PO}(\text{OH})$.

За метафосфимске киселине карактеристична је замена само водоника хидроксилних група металом. Ипак у амонијачној средини могу бити замењени сребром и водоници имидне групе. Као и саме киселине њихове су соли по правилу безбојне и растворне у води. Слободне киселине у растворима се хидролитички разлажу при чему на крају постаје амонијумфосфат; најстабилнији члан низа је $[\text{HNPO}(\text{OH})]_4$.

52) Дејством амонијака на PCl_5 на повишеним температурама ствара се бео аморфни производ састава PN_2H_4 (изгледа $\text{P}(\text{NH})_2\text{NH}_2$) који загревањем у вакууму на 400° може да се преведе у такозвани *фосфам* — $\text{PN}_2\text{H}(\text{т.ј. } \text{N} \equiv \text{P} = \text{NH})$. Ово је лак, бео прах, нерастворан у води, алкалијама и киселинама.

53) Жарењем фосфам у вакууму на температури изнад 400° долази до оцепљења амонијака уз образовање безбојног *нитрида* петовалентног фосфора — P_2N_5 . Даље жарење истог до температуре од 700° и више води његовом распадању на жут (на 700°) или црвено-мрк (преко 700°) нитрид тровалентног фосфора (PN) и слободан азот. Изнад 800° PN почиње са своје стране да се распада на елементе. Оба нитрида фосфора постојана су према води, алкалијама и киселинама.

Поред до сада проучених постоји такође и нитрид фосфора састава P_4N_6 , који постаје при загревању продуката реакције између PCl_5 и течног амонијака. Различито од P_2N_5 и PN , овај безбојан нитрид се сам од себе пали на ваздуху. Изнад 750° он прелази у PN . Хидролиза сва три нитрида (на високим температурама под притиском) иде по следећим једначинама:



Особито се тешко хидролизује PN . Као што излази из једначине хидролизе, P_4N_6 је мешовити нитрид петовалентног и тровалентног фосфора.

54) Капљући POCl_3 , у течни амонијак настаје бурна реакција по једначини: $\text{POCl}_3 + 4\text{NH}_3 = 3\text{NH}_4\text{Cl} + \text{PON}$. Оксидни трихидрид фосфора који постаје при овој реакцији аморфан је бео прах, нерастворан ни у једном од обичних растварача, нетопљив, неиспарљив и непроменљив при загревању до 750° . Изнад ове температуре $(\text{PON})_x$ полако се разлаже на P_2O_5 и PN , при чему до потпуног разлагања долази тек загревањем на 1000° под смањеним притиском.

55) Слично азоту, фосфор пролази у природи кроз одређени циклус претварања. При стварању земљине коре један део фосфора био је везан с металима, при чему су добијени фосфили дошли у састав дубљих слојева земљине коре. Други део се јединио са кисеоником у P_2O_5 . Овај анхидрид киселине који се комбиновао с оксидима метала стварао је затим низ минерала од којих је већина поред P_2O_5 имала укључене и друге киселе оксиде. Овакви фосфати или мешовити минерали у доцнијим геолошким епохама постепено су се разлагали дејством воде и угљендиоксида, издвајајући делимично растворене соли фосфорне киселине.

Ове су морале играти важну улогу при појави најпростијих живих организама. Даљни развитак биљног покривача на земљи довео је до извлачења соли фосфорних киселина из земље, превећи их у компликоване беланчевинасте материје, које су садржавале фосфора и које су са биљном храном затим доспевале у животињске организме, где су се подвргавале даљој промени. Угинули животињски биљни остаци који садрже фосфора доспевају поново у земљу, где се постепено распадају, градећи на крају соли фосфорне киселине. На тај начин ово кружење фосфора у природи може бити изражено врло просто сумарном схемом: P земље \rightleftharpoons P беланчевине. Земља, према томе добије поново онолико фосфора, колико је било из ње узето. Пошто с друге стране земља чврсто везује ове фосфате, које вода скоро не испира, садржај фосфора на појединим деловима земљине површине, при слободном току природних процеса, током времена, или се скоро нимало не мења, или се мења само сасвим незнатно.

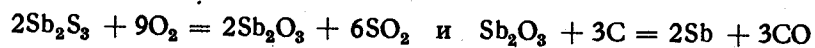
Битну измену у овом билансу уноси ипак свесна делатност човека. Наводимо као пример просечне количине фосфора (кв P_2O_5 на тону), које културно биље излучи из земље при своје растењу.

Озима раж		Јара пшеница		Кромпир		шећерна репа	
зрно	слама	зрно	слама	кргола	стабљица	корен	Стабљика
8,5	2,5	8,5	2	1,5	1,5	1	1

Услед скупљања летине целог света сваке године се са поља односи око 10 млн. т. фосфорне киселине. Пошто не постоје природни извори, који би земљишту надокнадили једињења фосфора, то се „фосфорна глад“, која се постепено развија, јавља у знатно општријем облику него азотна.

§ 6. Подгрупа арсена. Количина елемената ове подгрупе у земљиној кори сразмерно је мала и смањује се у низу As ($1 \cdot 10^{-4}\%$) — Sb ($5 \cdot 10^{-6}\%$) — Bi ($2 \cdot 10^{-6}\%$). Они се ретко срећу у елементарном стању, углавном као сулфидни минерали — реалгар (As_4S_4), аурипигмент (As_2S_3), антимонит (Sb_2S_3) и бизмутит (Bi_2S_3). Сва три елемента често се налазе у рудама других метала, из којих се могу добити као споредни производи.¹

За добијање As , Sb и Bi из њихових сулфидних руда, ови се прже на ваздуху, при чему сулфиди прелазе у оксид, који се затим редукују угљем. Реакције иду по једначинама, на пример:



У слободном стању елементи подгрупе арсена имају метални изглед и доста добро проводе топлоту и електрицитет. Али су врло крти и могу се лако самљети у прах. Најважније њихове константе (поред одговарајућих за азот и фосфор) дате су у таблица:

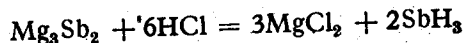
Елемент	Под обичним условима		Температура топљења (°C)	Температура кључања (°C)	Спец. теж. у чврстом стању
	Агрегатно стање	Боја			
N	гас	безбојан	-210°	-196°	1,03
P	чврст	бео	44°	280°	1,83
As	"	сив	814 (36 <i>ајм</i>)	610°	5,7
Sb	"	сребрнаст	631	1365°	6,7
Bi	"	црвенкаст	271	1560°	9,8

На ваздуху под обичним условима Sb се не мења, а As и Bi лако се оксидишу по површини. Ни у води, ни у органским растварачима арсен и његове аналогije не растварају се. Са многим металима они лако дају легуре.²⁻¹⁰

У напонском реду As, Sb и Bi стоје између водоника и бабра. Из киселина не истискују водоник, а у разблаженим HCl и H₂SO₄ не растварају се. Растворљива једињења сва три елемента веома су отровна.^{11,12}

При загревању на ваздуху As, Sb и Bi сагоревају и стварају оксиде опште формуле E₂O₃. Лако се сједињују с халогенима и сумпором. Стварање одређених једињења ових елемената с металима мање је карактеристично него што је случај код азота и фосфора, али су ипак познате неке аналогije нитридима и фосфидима — арсениди, антимониди и бизмутиди, на пример Mg₃As₂, Mg₃Sb₂ и Mg₃Bi₂.

Дејством разблажених киселина на ова једињења могу се добити аналогije амонијаку и фосфину — арсенид („арсин“), антимонид („стибин“) и бизмутид („бизмутин“) водоника, опште формуле EH₃. Реакција иде по једначини, на пример:



Како су, ипак, ова једињења врло непостојана, јаче или слабије распадање на елементе дешава се већ у моменту постанка и зато се практично они увек издвајају у смеси са знатном количином слободног водоника. Ово нарочито важи за BiH₃, који због своје изузетне непостојаности до сада није скоро ни проучен.

Арсин и стибин су безбојни, изванредно отровни гасови, мириса који потсећа на бели лук (AsH₃) или на сумпорводоник (SbH₃). Њихове тачке топљења и кључања дате су заједно с одговарајућим вредностима за NH₃ и PH₃.

	NH ₃	PH ₃	AsH ₃	SbH ₃
Температура топљења (°C)	-78	-134	-116	-88
Температура кључања (°C)	-33	-88	-62	-17

Реакције адиције које су толико карактеристичне за амонијак уопште не постоје код арсина и стибина. Растворљивост њихова у води сразмерно није велика (приближно 1 : 5) по запремини. Слично PH₃ оба су они врло јака редукциона средства. Кад се запале на ваздуху, AsH₃ и SbH₃ сагоревају стварајући воду и одговарајуће оксиде.¹³⁻¹⁵

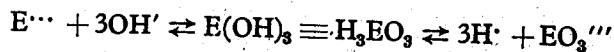
Оксиди As, Sb и Bi одговарају општој формули E₂O₃. Они се лако стварају загревањем елемената на ваздуху. То су чврсте материје беле (As₂O₃ и Sb₂O₃) или жуте (Bi₂O₃) боје. Анхидрид арсенасте киселине (As₂O₃) доста се добро раствара у води, док су друга два оксида скоро нерастворна.^{10,11}

Хемиске особине оксидима одговарајућих хидроксида E(OH)₃ мењају се у низу As—Sb—Bi врло правилно. Сви су они амфотерни, при чему код As(OH)₃ веома преовлађује кисео карактер, а код Sb(OH)₃ скоро базни, а

код $\text{Bi}(\text{OH})_3$ кисела функција је изражена толико слабо да се познаје само по незнатној растворљивости његовог хидроксида у јаким растворима јаким база. На тај начин кисели карактер хидроксида $\text{E}(\text{OH})_3$ у низу As—Sb—Bi брзо слаби.²²

Арсенасија киселина (H_3AsO_3) позната је само у раствору. Хидроксид антимонона (друкчије — антимононаста киселина) и $\text{Bi}(\text{OH})_3$ јесу бели, у води скоро нерастворни пахуљаста талози, који губитком воде лако прелазе у одговарајуће оксиде. За оба елемента су карактеристични продукти делимично дехидратисаних хидроксида — $\text{SbO}(\text{OH})$ и $\text{BiO}(\text{OH})$. Радикали, који им одговарају — SbO (антимоноил) и — BiO (бизмутил) често улазе као такви у састав соли и у њима играју улогу једновалентних метала.

Растворени део хидроксида As и Sb дисосован је истовремено по схемама:



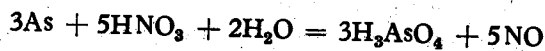
Додавањем киселина раствору све равнотеже се померају улево и граде соли с катјоном E^{\cdots} , додатком пак база равнотеже се померају удесно и добијају се арсенити, односно антимоноити с анијоном EO_3^{\cdots} . Киселинска дисоцијација може да тече уз одвајање молекула вод по типу $\text{H}_3\text{EO}_3 \rightleftharpoons \text{H}' + \text{EO}_2' + \text{H}_2\text{O}$ и добијају се соли *мејга*-арсенате киселине (HAsO_2) и *мејга*-антимоноате (HSbO_2) киселине. Обе су оне врло слабе.²³

Како се базе особине хидроксида $\text{E}(\text{OH})_3$ појчавају у низу As—Sb—Bi , то се у истом том низу повећава и постојаност соли с катјоном E^{\cdots} . На пример, деривати кисеоничних киселина са As^{\cdots} уопште нису издвојени у слободном стању, са Sb^{\cdots} познати су само појединачни претставници, док је, на пример, безбојни нитрат бизмута састава $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ најобичније једињење овог елемента. Вода лако разлаже растворљива једињења Sb^{\cdots} и Bi^{\cdots} , издвајајући базне соли.^{24–25}

Паралалено са слабљењем киселих и јачањем базних особина хидроксида $\text{E}(\text{OH})_3$ у низу $\text{As}^{\text{III}}—\text{Sb}^{\text{III}}—\text{Bi}^{\text{III}}$ слабе такође и редукционе тј. умањује се тенденција елемената да пређу у једињења више валентности. Арсената киселина, која је јако редукционо средство у алкалној средини, у киселој се већ знатно теже оксидише. Антимоноата киселина није уопште редукциона материја, мада њена оксидација у алкалној средини иде доста лако. Најзад $\text{Bi}(\text{OH})_3$ може да се оксидише само у јако алкалној средини и помоћу најјачих оксидационих средстава.²⁶

Виши оксиди As и Sb — анхидрид арсенове киселине (As_2O_5) и анхидрид антимононове киселине (Sb_2O_5) — не постају непосредним дејством кисеоника на елементе. Они се могу добити опрезним загревањем њихових хидроксида, који постају оксидацијом елементарног As и Sb јаком азотном киселином. Анхидрид арсенове киселине је бела стакласта маса, која се расплињује на ваздуху. Жућкасти прах анхидрида антимононове киселине мало се раствара у води.

Арсенова киселина (H_3AsO_4) која одговара As_2O_5 може се добити по реакцији:



Она се лако раствара у води и по јачини је приближно једнака фосфорној. Са Sb_2O_5 одређени хидратни облици нису карактеристични и бели аморфни талог $x\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, зависно од услова издвајања, приметно мења свој састав. У води се скоро не раствара. Киселе особине антимононове киселине доста су слабо изражене.

Соли арсенове киселине (арсенати) по својим особинама јако потсећају на одговарајуће фосфате. Изводе се углавном од орто-хидрата (H_3AsO_4). Соли антимонове киселине (антимонати) изводе се, по правилу из *хексахидрокси-антимонове* киселине — $H[Sb(OH)_6]$, која одговара хидратисаном *мејла*-облику $HSbO_3 \cdot 3H_2O$. Слично фосфатима, арсенати и антимононати по правилу су безбојни и тешко се растварају у води.²⁸

Дејством неких јаких оксидационих средстава (Cl_2 и сл.) на бизмутов оксид, размућен у концентрованим $NaOH$ и KOH постају негаштворна једињења петовалентног бизмута, обојена од жуто-мрке до љубичасте боје. Њихов састав је више или мање близак формулама $NaBiO_3$ и $KBiO_3$. Ови бизмутати су изванредно јака оксидациона средства. Тако у киселој средини они лако оксидишу двовалентни манган до седмовалентног.²⁹

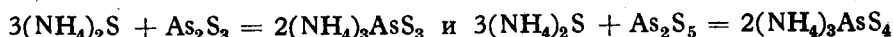
Оксидационо-редукциона активност елемената подгрупе арсена, у карактеристичном за њих тровалентном и петовалентном стању, може бити изражена следећом схемом:



Оксидационе особине арсенове и антимонове киселине приметно се испољавају само у киселој средини, при чему прва под датим условима оксидише HJ до J_2 , друга — чак HCl до Cl_2 . Деривати петовалентног бизмута оксидише не само у киселој, него и у алкалној средини.

Оксидима одговарајући *сулфиди* As , Sb и Bi могу се добити како непосредним дејством сумпора на ове елементе при загревању, тако и путем двогубе измене у растворима. Сувим путем добијени (а такође и природни) Bi_2S_3 и Sb_2S_3 јесу сиво-црне кристалне материје. Из раствора, Bi_2S_3 издваја се у облику мрко-црног талога, Sb_2S_3 и Sb_2S_5 — у облику наранџасто-црвеног, а As_2S_3 и As_2S_5 — отворено-жутог праха. Сви побројани сулфиди нерастворни су у води и у разблаженим киселинама (које нису у исто време и оксидациона средства). Сулфиди арсена су нерастворни такође и у концентрованој HCl .³⁰⁻³¹

С хемиске стране сулфиди As , Sb и Bi показују велико сродство с оксидима истих тих елемената. Као што оксиди As и Sb при реакцији с алкалијама дају соли киселине H_3EO_3 или H_3EO_4 , слично томе и њихови сулфиди граде с растворљивим сулфидима соли одговарајућих *тиоокиселина* (тј. киселина, у којима је кисеоник замењен сумпором), на пример, по реакцијама



Потпуно исто тако тече процес у случају сулфида антимонона. Напротив, Bi_2S_3 с растворљивим сулфидима не реагује. Овај сулфид се, према томе понаша аналогно у алкалијама слабо растворном оксиду (Bi_2O_3).

Соли тиоарсенате (H_3AsS_3), тиоарсенове (H_3AsS_4) и одговарајућих тиокиселина антимонона доста су постојане како у слободном стању, тако и у раствору. Оне су по правилу обојене жуто или црвено. Соли Na , K и NH_4 лако се растварају, већина осталих — тешко. Тиоарсенити и тиоарсенати неких метала примењују се у борби против пољопривредних штеточина.

Супротно својим солима слободне тиоокиселине су непостојане и лако се разлажу на одговарајући сулфид и сумпорводоник, по схемама:



Зато се закисељавањем раствора тиосоли издвајају одговарајући сулфиди одмах као талог. Стварање и разлагање тиоједињења ових елемената имају велики значај за квалитативну хемиску анализу.³²

Халогениди. As, Sb и Bi лако постају при непосредном међусобном дејству елемената. За карактеристику релативног интензитета тока реакције износимо топлоте стварања соли тровалентног антимона:

Со	SbF ₃	SbCl ₃	SbBr ₃	SbJ ₃
Топлота стварања (ккал/мол) . . .	217	91	59	23

Просторне структуре халогенида EX₃ одговарају тространој пирамиди с атомом Е на врху. Они су познати за све халогениде и све посматране елементе, док су од претставника типа EX₅ добијени само AsF₅, SbF₅, BiF₅, AsCl₅ и SbCl₅.

Практично се срећемо скоро искључиво с једињењима типа ECl₃. Под обичним условима AsCl₃ је безбојна течност, SbCl₃ и BiCl₃ — безбојни кристали. Сва три хлорида се добро растварају у води, али дејством исте подвргавају се јакој хидролизаци. С хлоридима неких једновалентних метала они могу да граде комплексна једињења типа M[EC_l]₄, M₂[EC_l]₅ и M₃[EC_l]₆³³⁻⁴³

Допуне

1) Једињења As, Sb и Bi била су позната још старим Египћанима. Помињање елементарног арсена срећемо већ у делима Алберта Магнуса 1260 год., а елементарни Sb и Bi били су познати у Европи у XVI веку. Интересантно је да су при раскопавању старог Вавилона биле нађене посуде од антимона које су биле начињене 3000 год. пре наше ере.

2) Загревањем (у отсуству ваздуха) As сублимише (т. субл. 610°). Густина пара испод 800° одговара формули As₄, изнад 1700° — As₂. У парном стању код Sb и Bi до 2000° постоји равнотежа по типу E₄ ⇌ 2E₂ ⇌ 4E, а изнад ове температуре постоје само једноатомни молекули.

Енергија дисоцијације (ккал/мол) двоатомних молекула у низу N₂(170)—P₂(128)—As₂(99)—Sb₂(72)—Bi₂(45) поступно се смањује. Као и код халогена (VII § 4) и елемената реда O—Te (VIII. § 4 доп. 5), веза између атома утолико више слаби уколико расту њихове димензије.

3) Слично фосфору *арсен* може да постоји у неколико алотропских облика, од којих обичан *сиви* је најпостојанији. Врло брзим хлађењем пара As добија се ж у т и арсен спец. теж. 2,0 који се доста добро раствара у угљендисулфиду (око 8% на 20°) и при упаравању таквог раствора стварају се жути кристали. Његова молекулска тежина одговара формули As₂. На ваздуху жути арсен лако се оксидише, а дејством светлости врло брзо прелази у сиви облик. Дестилацијом As у струји водоника ствара се аморфни ц р н и арсен спец. теж. 4,7. Он се на ваздуху не оксидише, али на 285° прелази у обичан облик.

4) Елементарни арсен се непосредно употребљава углавном као додаток (0,5%) олову при изради сачме. Овај додаток повећава тврдоћу метала и даје му способност, да се хлађењем на ваздуху стине у виду капица правилног лоптастог облика.

Једињења арсена употребљавају се у медицини, при преради коже и крзна, у фабрицији стакла, порцелана итд. Најважнија област у којој се она искоришћују, ипак је п о л и м е р и в р е д а, где разни деривати As служе као главно средство у борби против штеточина културног биља. Светска производња As износила је 1940 год. 48 хил. ш. (без СССР).

5) Што се тиче алотропских модификација *антимон* је веома сличан арсену. Његов ж у т и облик мало се раствара у угљендисулфиду; може да се добије оксидацијом SbH₃ озонизованим кисеоником на —90°. Изнад ове температуре он прелази у ц р н и антимон спец. теж. 5,3, који може да се добије брзом кондензацијом пара Sb. Црни облик већ при слабом загревању лако прелази у обичан с в и. Електролизом соном киселином закисељеног раствора SbCl₃, на катоди се издваја по изгледу слична графиту аморфна маса спец. теж. 5,8, која увек садржи у своме саставу знатне количине хлора. Трећем може да се изазове њено екзотермно распадање с експлозијом која је праћена издвајањем белог дима. Непостојаност овог „експлозивног антимона“ везана је изгледа с једновременим присуством структурних елемената и метала (атома Sb) и соли (јона SbCl₂⁺, SbCl₂²⁺ и Cl⁻).

6) Антимон је један од главних састојака неких важних легура (типографски метал, легура за лежишта итд.). Он се употребљава такође и за израду шрапнелних зрна. Додатком већ 1% Sb олову знатно се повећава тврдоћа овога, што се искоришћује при изради оловних цеви итд. Једињења антимона употребљавају се у фабрикацији гуме, стакла, боја, жижица итд. Годишња светска производња Sb износила је до рата око 50 хиљ. т. без (СССР).

7) Поред обичног облика, за бизмуит је под високом притисцима (до 100 хиљ. атм) установљено да постоје још 5 модификација. Детаљно оне нису засада проучене. Такође је било указано на могућност добијања (загревањем метала до 110° у 70%-ном раствору HClO_4) „експлозивног“ бизмута, аналогно одговарајућем облику антимона.

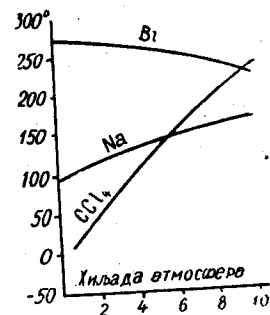
Обичан облик бизмута има неке занимљиве особине. Као што се види из сл. 189, електропроводљивост металног бизмута зависи од температуре на веома карактеристичан начин, брзо се мења у моменту топљења. Запремина бизмута се при топљењу приметно смањује, што стоји у супротности са особинама готово свих других материја.

Узрок ове аномалије може се изгледа објаснити на основу резултата проучавања магнетних особина бизмута и структуре његових кристала. У њима је сваки атом Bi окружен са шест других атома, од којих су му три ближа од друга три (d је једнако 3,10 одн. 3,47Å). Резултати проучавања магнетних својстава говоре зато, да у кристалу бизмута постоје везе ковалентног карактера, док их у течном нема. Доста добра електропроводљивост чврстог бизмута указује такође и на присуство металних веза у кристалу. Природно је помислити, да је сваки атом бизмута везан с ближним по ковалентном типу, а с удаљенијим — по металном. Истовремено присуство разних веза не допушта максималну густину паковања у чврстом стању. Напротив, при топљењу кристала ковалентне везе прелазе у металне и тако паковање постаје могућим. Услед тога се добија приметно смањивање запремине при топљењу!

8) Пошто се запремина металног бизмута при топљењу смањује могуће је очекивати, да ће се повећањем спољњег притиска у датом случају снизити тачка топљења. Напротив код материје које се „нормално“ понашају тачка топљења при повећању спољњег притиска треба да се повиси. Слика 190 претставља карактер одговарајућих кривих за три различита случаја. Из слике се види да при врло знатним променама спољњег притиска температура топљења може по каткад (случај CCl_4) да буде померена врло јако док његова мала колебања практично не утичу на температуру топљења.

9) Бизмут служи углавном за справљање различитих легура којима он обично даје лако топливост. Ове легуре су важне за арматуре против пожара, сигналне апаратуре итд. Једињења бизмута употребљавају се углавном у медицини, козметици и стакларству. Годишња светска производња Bi износила је у предратним годинама око 500 т.

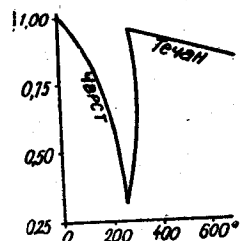
10) Најлакше топљиве легуре састоје се обично из Bi, Pb, Sn и Cd у којима преовлађује бизмут. Температура њиховог топљења зависи од састава. Тако легура 50% Bi са 25% Pb 12,5% Sn и 12,5% Cd топи се на $60,5^\circ$; легура 50% Bi са 27% Pb, 13% Sn и 10% Cd — на 70° итд. Каткад се примењују и лако топљиве легуре без кадмијума или се он замењује живом. На пример, легура 50% Bi са 30% Pb и 20% Sn топи се на 92° , легура 14% Bi са 7% Pb, 7% Sn и 72% Hg — на 45° . Легура 20% Bi са 80% Hg добро пријања уз стакло и понекад се примењује за „посребривање“ стаклених површина. За спајање стакла с металом згодно је послужити се легуром састава 50% Pb, 37,5% Bi и 12,5% Sn. Легура 57% Pb са 29% Bi и 14% Hg лако се топи при трењу.



Сл. 190. Карактеристични случајеви кривих топљења

11) Јака сумпорна киселина загревањем преводи арсен у As_2O_3 , а антимон и бизмут — у сулфате $\text{E}_2(\text{SO}_4)_2$. Јака азотна киселина оксидише арсен и антимон до киселине H_3EO_4 . Бизмут се раствара у разблаженој азотној киселини прелазећи у $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, док јака киселина га пасивира. Раствори база сами по себи на ове елементе не дејствују, али у присуству киселиника лагано се растварају As и Sb.

12) Мале количине арсена садрже сви животињски и биљни организми. Врло мале количине овог елемента стимулирају животне процесе, док је он у већим количинама веома отрован. Тако већ 0,1 гр As_2O_3 смртна је доза за човека. Јако тровање арсеном не појављује се одмах после уношења отрова. Оно је праћено појавом болова у стомаку, повраћањем и проливом. Као средство прве помоћи које се обично примењује, јесте свеже прављен добро размућен MgO у ра-



Сл. 189. Промена одговарајуће електропроводљивости Bi са температуром

створу $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ са $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (једна кашчица сваких 10 минута). Код хроничног тровања врло малим дозама As постепено долази до оштећења органа за варење, оштећења слузокоже итд. Гранична допуштена концентрација As у ваздуху индустријских просторија износи $0,0003 \text{ мг/л}$.

Антимон је сличан арсену, но са слабије израженим отровним дејством. Токсичност оба елемента у тривалентном стању је далеко већа него у петовалентном. Бизмут је по карактеру тровања сличан не арсену већ живи.

13) Молекули AsH_3 и SbH_3 су троугласте пирамиде с углом при врху $\alpha \approx 90^\circ$ [$d(\text{AsH}) = 1,51 \text{ \AA}$ и $d(\text{SbH}) = 1,73 \text{ \AA}$]. Арсенводоник се одликује веома малом поларношћу (дужина дипола $0,03 \text{ \AA}$).

14) Осим разлагањем арсенида и антимионида киселинама, арсин и стибин могу да се добију такође дејством водоника *in statu nascendi* на различита растворљива једињења арсена и антимиона, на пример по реакцији $\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{Zn} + 12\text{HCl} = 6\text{ZnCl}_2 + 2\text{AsH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Растворљивост AsH_3 и SbH_3 у органским растварачима знатно је већа него у води. На пример, једна запремина угљендисулфида апсорбује до 250 запремина SbH_3 .

Под обичним условима арсин и стибин су практично постојани. Термичко разлагање AsH_3 постаје приметно на око 300° и тече са знатним издвајањем топлоте (37 ккал/мол). Још лакше наступа и више је егзотермно (85 ккал/мол) аналогно распадање SbH_3 које при загревању стибина у отсуству вишка водоника може да буде експлозивно. Најзад BiH_3 врло брзо (отприлике за 24 сата) потпуно се разлаже на елементе већ под обичним условима. Редукциона моћ хидрида у низу $\text{NH}_3\text{—PH}_3\text{—AsH}_3\text{—SbH}_3\text{—BiH}_3$ постепено расте.

15) Арсенводоник је један од најјачих неорганских отрова. До тровања њиме може да дође, на пример, код свих случајева где се добија већа количина водоника дејством цинка или гвожђа на киселине, ако полазни продукти садрже арсена (што се дешава врло често), а рад се врши без одговарајућих довољних мера предострожности. Опасност се повећава тиме, што се први знаци тровања (језа, главобоља итд.), појављују обично тек после неколико часова после удисања AsH_3 . Као главно средство прве помоћи је свеж ваздух при потпуном миру пострадалог. Слично AsH_3 али слабије, дејствује на организам и SbH_3 .

16) На лакој распадању арсенводоника на елементе при загревању оснива се доказивање арсена (по Маршу). Оно се много употребљава при разним судскомедицинским и санитарним анализама. Да би се извела реакција, на материјал који се испитује, дејствује се цинком и соном киселином и пропуштају се изводјени гасови кроз загрејану стаклену цев. У присуству As код места, где се цев загрева, образује се црна наслага („огледало“) елементарног арсена. Цинк и хлороводоничка киселина, који се употребљавају за ово доказивање, морају бити претходним извођењем такозване „слепе“ (тј. извршене без материјала који се испитује) пробе брижљиво испитани да у њима самима нема примеса арсена.

Треба приметити да антимон даје реакцију која је аналогна арсену. Природа „огледала“ може се установити по његовој испарљивости при загревању или по његовом понашању према раствору NaOCl (у коме се As раствара, а Sb — не раствара).

17) Реакција дејства арсна на довољно јак раствор AgNO_3 иде по једначини: $\text{AsH}_3 + 6\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_3\text{As} \cdot 3\text{AgNO}_3 + 3\text{HNO}_3$.

На стварању овог жутог двоног једињења заснива се каткад реакција за доказивање AsH_3 . Водом се оно разлаже при чему постаје H_3AsO_3 и црн остатак металног сребра (који се одмах издваја ако се употребе разблажени раствори AgNO_3). Сتيبин овим истим реактивом даје талог Ag_3Sb . Различито понашање оба хидрида у односу на раствор AgNO_3 може да послужи за њихово распознавање.

18) Дејством старског раствора SnCl_2 на раствор AsCl_3 у хлороводоничној киселини издваја се као мрк прах нерастворан у води, алкалијама и киселинама хидрид арсена састава As_2H_2 . Ова материја се врло лако оксидише и има тенденцију ка спонтаном распадању на елементе. Аналогни по саставу сиви хидриди антимиона и бизмута стварају се изгледа при редукцији SbCl_3 или BiCl_3 с водоником *in statu nascendi*. Такође постоје знаци да је могуће добити хидрид састава As_2H_4 , који је постојан само испод -100° .

19) Пропуштањем AsH_3 кроз течни амонијак, који садржи растворени метални К (или Na), течност се обоји сјајно-жутом бојом; после испаравања NH_3 заостаје једињење арсена аналогно амиду калијума KAsH_2 . Оно се разлаже, издвајајући водоник тек изнад 100° .

20) Топлота стварања оксида As, Sb и Bi износи 154 , одн. 167 , одн. 137 ккал/мол . Осим октаедерске модификације арсениоксида (каткад названог „белим арсеном“) (т.т. 275°) познате су друге две: постојана изнад 200° , моноклинична (т.т. 315°) и постојана изнад 310° — стакласта. Течан As_2O_3 кључа на 465° . Растворљивост његова у води износи око $1,2\%$ на 0° и 6% на 100° . Загревање Sb_2O_3 (т.т. 656°) праћено је променом беле боје у жуту, а загревање Bi_2O_3 (т.т. 823°) — променом боје у црвено-мрку. Густине пара оксида арсена и антимиона одговарају на 800° удвојеним формулама (As_4O_6 и Sb_4O_6), изнад 1800° — простим.

21) Загревањем Sb_2O_3 (или Sb_2O_5) на ваздуху може да се добије у води скоро нерастворан бео прах, састава Sb_3O_4 . При још јачем жарењу овај, за антимон доста карактеристи-

чан оксид, поново отпушта кисеоник и прелази у Sb_2O_3 . Стапајући га с алкалијама, могу се добити соли типа $M_2Sb_2O_5$. Како сам оксид Sb_2O_4 , тако и соли, које се из њега изводе, садрже вероватно у своје саставу истовремено и тровалентан и петовалентан антимоин и њима одговарају структуре $(SbO)SbO_3$ и $M_2(SbO)[SbO_4]$. Ово важи такође и за оксиде E_2O_4 арсена и бизмута, који су ипак за оба ова елемента мало карактеристични. Истовремено присуство атома тровалентног и петовалентног антимоина у молекулу Sb_2O_4 , било је непосредно доказано резултатима рендгенске анализе кристала.

22) Киселој дисоцијацији H_3AsO_3 одговарају константе $K_1 = 4 \cdot 10^{-10}$, $K_2 = 7 \cdot 10^{-13}$, $K_3 = 4 \cdot 10^{-14}$. За базну дисоцијацију $As(OH)_2$ позната је само вредност прве константе $K_1 = 5 \cdot 10^{-15}$. Из ових се података види да су и кисела и базна функција изражене веома слабо; ипак је прва знатно јача од друге.

23) Просторна структура анјона AsO_3^{3-} [$d(AsO) = 2,01 \text{ \AA}$, $h = 0,67 \text{ \AA}$] и SbO_3^{3-} [$d(SbO) = 2,22 \text{ \AA}$, $h = 0,74$] одговара тросраној пирамиди са атомом As или Sb на врху. За арсенату киселину нарочито је карактеристичан практично у води нерастворан жути сулфат антимоила (Ag_3AsO_3) за антимонасту ($K = 10^{-11}$) — тешко растворни безбојни мета-антимонит натријума, који се издваја обично у облику кристалохидрата састава $NaSbO_3 \cdot 3H_2O$. Арсенити Na и Ca искоришћују се у борби против штеточина у пољопривреди (особито — скакаваца).

24) Као што је већ поменуто у главном тексту, соли кисеоничних киселина нису карактеристичне за јон Sb^{3+} . Растварањем Sb (или Sb_2O_3) у врелој, концентрованој сумпорној киселини ипак се може добити његов нормални сулфат — $Sb_2(SO_4)_3$. С малим количинама воде ова со даје кристалохидрат, даљим разблаживањем раствора постаје најпре сулфат антимоила [$(SbO)_2SO_4$], а затим настаје даља хидролиза. Нешто су у раствору постојаније двојне соли типа $M[Sb(SO_4)_2]$. Од деривата HNO_3 са Sb^{3+} познат је само базни нитрат.

За антимоин је врло карактеристичан мешовит тартарат антимоила и калијума састава $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot H_2O$. Ова со лако постаје кувањем Sb_2O_3 с раствором киселог калијум тартарата ($KHC_4H_4O_6$), то су безбојни кристали лако растворљиви у води. Она се примењује у медицини и бојарству.

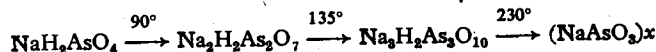
25) Бизмутнитрат може се добити растварањем метала у азотној киселини. Упаравањем раствора он се издваја у виду великих безбојних кристала састава $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$. Ова се со добро раствара у етру и ацетону. При растварању у води настаје јака хидролиза и издваја се талог од базне соли променљивог састава. Загревањем кристалохидрата одваја се, не само вода, него и један део азотне киселине, а заостаје бизмутил нитрат — $(BiO)NO_3$.

Безбојни хигроскопни кристали $Bi_2(SO_4)_3$ могу се издвојити из раствора Bi (или Bi_2O_3) у концентрованој сумпорној киселини. Вода лако хидролизује сулфат бизмута. Са сулфатима неких једновалентних метала он гради комплексне сулфате типа $M[Bi(SO_4)_2]$ и $M_2[Bi(SO_4)_3]$. Од карбоната бизмута познати су само деривати бизмутила састава $(BiO)_2CO_3 \cdot xH_2O$, који се талоче када Na_2CO_3 или $(NH_4)_2CO_3$ дејствује на растворе соли бизмута.

26) Од једињења тровалентног арсена практично је најважнији сам арсениоксид, који је полазна сировина за добијање свих осталих једињења As. Непосредно се примењује у фабрикацији стакла (ради разбојадисавања стакла), као средство за конзервсање (у крзнарству итд.) и у медицини. Мале количине As_2O_3 благотворно делују на организам човека и животиња (а по неким подацима — и на биље). Установљено је да се додавањем As_2O_3 животињској храни раст стоке приметно повећава као и радна способност ове. Оксид антимоина (Sb_2O_3) примењује се за израду различитих سماјла и глазура, оксид бизмута — у фабрикацији кристалног стакла. Од соли најзначајнији је базни нитрат бизмутила приличног састава $BiO(NO_3) \cdot BiO(OH)$, који се много употребљава у медицини код стомачних оболења. Ова се со примењује и у фабрикацији козметичких препарата и за справљање боја у сликарству.

27) За арсенову киселину ($K_1 = 6 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$, $K_3 = 3 \cdot 10^{-12}$) врло је карактеристична практично у води нерастворна као чоколада мрка со сребра. Разлика боје Ag_3AsO_3 (в. доп. 23) и Ag_3AsO_4 често се искоришћава да се установи валентност арсена који се налази у раствору. Арсенати Ca и Pb искоришћују се у борби против штеточина у пољопривреди.

Кристалохидрат састава $H_3AsO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (тј. $As_2O_5 \cdot 4H_2O$) издваја се под обичним условима из раствора As_2O_5 . Дехидратацијом у почетку створен $3As_2O_5 \cdot 5H_2O$ почиње да се распада на As_2O_5 и H_2O већ на 120° , ипак одаје последњу воду тек на око 500° . Хидрати који по саставу одговарају пиро и мета облицима арсенове киселине у процесима дехидратације не стварају се. Напротив, NaH_2AsO_4 мења се при загревању слично одговарајућем фосфату (§ 5, доп. 30):



На крају створени метаарсенат, топи се на 615° . На ниским температурама (око -30°) може да се издвоји кристалохидрат $As_2O_3 \cdot 7H_2O$ који одговара по саставу киселини $H_7[AsO_6]$. Од њега као и од аналогних једињења фосфора (§ 5, доп. 35) изводи се низ хетерополикикселина и њихових соли од којих су многе под обичним условима потпуно постојане.

28) Анхидрид антимонове киселине може да се добије дехидратацијом његовог хидрата на 275° . Од соли антимонове киселине ($K_1 = 4 \cdot 10^{-5}$) једињења К и Рб налазе примену у керамичкој индустрији. Стварање тешко растворног $Na[Sb(OH)_6]$ искористићује се у аналитичкој хемији за доказивање натријума. Резултати рендгенске анализе кристала ове соли показују да јон $[Sb(OH)_6]$ има облик октаедра с атомом Sb у центру [$d(SbO) = 1,97 \text{ \AA}$]. Дејством $SbCl_5$ на растворе SO_2 и SO_2Cl_2 добијен је безбојни базни сулфат петовалентног антимонона састава $Sb_2O(SO_4)_4$.

29) У чистом стању бизмутати Na и K имају изгледа жуту боју. Осим њих биле су добивене наранџасте соли састава $E(BiO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (где је E = Ca или Ba) и при $AgBiO_3$. Сумњиво је да ли $NbVO_3$ и Vi_2O_5 као индивидуална једињења постоје.

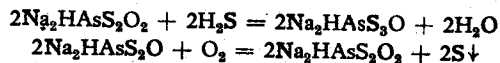
30) Под обичним условима и при загревању у отсуству ваздуха сви сулфиди As, Sb и Bi су постојани. На пример, As_2S_3 топи се на 310° и кључа на 707° без разлагања, а As_2S_5 распада се на As_2S_3 и сумпор тек на 500° . Структура молекула реалгара (As_4S_6), изгледа, истог је типа као и структура нитрида сумпора (§ 3, доп. 52). Овај сулфид се топи на 320° и кључа на 565° .

Сулфиди арсена налазе примену у кожарству (за уклањање длака са сирове коже), у пиротехници и фабрикацији минералних боја; Sb_2S_3 (т.т. 548) употребљава се у пиротехници, фабрикацији жижича и стакларству; Sb_2S_5 — у фабрикацији гуме (за „вулканизацију“ каучука). Поред раније поменутих сулфида познати су As_4S_3 , Sb_2S_4 , Bi_4S_4 и селениди As, Sb и Bi типа E_2Se_3 . Сва ова једињења могу се добити загревањем смеше одговарајућих елемената, узетих у тежинским односима, који одговарају формулама.

31) Како је базни карактер $As(OH)_3$ и $Sb(OH)_3$ знатно слабије изражен, него код хидроксида бизмута, таложење тровалентног As и Sb сумпорводоником треба да се врши у киселој средини, да би се померила равнотежа дисоцијације оба хидроксида на страну стварања катјона E^{\dots} . У још већем степену ово се односи на таложење сулфида петовалентних As и Sb, јер се у неутралном (а тим више у алкалном раствору ових налази само незнатно мала количина јона As^{\dots} и Sb^{\dots}). Само у великом вишку киселине (нарочито у случају As) равнотежа повратне реакције $EO_4''' + 8H^{\cdot} \rightleftharpoons 4H_2O + E^{\dots}$ померена је удесно у довољном степену, да би се могао образовати талог сулфида E_2S_5 . При томе, упоредо с таложењем E_2S_5 , увек иде такође и оксидација сумпорводоника по схеми: $E^{\dots} + H_2S = E^{\dots} + S + 2H^{\cdot}$. Према томе, при таложењу једињења петовалентних As и Sb сумпорводоником у киселој средини (обично — хлороводоничној) постају смеше сулфида E_2S_5 и E_2S_3 при чему талог садржи такође и сумпора, који се издваја при оксидацији H_2S . У случају Sb редукција до E^{\dots} иде практично потпуно, а са As састав талога веома зависи од услова таложења (концентрације, температуре итд.).

32) Сем продуката у којима је кисеоник потпуно замењен сумпором са арсеном и антимоном добивене су соли многих интермедијарних триокселина. На пример, у случају арсенове киселине позната су једињења свих чланова следећег низа: H_3AsO_4 , H_2AsSO_3 , $H_2AsS_2O_2$, H_2AsS_3O , H_2AsS_4 . С образовањем таквих материја стоји у вези, на пример, растворљивост сулфида As и Sb у алкалијама.

Практични значај за ослобађање разних гасова од H_2S и за извлачење сумпора који се налази у њима имају реакције:



По првој од њих сумпорводоник се везује, а по другој (која се изводи продувавањем струје ваздуха) полазни раствор се регенерише.

33) $AsCl_3$ се најзгодније добија пропуштањем суве HCl преко арсениоксида, загрејаног на $180-200^{\circ}$, а $SbCl_3$ (т.т. 73° , т.к. 223°) — растварањем фино самлевеног Sb_2S_3 у врелој концентрованој HCl. Са концентровано сумпорном киселином глатко реагује по једначини: $2SbCl_3 + 3H_2SO_4 = Sb_2(SO_4)_3 + 6HCl$. Да би се добио $BiCl_3$ (т.т. 232 и т.к. 447°), или се његов хидроксид раствара у HCl, или се на метални бизмут делује царском водом. После отпаривања остаток се дестилише у отсуству ваздуха. Занимљиво је да $BiCl_3$ под утицајем светлости постепено тамни, а у мраку поново постаје безбојан.

34) Слично другим дериватима арсена, $AsCl_3$, је изванредно отрован. Сл. доб. о раствара сумпор и фосфор. У њему су такође нешто растворни јодиди алкалних метала. Пошто је то хлорид арсенате киселине, вода га разлаже по једначини: $AsCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons As(OH)_3 + 3HCl$. Супротно аналогној хидролизацији PCl_3 , ова реакција је приметно реверзивна и додатком вишка концентроване HCl њена равнотежа се може померити улево. Захваљујући

испарљивости арсентрихлорида она се постепено помера на ту страну и при кључању раствора.

Пошто су базне особине $\text{Sb}(\text{OH})_3$ и $\text{Bi}(\text{OH})_3$ изражене знатно јаче, него код $\text{As}(\text{OH})_3$, хидролизом SbCl_3 и BiCl_3 не постају слободне базе, већ базне соли по схемама:



Створене базне соли типа $\text{E}(\text{OH})_2\text{Cl}$ отпуштају лако молекулу воде, прелазећи у практично нерастворљиве хлориде антимоила односно бизмутила (тзв. оксихлориде Sb и Bi). Ова реакција узајамног дејства SbCl_3 и BiCl_3 са водом практично иде по схеми: $\text{ECl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{EOCl} \downarrow + 2\text{HCl}$.

35) Антимонпентахлорид може се добити непосредним дејством хлора на SbCl_3 : $\text{SbCl}_3 + \text{Cl}_2 = \text{SbCl}_5 + 16 \text{ ккал}$. То је безбојна течност (т.т. 4° , т.к. 140° уз делнично издвајање хлора); под смањеним притиском дестилише неразлажући се. С хлоридима низа једновалентних метала SbCl_5 лако гради доста постојане комплексне соли типа $\text{M}[\text{SbCl}_6]$. Како је то хлорид антимонове киселине, антимон пентахлорид лако се разлаже водом по схеми: $\text{SbCl}_5 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{SbO}_4 + 5\text{HCl}$. Ова реакција (која се изводи с водом засићеном хлором, да би се избегла редукција антимона) згодна је метода за добијање чисте антимонове киселине. Пошто лако одаје хлор, SbCl_5 се примењује у многим органским синтезама. По структури молекула он је сличан фосфорпентахлориду (в. сл. 188) при чему је за три атома хлора $d(\text{SbCl}) = 2,31 \text{ \AA}$, а за два друга — $2,43 \text{ \AA}$.

36) Мешањем безбојних SbCl_3 и SbCl_5 ствара се тамно-мрка течност, у којој изгледа постоји равнотежа: $\text{SbCl}_3 + \text{SbCl}_5 \rightleftharpoons 2\text{SbCl}_4$. У слободном стању хлорид четворовалентног антимона није добијен. Ипак ако се у течности, која га садржи дода RbCl или CsCl , издвојиће се тамнољубнчасти кристали комплексних соли који њему одговарају, типа $\text{M}_2[\text{SbCl}_6]$. Добивен је такође комплекс састава $\text{Rb}_2[\text{SbBr}_6]$ који се изводи из SbBr_4 , који је познат у слободном стању. У раствору, ове соли веома су непостојане и лако се разлажу на одговарајућа једињења тро- и петовалентног антимона.

37) Аналоган SbCl_5 арсенпентахлорид под обичним условима потпуно је непостојан и може да се добије само на ниским температурама. То је безбојна течност, која се мрзне на око -40° и већ на -28° знатно се дисоције на AsCl_3 и Cl_2 .

38) Флуориди ових метала су безбојни. Неке њихове особине дате су у таблица

Материја	AsF_3	SbF_3	BiF_3	AsF_5	SbF_5	BiF_5
Под обичним условима ..	течност	чврст	чврст	гас	течност	чврст
Температура топљења ($^\circ\text{C}$)	-13	292	730	-80	+7	
Температура кључања ($^\circ\text{C}$)	63	319		-53	150	550

Бизмутпентафлуорид сублимише у виду белих игличастих кристала када се бизмуттрихлорид загрева у струји флуора. Ово једињење бурно реагује с водом (издвајајући озон), али у влажном ваздуху одмах пожути, а затим постаје мрк услед хидролизе. Ово је карактеристично такође за флуорид арсена, док флуорид антимона се хидролизује знатно слабије од одговарајућих хлорида. На пример, из раствора SbF_3 базне соли се не таложе. Флуорид бизмута практично је нерастворан у води, али се приметно раствара у јаким растворима KF и NH_4F стварајући комплексне соли типа $\text{M}[\text{BiF}_6]$. Врло је карактеристично стварање комплекса са солима једновалентних метала такође и за друге флуориде. Најобичнији типови ових комплекса јесу $\text{M}[\text{EF}_4]$ и $\text{M}[\text{EF}_6]$. Познате су такође и соли типова $\text{M}_2[\text{SbF}_5]$ и $\text{M}_2[\text{EF}_7]$, где је $\text{E} = \text{As}$ или Sb .

39) Бромиди и јодиди As , Sb и Bi јесу чврсте кристалне материје. Неке најважније особине изнете су у таблица:

Материја	AsBr_3	SbBr_3	BiBr_3	AsI_3	SbI_3	BiI_3
Боја	безбој.	безбој.	жути	црвен	црвен	црн
Температура топљења ($^\circ\text{C}$)	33	97	218	141	167	439
Температура кључања ($^\circ\text{C}$)	221	280	453	403	401	500

Сем наведене постоји и мање постојана жута модификација SbI_3 . Слично флуоридима и хлоридима, ова једињења могу да граде комплексе с одговарајућим солима једновалентних метала. На пример, једињење типа $\text{M}[\text{BiI}_4]$ примењују се у аналитичкој пракси. Водом се бромиди и јодиди EX_3 разлажу аналогно хлоридима.

Бромиди и јодиди EX_3 у слободном стању нису добивени. У облику комплексних соли типа $\text{M}[\text{SbBr}_6]$, (и одговарајуће слободне киселине састава $\text{HSbBr}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) познат је такође бромид петовалентног антимона.

40) За све халогениде As , Sb и Bi карактеристична је склоност ка реакцијама адидије. Она се испољава у односу на најразноврсније материје. Тако су на пример

познати продукти састава $\text{AsF}_3 \cdot 3\text{NH}_3$, $\text{AsCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{BiCl}_3 \cdot \text{NO}$, $\text{BiCl}_3 \cdot \text{NO}_2$, $\text{BiCl}_3 \cdot \text{NOCl}$, $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NOCl}$, $\text{AsF}_3 \cdot \text{SCl}_4$, $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$, $\text{SbCl}_5 \cdot 2\text{JCl}$ итд. Неке су од ових материја врло постојане. На пример, једињење састава $\text{SbCl}_5 \cdot 6\text{NH}_3$ може се чак и сублимирати без разлагања. SbCl_3 и SbBr_3 лако стварају адicione једињења с бензолом и другим ароматичним угљоводоницима.

41) Када се BiCl_3 загрева у затопљеној цеви с металним бизмутом, постаје мрко-црн Bi_2Cl_4 (т.т. 250° , који се разлаже на BiCl_3 и Bi око 300°) и који се на ваздуху расплињује. На сличан начин може се добити такође тамно-црвен As_2I_4 . Са антимоном нису позната слична једињења.

42) Како код антимиона, тако и код бизмута позната су *тиоједињења*, која одговарају солима антимионила и бизмутила: црвени-мрк хлорид тиа антимионила (SbSCl), сиви хлорид тиа бизмутила (BiSCl) итд. Ове соли, врло постојане према води, могу се добити дејством гасовитог сумпорводоника на одговарајући халогенид EX_3 , на пример по реакцији: $\text{BiCl}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{BiSCl} + 2\text{HCl}$. Сумпорводоник у овом случају реагује аналогно води. На сличан начин међусобним дејством SbCl_5 и H_2S добија се безбојни тиохлорид SbSCl_3 .

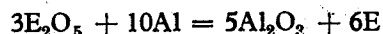
43) Стварање нитрида за As , Sb и Bi није карактеристично. Једињења овог типа стварају се изгледа дејством халогенида EX_3 на раствор KNH_2 у течном амонијаку, но они су веома непостојани.

§ 7. Подгрупа ванадијума. Чланови ове подгрупе — ванадијум, ниобијум и тантал — слични су један другом приближно онако као Cr , Mo и W^1 .

Ванадијум је доста јакó распрострањен у природи и сачињава око 0,005% од укупног броја свих атома у земљиној кори. Али је овај елемент необично расут и богате наслага његових минерала срећу се врло ретко. Поред ових налазишта, важни извори сировина за индустриско добијање ванадијума су неке гвоздене руде које садрже примесе једињења овог елемента.²

Количина ниобијума ($2 \cdot 10^{-4}\%$) и тантала ($2 \cdot 10^{-5}\%$) у земљиној кори знатно је мања него ванадијума. Они се углавном срећу у облику минерала колумбита $[\text{Fe}(\text{NbO}_3)_2]$ и танталита $[\text{Fe}(\text{TaO}_3)_2]$, који се увек налазе у смеси један с другим. Важна руда ниобијума је по саставу сложен минерал *пепарит* (који садржи око 11% Nb_2O_5).

Технолошка прерада руда V , Nb и Ta доста је сложена. Слободни елементи могу се добити загревањем њихових оксида E_2O_5 с металним алуминијумом по схеми:



Реакција се мора започети загревањем смеше полазних материја, али она даље тече сама од себе с издвајањем веће количине топлоте.

Ванадијум, ниобијум и тантал су сиво сјајни метали који се не мењају на ваздуху, и добро се механички обрађују. Њихове карактеристичне константе дате су у табlici

	V	Nb	Ta
Специфична тежина	6,0	8,6	16,6
Температура топљења ($^\circ\text{C}$)	1735	2415	3000
Температура кључања ($^\circ\text{C}$)	3400	3700	5300
Електропроводљивост ($\text{Hg} = 1$)	4	5	6

У компактном стању сва три метала се одликују постојаношћу према разним хемиским утицајима. То нарочито важи за Nb и Ta , који су нерастворни у свим обичним киселинама и њиховим смешама (осим $\text{HF} + \text{HNO}_3$). Ванадијум се раствара само у киселинама, која су истовремено јака оксида-

циона средства (на пример HNO_3). Раствори алкалија не дејствују на ове метале, али се ови у истољеним алкалијама постепено растварају.³

У виду финог праха V, Nb и Ta при загревању енергично се једине с кисеоником, халогенима и сумпором. Сва три метала су у стању да апсорбују знатне количине водоника, али при том не постаје неко одређено једињење.⁴

Највећи индустриски значај од ових елемената има ванадијум. Његова годишња светска производња износи неколико хиљада тона, а главне области примене су металургија која као полазни продукт искоришћује обично феро-ванадијум (25—50% V). Практична примена ниобијума и тантала још је сразмерно мала, али постоји тенденција брзог развоја.⁵⁻⁷

За ванадијум и његове аналогije најтипичнија су једињења *пето*валентних елемената. Сем тога позната су једињења која одговарају валентности IV, III и II. У низу V—Nb—Ta број оваквих једињења и њихова постојаност брзо се смањује. Сва једињења нижих валентности ових елемената немају за сада практичног значаја.

Оксиди петовалентних елемената (E_2O_5) постају жарењем фино самлевених метала у струји кисеоника. Од њих V_2O_5 има јасно кисели карактер, који је код Nb_2O_5 и Ta_2O_5 врло приметно ослабљен.

Мада се ванадијум пентоксид (V_2O_5) слабо раствара у води, његов жути раствор садржи доста слабу ванадијумову киселину (HVO_3). У алкалијама се V_2O_5 лако раствара, градећи одговарајуће ванадате. Од ових је практично најважнији у води релативно слабо растворан ванадат амонијума (NH_4VO_3), који је обичан трговачки препарат ванадијума. Једињења овог елемента су отровна.⁸⁻¹¹

Безбојни Nb_2O_5 и Ta_2O_5 се тешко топе и у води су скоро нерастворни (али се растварају у HF). Соли које им одговарају — ниобати и тантати могу се најгодније добити стапањем одговарајућих анхидрида с алкалијама. У воденим растворима они су јако хидролизоване. Закисељавањем ових раствора издвајају се бели пихтијасте талози састава $\text{E}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ који садрже променљиву количину воде. Оба хидроксида растварају се не само у јаким растворима база, већ и у јаким киселинама, што указује на њихову амфотерност.^{12,13}

Халогениди петовалентних елемената ове подгрупе за сам ванадијум нису карактеристични. За Nb и Ta могу се добити сви могући пентахалогениди EX_5 . То су кристалне материје више или мање лако топљиве и лако испарљиве. Флуориди и хлориди су безбојни, док су бромиди и јодиди обојени различитим бојама од жуте до црне. Вода разлаже све пентахалогениде при чему се издвајају талози који одговарају ниобијумовој и танталовој киселини ($\text{E}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). За флуориде је веома карактеристична тенденција за стварање комплекса, при чему већина комплексних једињења која се од њих изводе, одговара типу $\text{M}_2[\text{EF}_7]$, где је M — једновалентни метал.

Једињења *ни*жих степена валентности ових елемената, више мање су карактеристични само за ванадијум. Његов плаво-црни диоксид (VO_2) раствара се у јаким алкалијама и у киселинама. Он је према томе амфотеран. Напротив, оба нижа оксида црне боје — V_2O_3 и VO — имају само базне особине. Једињења сва три оксида с разним киселинама у растворима карактеристично су обојени: соли VO_2 — великим делом сиво-плаво, V_2O_3 — зелено и VO — љубичасто. Алкални деривати VO_2 обично су мрки или црни. Под дејством оксидационих средстава (у многим случајевима већ ваздушног кисеоника) сва једињења нижих валентности више или мање лако прелазе у V_2O_5 или соли ванадијумове киселине.¹⁸⁻²⁴

Упоредјујући елементе подгрупе ванадијума с фосфором и азотом, опажа се оштро разилажење особина деривата н и ж и х валентности, и врло правилан ток промена карактера в и ш и х оксида. Доиста при прелазу у низу N_2O_5 , P_2O_5 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 кисео карактер оксида веома лагано слаби. Напротив, елементи подгрупе арсена, који су у дериватима н и ж и х валентности врло слични N и P, већ за в и ш е оксиде не показују правилну промену хемиског карактера в и ш и х оксида у низу од N ка Bi. Као добра илустрација за ово може да послужи доле наведено поређење топлоте стварања E_2O_5 из елемената (ккал/гр-мол):

Sb	As	P	N	P	V	Nb	Ta
230	218	360	13	360	437	463	499

Допуне

- 1) Ванадијум је откривен 1830 год., ниобијум — 1801 год., тантал 1802 год.
- 2) При распадању минерала земљине коре који садрже ванадијума, једињења тога елемента делимично су остала у земљи, а делимично су пренета површинским водама у океан.

Присуство ванадијума у неким гвозденим седиментним рудама, нафти и каменом угљу сведоче о великој биолошкој улози овог елемента за поједине облике животињских и биљних организама минулих епоха. Неке садашње биљке и најпростије морске животиње (асцидије, холотурпе) и др. такође извлаче ванадијум из околне средине и скупљају га у својим телима. На организме топлокрвних животиња растворљива једињења ванадијума дејствују као јак отров. У вези с тим, огледи у којима је храни рогате марве и свиња додата врло мала количина ових једињења дали су занимљив резултат: опажено је необично товање животиња услед наглог пораста њиховог апетита.

- 3) Нерастворљивост Nb и Ta у киселинама, које су истовремено и јака оксидациона средства, условљена је највероватније тиме што се лако ствара врло танка, али врло компактна оксидна скрама на површини оба метала. Она штити метале од даљег дејства киселине и чини их „пасивним“ (в. VIII § 5, доп. 13). Приметна реакција с хлороводоником настапа код ниобијума око 300° , а код тантала — тек на око 700° .

4) Растворљивост водоника у металима подгрупе ванадијума доста је велика (састав водоником максимално засићених производа приближава се формули EH). На повишеним температурама она се постепено смањује као што се види из података за ниобијум датих као пример:

Температура ($^\circ C$)	20	200	300	400	500	600	700	800	900
Растворљивост ($cm^3H/грNb$)	...	104	93	88	77	47	25	10	6	4

Ниобијум може да апсорбује такође кисеоник у количинама до 0,8% по тежини.

- 5) Додатком ванадијума челику у малим количинама (око 0,2%) знатно се повећава његова еластичност, отпорност на абање и отпорност према корозији. Због тога се ванадијумов челик много примењује за израду парних цилиндара, аутомобилских и авионских мотора, осовина, опруга итд. Алуминијумове легуре с додатком ванадијума имају значај за конструкцију хидроавиона и глисера, јер су оне необично тврде, еластичне и постојане према дејству морске воде. Технички се знатно цене и неке друге легуре ванадијума, (на пример ванадијумова бронза). Једињења ванадијума примењују се углавном у фабрикацији гуме, стакла, и керамичкој индустрији. Они често служе такође као добри катализатори (претежно у оксидационим реакцијама).

6) У индустрији се н и о б и ј у м искоришћује углавном за добијање специјалних челика, намењених изради заварених конструкција. Ова примена је заснована на томе, што Nb веома повишава отпорност заварених шавова. Годишња светска производња ниобијума нараста је на 100 тона.

- 7) Необична постојаност т а н т а л а према разноликим хемиским дејствима, поред велике тврдоће, ковности и истегљивости, чине овај метал нарочито подесним за израду различитих делова фабричке хемиске апаратуре. Широку примену овог елемента ограничава само његова висока цена. Годишња светска производња тантала износи за сада само десетину тона. У облику танких плоча и жица тантал је незаменљив помоћни материјал у пластичној хирургији и хирургији костију. Ово је тиме уловљен што тантал супротн

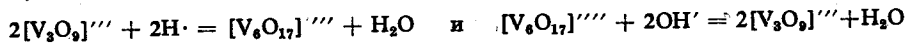
другим металима никако не делује на живо ткиво које је с њим у додиру. Танталови уметци на лобањи, шавови костију итд. ни мало не шкоде животној делатности организма.

8) Анхидрид ванадијумове киселине лако се добија загревањем NH_4VO_3 на ваздуху. Фино спрашен, има наранџасту или жуту боју. Растопи V_2O_5 (т.т. 675°) проводе електричну струју, што треба приписати незнатној електролитичкој дисоцијацији по схеми: $\text{V}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons \text{VO}_2^+ + \text{VO}_3^-$. Под обичним условима zasiћени водени раствор садржи око 0,4% V_2O_5 . Познати су кристалохидрати са 3, 2 и 1 H_2O . По саставу они одговарају орто-, пиро и мета-облицима ванадијумове киселине. Растворљивост V_2O_5 у разблаженим јаким киселинама знатно је већа него у води, што указује на приметан амфотерни карактер анхидрида ванадијумове киселине. Реакцијом између VOCl_2 и раствора SO_3 и SOCl_2 добивен је жути оксисулфат петовалентног ванадијума — $\text{V}_2\text{O}(\text{SO}_4)_4$.

9) За ванадијумову киселину ($K = 1 \cdot 10^{-4}$) оба могућа правца електролитичке дисоцијације $\text{VO}_3' + \text{H} \rightleftharpoons \text{VO}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{VO}_2 \cdot + \text{OH}'$ једнака су по вероватноћи свога тока. У киселим растворима ванадијумова киселина чак претежно постоји у облику позитивног јона VO_3' . За ову су карактеристичне упадљиво изражене оксидационе особине. Тако у јако киселој средини она полако оксидише HCl до слободног хлора. Реакција иде по схеми: $2\text{VO}_3' + 2\text{HCl} = 2\text{VO} \cdot + \text{Cl}_2 + 2\text{OH}'$.

У води се лако растварају само ванадати Na , K и неких других једновалентних метала. Раствори ових соли су или безбојни или жућкасто обојени. У чистом стању амонијумванадат је безбојан, али при загревању изнад 30° лако губи један део амонијака и пожути. Жуту боју има такође његов раствор (растворљивост 1 : 100 на обичним температурама). Ванадати двовалентних и тровалентних метала су по правилу тешко растворљиви у води.

10) Жута боја раствора амонијумванадата условљена је присуством слободних јона $\text{V}_3\text{O}_9'''$, на што указују и резултати проучавања електричне проводљивости ових раствора и њихових температура мржњења. Поред тога, за ванадијум је врло карактеристично стварање соли типа $\text{M}_4[\text{V}_6\text{O}_{17}]$ (тако званих хексаванадата) од којих је већина обојена златно-жуто до као рубин црвено. Прелаз од обичних метаванадата (с јоном VO_3' или у раствору $\text{V}_3\text{O}_9'''$) ка хексаванадатима и обратно везан је за промену реакционе средине, као што се види из ових једначина:



Зато се из киселих раствора обично издвајају управо хексаванадати.

Замена киселе реакције алкалном чини да се стварају анјони пированадијумове и ортованадијумове киселине по једначинама:



Натријумортванадат (Na_3VO_4) хидролитички се разлаже водом на хладно до пированадата ($\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$), а при кључању — до метаванадата (NaVO_3). Одговарајућа со сребра може се издвојити у сва три облика и из слабо киселих раствора под условом да се тачно успостави рН средине:

Код рН.....	4,3—4,7	5,5—5,8	6,0—6,5
таложки се	AgVO_3	$\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7$	Ag_3VO_4

Постојање ових соли доказује сродство између хидратних облика ванадијумове и фосфорне киселине, док јако изражена склоност ванадијумове киселине ка полимеризацији у киселој средини чини, да је ванадијум сличан хрому.

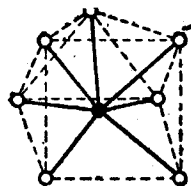
11) Дејством амонијум сулфида на раствор NH_4VO_3 течност се боји вишњевом црвеном бојом услед стварања тиосоли по једначини: $\text{NH}_4\text{VO}_3 + 4(\text{NH}_4)_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{VS}_4 + 6\text{NH}_4\text{OH}$. У чврстом стању амонијумтиованадат гради црно-љубичасте кристале лако растворљиве у води. Слично аналогним једињењима фосфора (§ 5, доп. 39) у растворима се тиованадати делимично хидролизују са стварањем јона, који стоје по саставу између VS_4''' и VO_4''' . За кисељавањем раствора издваја се мрки V_2S_5 . Овај се може добити (у виду црног праха) такође загревањем V_2O_5 са сумпором до 350° . Загревањем на ваздуху он сагорева у V_2O_5 а у отсуству ваздуха на око 400° почиње да се разлаже на V_2S_5 и сумпор. У води V_2S_5 је практично нерастворан, али се лако раствара у алкалијама и амонијум сулфиду.

12) Уклањање воде из хидроксида $\text{E}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ниобијума и тантала загревањем, праћено је (када се и последња хидратна вода изгуби) јаким усијањем масе, што је условљено знатним издвајањем топлоте приликом прелазу одговарајућих анхидрида из аморфног у кристално стање (топлота кристализације). Оба оксида се топе тек на око 1500° и нису испарљиви.

Од соли ниобијумове киселине најобичнији препарат је безбојни и тешко растворљиви натријумниобат приближног састава $\text{NaNbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, који се издваја, када се водом

дејствује на растопину Nb_2O_5 и $NaOH$. Анхидрид танталове киселине при стапању с алкалијама може да гради једињења опште формуле $xM_2O \cdot yTa_2O_5$ са најразноврснијим вредностима за x и y . Од њих се релативно добро раствара у води само калијумтанталат, који одговара саставу $4K_2O \cdot 3Ta_2O_5$ и који се издваја у виду кристалохидрата са 16 молекула воде. Аналогна со позната је и са ниобијумом

13) За сва три елемента ове подгрупе врло је карактеристично стварање пероксидних једињења. Дејством H_2O_2 на растворе метаванадата добијају се одговарајуће жуте или наранџасте соли у слободном стању непознате перкиселине опште формуле $H_nV_2O_x$ с $x > 7$, која се изводи од пированадијумове киселине замном једног дела кисеоника пероксидним групама ($-O-O-$). Реакција иде по једначини на пример: $2NH_4VO_3 + 3H_2O_2 = (NH_4)_2H_2V_2O_{10} + 2H_2O$. Сами по себи и у базној средини перванадати су постојани. Јако закисељавање њихових раствора изазива појаву црвене боје течности и постепено разлагање створених слободних перкиселина издвајањем кисеоника.



Сл. 191. Структура јона $[NbF_7]^{2-}$

Дејствујући са H_2O_2 на водене растворе истопина Nb_2O_5 и Ta_2O_5 с KOH добијамо безбојне пероксидне соли састава K_2EO_8 . Аналогне соли издвојене су и са неким другим катјонима. Сви се они изводе од одговарајућих орџиониобата и танталата (M_2EO_5), замном сва четири кисеоника пероксидним групама, при чему Nb и Ta остају петовалентни.

Дејством разблажене H_2SO_4 на растворе перниобата и пертанталата могу се добити (у облику кристалохидрата) и слободне перкиселине. Супротно својим солима, оне одговарају метаболу — HEO_4 . Обе перкиселине одликују се доста добром постојаношћу. На пример, као лимун жути кристалохидрат $HNbO_4$ разлаже се разблаженом сумпорном киселином (уз одвајање H_2O_2) тек при загревању.

14) Температуре топљења и кључања пентахалогенида Nb и Ta дате су у таблица:

Материја	NbF_5	$NbCl_5$	$NbBr_5$	TaF_5	$TaCl_5$	$TaBr_5$	TaI_5
Температура топљења ($^{\circ}C$) ..	76	210	268	97	220	280	496
Температура кључања ($^{\circ}C$) ..	229	254	362	230	239	349	543

Густине њихових пара одговарају једноставним молекулима EX_5 . Они имају структуру тригоналне бипирамиде с атомом E у центру. Ниобијумпентахлорид познат је у два облика — белом и жутом (температура прелаза је 183°), а NbI_5 при загревању разлаже се већ пре него што достигне температуру топљења.

15) Просторна структура комплекса типа $M_2[EF_7]$ проучена је методом рендгенске анализе кристала. Структура јона $[EF_7]^{2-}$ у случају ниобијума и тантала истог је типа и одговара структури показаној на сл. 191. Са оба елемента позната су такође комплексна једињења типа $M[EF_6]$, а са танталом и типа $M_2[TaF_7]$. Слободна флуоротанталова киселина издваја се у облику безбојних кристала (т.т. 15°) састава $H[TaF_6] \cdot 6H_2O$. Од свих ових комплексних једињења највећи значај има у хладној води тешко растворни безбојан флуоротанталат калијума састава $K_2[TaF_7]$, који се лако добива растварањем Ta_2O_5 у смеши флуороводоничне киселине и KF . Ова со, која се издваја без кристалне воде, далеко се боље раствара на топло него на хладно, и стога може да се лако прекристалише (из раствора закисељених са HF да би се избегла хидролиза). Због тога се овим често служимо да бисмо тантал очистили од примеса, на пример, да би га одвојили од ниобијума, који у отсуству већег вишка HF гради доста добро растворан оксифлуоридни комплекс састава $K_2[NbOF_5]$.

За друге пентахалогениде ниобијума и тантала стварање комплексних једињења није карактеристично. Ипак нека од ових једињења су позната. Као пример може да послужи $Na[TaCl_6]$. Дејство металног калијума на растоп ове соли понекад се искоришћује за добијање елементарног тантала.

16) Од халогенида петовалентног ванадијума познат је само флуорид, који може да се добије реакцијом између елемената на 300° . То је безбојна кристална материја (т.субл. 111°). Вода потпуно хидролизује VF_5 . Комплексна киселина HVF_6 , која њему одговара, није издвојена, али су добивене њене соли неких метала (K, Ag, Ba). Према загревању они нису нарочито постојани. Тако се $K[VF_6]$ распада на KF и VF_5 већ на 330° .

17) Поред чисто халогенских једињења за ванадијум и ниобијум врло су карактеристични оксихалогениди опште формуле EOX_3 . Од њих VOF_3 јесу жуто-бели кристали (т.т. 300° , т.к. 480°). С флуоридима калијума, натријума и неких других метала он може да гради двојна једињења састава $3MF \cdot 2VOF_3$. Познати су такође и комплекси типа $3MF \cdot 2VO_2F$ и $2MF \cdot VO_2F$, који се изводе из оксифлуорида ванадијума богатјих кисеоником. Под обичним условима течан жут $VOCl_3$ (т.т. -77° , т.к. 127°) може да се добије дејством суве HCl на загрејани V_2O_5 (у присуству P_2O_5 да би везао воду, која при реакцији постаје). Без-

бојан NbOF_3 гради с флуоридима калијума, натријума итд. двојна једињења типа $2\text{MF} \cdot \text{NbOF}_3$ и $3\text{MF} \cdot \text{NbOF}_3$. Безбојан NbOCl_3 сублимише на око 400° и при још јачем загревању распада се на Nb_2O_5 и NbCl_5 . За разлику од VOCl_3 он с хлоридима неких једновалентних метала гради двојна једињења типа $\text{MCl} \cdot \text{NbOCl}_3$ и $2\text{MCl} \cdot \text{NbOCl}_3$. Густине пара VOCl_3 и NbOCl_3 одговарају простим формулама. Одговарајући бромиди EOBr_3 слабо су постојани и при загревању разлажу се. Вода хидролизује све ове оксихалогениде, градећи ванадијумову односно ниобијумову киселину. За тантал оксихалогениди, изгледа, нису карактеристични. Реакција између Ta_2O_5 и хлороводоника на 500° иде по схеми: $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 10\text{HCl} \rightleftharpoons 2\text{TaCl}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$.

18) Поступна промена боје која је условљена снижавањем валентности ванадијума лепо се види, када се делује Zn на раствор NH_4VO_3 у соној киселини. Као крајњи производ редукције у овом случају јавља се V^{2+} док Sn^{2+} редукује V^{5+} само до V^{3+} а J^{2-} — до V^{4+} .

19) Оксид (VO_2) који одговара четворовалентном ванадијуму може се добити опрезном редукцијом V_2O_5 . Да би се добио плаво-црн NbO_2 и црн TaO_2 , потребна је, напротив, врло енергична редукција виших оксида Nb и Ta (водоником или магнезијумом на високим температурама). Загревањем на ваздуху диоксиди лако прелазе у одговарајуће анхидриде E_2O_5 .

20) Соли које се стварају дејством VO_2 (т.т. 1545°) са базама називају се *ванадијумима* и изводе се од изополикиселина састава $\text{H}_2\text{V}_4\text{O}_9$ (т.т. $\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{VO}_2$). Лако растворни ванадиди калијума и натријума кристализују по типу $\text{M}_2[\text{V}_4\text{O}_9] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Дејством сумпорводоника на њихове растворе стварају се лако растворни тиванадиди још непроученог састава. Ванадиди двовалентних и тровалентних метала у води су практично нерастворни.

21) Соли које гради диоксид ванадијума са киселинама изводе се од двовалентног катјона VO^{2+} — такозваног *ванадила*. Од њих VOCl_2 може се најпростије добити растварањем V_2O_5 у јакој соној киселини. У чврстом стању ванадилхлорид је зелене боје. Он је врло хигроскопан и лако се раствара у води, бојећи раствор плаво или мрко (у зависности од услова). С плавом бојом раствара се у води такође и мрко-црн VOBr_2 . Сулфат ванадила (VOSO_4), познат је у две модификације: нерастворљива и растворљива у води. Прва (сиво-зелена) постаје из друге, када се ова загрева с концентрованом H_2SO_4 до 20° . Друга (плава) може се добити загревањем прве с малом количином воде до 130° или растварањем VO_2 у топлој разблаженој H_2SO_4 . За растворан облик познат је низ кристалохидрата, обојених разним тоновима плаве боје. Дугим стајањем раствора VOSO_4 из ових се као последица хидролизе издваја зелен талог од хидрата ванадијум-диоксида. Са сулфатима неких других метала VOSO_4 гради двојна једињења углавном типа $\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{VOSO}_4$ и $\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot \text{VOSO}_4$. И једни и други се обично издвајају с кристалном водом.

22) Ванадијумтетрахлорид може да се добије непосредним међусобним дејством елемената при загревању. То је тешка црвено-мрка течност (т.т. -26° т.к. 152°). Густина његових пара одговара формули VCl_4 , али за растворе у угљентетрахлориду установљено је присуство равнотеже између простих и димерних молекула (бројно окарактерисани односом $[\text{VCl}_4]^2/[\text{V}_2\text{Cl}_8] = 2 \cdot 10^{-2}$ на -24°). Загревањем VCl_4 лагано се разлаже на VCl_3 и хлор, а дејством воде се хидролизује по једначини: $\text{VCl}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{VOCl}_3 + 2\text{HCl}$.

Пропуштањем пара VCl_4 преко хлорида K , Rb и Cs , загрејаних до 400° постају адидиона једињења обојена мрко, одн. ружичастоцрвено, одн. љубичасто. Дејством хлора на смешу VCl_4 и S_2Cl_2 могу се добити црни кристали двојног једињења састава $\text{VCl}_4 \cdot \text{SCl}_4$ (т.т. 32°).

Реакцијом између VCl_4 и NO стварају се чврсте материје састава VCl_4NO , $\text{V}_2\text{Cl}_7\text{NO}$, $\text{V}_2\text{Cl}_8(\text{NO})_5$, које лако сублимишу.

Дужим загревањем VCl_4 с безводним HF може се добити мрко-жут прах VF_4 . При загревању у атмосфери азота изнад 300° , долази до распадања на VF_3 и VF_5 . Ванадијумтетрафлуорид је хигроскопан и вода га лако хидролизује градећи VOF_2 . Овај с флуоридима низа метала даје двојна једињења углавном типа $\text{M}_2[\text{VOF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$. Познате су и безводне соли например $\text{K}_2[\text{VOF}_4]$ и $(\text{NH}_4)_3[\text{VOF}_5]$. За разлику од оксифлуорида VOCl_2 с хлоридима метала не гради двојна једињења.

23) Аналоган VCl_4 танталтетрахлорид може се добити термичким разлагањем TaCl_5 при загревању. При том се овај распада најпре на TaCl_3 и хлор после чега TaCl_3 реагује с вишком TaCl_5 градећи TaCl_4 . Тетрахлорид тантала је тамнозелена чврста материја, коју вода лако разлаже по реакцији: $2\text{TaCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{TaCl}_3 + \text{Ta}(\text{OH})_5 + 5\text{HCl}$. Ток процеса јасно показује непостојаност четворовалентног стања код тантала.

24) Узајамним дејством елемената на високим температурама може да се добије сулфид тантала састава TaS_2 . Кључала вода га разлаже при чему постају $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и издваја се H_2S и H_2 .

25) Оксид тровалентног ванадијума (V_2O_3) може да се добије редукцијом V_2O_5 водоником на 700° . Он се лагано раствара у киселинама, стварајући соли са зеленим катјоном V^{3+} . Ове соли су врло јака редукциона средства и у растворима се постепено оксидишу већ ваз-

душним кисеоником. Дејством раствора алкалија издваја се зелени талог $V(OH)_3$, који се изванредно лако оксидише на ваздуху.

26) Растварањем V_2O_5 у флуороводоничној киселини и упаравањем раствора може се добити тамно-зелен $VF_3 \cdot 3H_2O$. С флуоридима низа једновалентних и двовалентних метала VF_3 гради комплексна једињења типа M_2VF_5 (која се обично издвајају с кристалном водом) и M_3VF_6 . Безводни VF_3 је обојен зеленкастожуто и топи се тек изнад 800° .

Ванадијумтрихлорид се може добити разлагањем VCl_4 при загревању. То су црвено-љубичасти неиспарљиви кристали који се у води лако растварају бојећи раствор зелено. При концентрисању овог раствора (у отсуству ваздушног кисеоника) издваја се зелен хигроскопни кристалохидрат састава $VCl_3 \cdot 6H_2O$. Аналогни VCl_3 бромид и јодид, уопште, много личе на њега по својим особинама, али се одликују мањом постојаношћу. Стварање комплексних једињења с халогенидима других метала за ова једињења није карактеристично. Напротив амонијакати су доста постојани.

27) При редукцији (на пример, електролизом) раствора V_2O_5 у сумпорној киселини добија се зелена течност из које се при довољном концентрисању издваја зелен кристалан талог састава $V_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 12H_2O$ који је по својој структури, вероватно, комплексна киселина $H[V(SO_4)_3] \cdot 6H_2O$. Опрезним загревањем овог талога до 180° може се добити у води нерастворан жути $V_2(SO_4)_3$. Са сулфатима низа једновалентних метала сулфат тровалентног ванадијума лако гради комплексна једињења, углавном типа $M[V(SO_4)_3] \cdot 12H_2O$. Ове соли већим делом су обојене разним тоновима љубичасте боје; растварањем пак у води дају зелене растворе (који при јаком разблажењу с водом постају жуто-мрки због настале хидролизе). При довољно високим концентрацијама ови су у односу на ваздушни кисеоник релативно постојани и оксидишу се са свим споро.

28) Сивоцрни V_2S_3 може да се добије жарењем V_2S_5 до 500° . Он је веома постојан у односу на киселине, које нису оксидационо средство, но раствара се у разблаженој HNO_3 . При жарењу V_2S_3 до 1000° ствара се црни VS .

29) Црни $NbCl_5$ и тамно-зелени $TaCl_5$ могу се добити термичким разлагањем одговарајућих хлорида ECl_5 . У хладној води они се растварају бојећи раствор плаво $[Nb \dots]$ или зелено $(Ta \dots)$. Оба се раствора одликују необично јаким редукционим особинама и постепено се оксидишу под дејством ваздушног кисеоника. Ниобијум може да се редукује до тровалентног стања цинком у соној киселини. Дејством алкалија на раствор $TaCl_5$ издваја се зелен $Ta(OH)_3$ који је толико јако редукционо средство да при кључању разлаже воду по једначини: $Ta(OH)_3 + 2H_2O = Ta(OH)_5 + H_2$. Редукцијом $TaBr_5$ водоником на 700° може се добити сиво-зелен $TaBr_3$.

30) Оксид (VO) који одговара двовалентном ванадијуму постаје као сив прах загревањем V_2O_5 до 1700° у струји водоника. Овај оксид ванадијума доста добро проводи електричну струју. Он је нерастворљив у води, али се лако раствара у разблаженим киселинама, градећи одговарајуће соли с љубичастим катјонима V^{2+} . Ове соли су необично јака редукциона средства и у отсуству оксидационих средстава издвајају постепено из воде гасовити водоник. Дејствујући алкалијама на њихове растворе, може се добити мрк талог $V(OH)_2$; овај хидроксид није издвојен у чистом стању, јер се необично лако оксидише.

31) Ванадијум дихлорид (VCl_2) може се добити у виду бледо зелених кристала пропуштањем смеше водоника и пара VCl_4 кроз усијану цев. Његов љубичасти водени раствор брзо позелени због оксидације V^{2+} у V^{3+} . У алкохолу VCl_2 раствара се с плавом, а у етру са зеленкасто-жутом бојом. Сличне особине има и мрки бромид (VBr_2) и ружичасти јодид (VJ_2). За халогениде VX_2 познати су доста постојани комплексни амонијакати.

Сулфат двовалентног ванадијума постаје редукцијом раствора неких једињења ванадијума у сумпорној киселини помоћу металног цинка или електролитичким путем.

Предузимајући нарочите мере предострожности против оксидације, он се може издвојити у облику црно-љубичастиг кристала хидрата састава $VSO_4 \cdot 7H_2O$. Са сулфатима неких једновалентних метала VSO_4 гради двојне соли типа $M_2SO_4 \cdot VSO_4 \cdot 6H_2O$. Оне су релативно тешко растворне и постојаније су него сам сулфат двовалентног ванадијума.

32) Оксид двовалентног ниобијума (NbO) може да се добије загревањем $K_2[NbOF_5]$ с металним натријумом. Он има метални изглед и добро проводи електричну струју. Загревањем у атмосфери хлора NbO са слабом експлозијом прелази у $NbOCl_3$. У соној киселини раствара се при чему постаје $NbOCl_3$ и издваја се водоник.

33) Тамнозелен испарљив $TaCl_5$ може се добити термичким разлагањем $TaCl_5$ на 500° према следећој једначини: $3TaCl_5 = 2TaCl_2 + TaCl_5$. Независно од тога што је $TaCl_5$ у води практично нерастворан, он се већ на хладно оксидише с издвајањем водоника и стварањем јона Ta^{3+} .

34) Жарењем фино спрашеног V, Nb и Ta у струји азота могу се добити њихови сиви *нитриди* опште формуле EN. Сви су они постојани према води и одликују се тешком топљивошћу (VN се топи на 2050° , NbN на 2300° , а TaN тек на 3090°).

X. ЧЕТВРТА ГРУПА ПЕРИОДНОГ СИСТЕМА

	6	
	C	
	12,010	4 2
	14	
	Si	4 8 2
	28,06	
	22	
2		
10	Ti	
8	47,90	
2		
	32	
	Ge	4 18 8 2
	72,60	
	40	
2		
10	Zr	
18	91,22	
8		
2		
	50	4 18 18 8 2
	Sn	
	118,70	
	72	
2		
10	Hf	
32	178,6	
18		
8		
2		
	82	4 18 32 18 8 2
	Pb	
	207,21	
	90	
2		
10	Th	
18	232,12	
32		
18		
8		
2		

Као и у претходној групи, тако и овде, према електронским структурама неутралних атома непосредно иза угљеника и силицијума долазе германијум и елементи који следују за њим. Максимална валентност свих разматраних елемената, како при одавању тако и при преузимању електрона, мора бити иста и једнака четири. Имајући у виду повећање запремине атома при прелазу од угљеника ка олову, може се претпоставити да тежња ових ка попуњавању свог спољашњег слоја до октета слаби у наведеном реду, док лакоћа губитка електрона — расте. У вези с тим, при прелазу од С ка Pb мора доћи до слабљења неметалног, а јачања металног карактера елемената.

Оно што највише разликује чланове подгрупе титана од силицијума и угљеника, са гледишта њихових електронских структура, јесте присуство код титана и његових аналогаја тежње за попуњавање свог спољашњег слоја до октета. У вези с тим, по аналогји с подгрупама ванадијума, хрома и мангана, може се очекивати да ће код деривата њихових највећих позитивних валентности елементи подгрупе титана показивати велику сличност са силицијумом.

§ 1. Угљеник. Угљеник не припада елементима који су највише распрострањени у природи; од укупног броја атома земљине коре на његов део долази само 0,14%. Без обзира на ово, значај угљеника је изванредно велики, пошто су његова једињења основ свих живих организама.

Облици налажења угљеника у природи су разноврсни. Сем у ткивима свих живих организама и продуктима њиховог распадања (камени угаљ, нафта итд.), он улази и у састав многих минерала, који имају у већини случајева општу формулу MSO_3 , где је М двовалентни метал. Најраспрострањенији од таквих минерала је калцит ($CaCO_3$), који понекипут ствара огромне наслаге на појединим деловима земљине површине. Атмосфера садржи угљеника у виду угљенди-

оксида (CO_2), који се у раствореном стању налази такође у свим природним водама.

Слободан угљеник налази се у облику две модификације — дијаманта и графита. Са већим или мањим, натезањем, овим двема модификацијама може да се дода трећа — тзв. аморфни угљеник, чији је најпростији претставник дрвни угаљ. По својим спољашним особинама дијамант се много разликује од друге две модификације. Он је безбојан, провидан спец. теж. 3,5 и најтврђи између свих познатих минерала. Графит је сива, непровидна и под прстима масна маса, спец. теж. 2,2. Супротно дијаманту, он је веома мек — лако се пара ноктом и при отирању оставља сиве трагове на хартији. Аморфни угљеник по својим особинама доста је близак графиту. Његова специфична тежина креће се обично у границама од 1,8—2,1. Код неких врста „аморфног“ угљеника веома јако је изражена способност асорпције (т.ј. површинског упијања) гасова, пара и растворених материја.

Тројној тачки на дијаграму стања угљеника одговара температура од око 3700° и притисак од око 100 ат . Зато се угљеник при загревању под обичним притиском (у отсуству ваздуха) не топи, већ на око 3500° сублимише.¹⁻³

Под обичним условима елементарни угљеник је веома инертан. Напротив, на довољно високим температурама постаје хемиски активан према већини метала и многим неметалима. „Аморфни“ угљеник је знатно реактивнији него оба основна облика овог елемента.

При загревању „аморфног“ угљеника на ваздуху овај енергично реагује с кисеоником, при чему по једначини



постје диоксид угљеника (друкчије — угљендиоксид). Дијамант и графит сагоревају само у чистом кисеонику и на довољно високим температурама ($700\text{--}800^\circ$). У лабораторијама CO_2 се најзгодније добија дејством киселина на CaCO_3 (кречњак, мермер).⁹

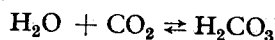
Молекул $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ је линиски ($d(\text{CO}) = 1,15 \text{ \AA}$). Угљендиоксид је безбојан гас, слабо киселог укуса и мириса. Под притиском од 60 ат он се већ на обичној температури згушњава у безбојну течност, која се чува и транспортује у челичним боцама. При јаком хлађењу CO_2 прелази у белу снежну масу, која под обичним притиском сублимише на -78° . Претходно пресован чврст угљендиоксид испарава релативно споро, при чему се његова околина јако хлади. На овоме се оснива примена CO_2 у својству „сувог леда“.¹⁰⁻¹²

Угљендиоксид (друкчије „угљена киселина“) не подржава горење обичних врста горива (тј. угљеника и његових једињења). У атмосфери овога гаса горе само материје чији је афинитет према кисеонику много већи него код угљеника. Као пример може да послужи метални магнезијум који се на 600° пали у атмосфери CO_2 и сагорева по једначини



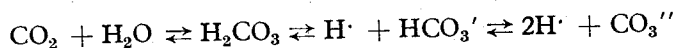
Атмосфера садржи просечно $0,03$ запрем. % CO_2 .¹³⁻¹⁵

У води се угљендиоксид раствара доста добро (приближно $1:1$ по запр.). При растварању настаје делимично узајамно дејство између обе материје, које води стварању угљене киселине (H_2CO_3) према реверсивној реакцији:



Мада је равнотежа ове реакције померена јако улево и мада у раствору има веома мало H_2CO_3 , угљендиоксид треба сматрати као анхидрид угљене

киселине. Ова је врло слаба и само се у незнатном степену распада на јоне H^+ и HCO_3' , док се њена даља дисоцијација са стварањем јона CO_3'' , сама по себи и не дешава. Узимајући, међутим, у обзир могућност и ове дисоцијације, налазимо да у воденом раствору CO_2 једновремено постоје ове равнотеже:



При загревању, CO_2 испарава и равнотежа се помера улево; обратно, при додавању алкалија јони водоника се везују и равнотежа се помера удесно.¹⁶⁻¹⁹

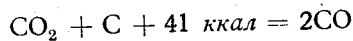
Као двобазна киселина, H_2CO_3 даје два реда соли: неутралне (с анјоном CO_3'') и киселе (с анјоном HCO_3'). Прве се зову *карбонатима*, друге — *бикарбонатима*. Слично самим анјонима угљене киселине већина њених соли је безбојна.

Од карбоната најобичнијих катјона у води се растварају само соли Na^+ , K^+ и NH_4^+ . Услед знатне хидролизе њихови раствори показују базну реакцију. Прве две соли могу се истопити без распадања; док се већина карбоната при жарењу распада на оксид одговарајућег метала и на CO_2 . Дејством јаких киселина сви карбонати се лако распадају, градећи соли јаких киселина, воду и угљендиоксид. Практично најважнији карбонати јесу Na_2CO_3 (сода), K_2CO_3 (поташа) и CaCO_3 .²⁰

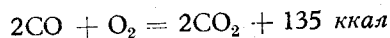
Супротно већини карбоната сви бикарбонати се растварају у води. Практично најважнија кисела со угљене киселине јесте NaHCO_3 (тзв: сода „бикарбона“). Хидролиза ове је под обичним условима незнатна (реакција раствора на лакмус скоро је неутрална). Загревањем се знатно појачава, а на око 60° угљендиоксид почиње делимично да се издваја из раствора. Јаке киселине разлажу бикарбонате аналогно карбонатима.²¹⁻²³

Осим угљендиоксида важно кисеонично једињење угљеника јесте *угљенмоноксид* (CO). То је безбојан гас без мириса, мало растворан у води (2,5 : 100 запр.) са којом хемиски не реагује. Угљенмоноксид не реагује ни са базама и киселинама. *И з в а н р е н о ј е о т р о в а н.*²⁴⁻²⁵

Угљенмоноксид се ствара у оним случајевима, када сагоревање угљеника или његових једињења бива у недостатку кисеоника: угљенмоноксид се ствара као резултат дејства угљендиоксида на усијани угаљ по схеми:

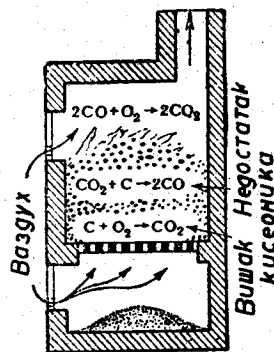


На ваздуху се CO пали на око 700° и сагорева плавим пламеном до CO_2 :



Издвајање знатне количине топлоте, које прати ову реакцију, увршћује угљенмоноксид у врло драгоцено гасовито гориво. Осим тога, угљенмоноксид сваке године налази све већу и већу примену као сировина за синтезу разних органских материја.

Из горе наведеног излази, да се сагоревање дебелих слојева угља у пећима врши у суштини у три фазе, као што је то схематски показано на сл. 192. Превремено затварање димњака ствара у пећи недостатак кисеоника и може да изазове ширење CO у простору који се загрева и тровање лица која се ту налазе. Треба



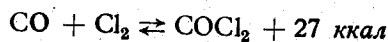
Сл. 192. Стварање и сагоревање CO у пећи

напоменути да мирис, који се у овим случајевима јавља, не потиче од угљен-моноксида, већ од примеса неких органских једињења.²⁹⁻³⁵

С хемиске стране, угљенмоноксид се одликује углавном склоношћу за адисију и својим редукционим особинама. Али обе ове тежње у већини случајева испољавају се довољно јасно само на повишеним температурама. Под тим условима CO се лако једини, осим с кисеоником, још и с хлором, сумпором, неким металима итд. У вези с тим, угљенмоноксид при загревању редукује многе оксиде до метала. Ова чињеница има велики значај за металургију.

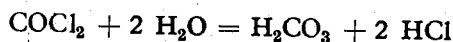
Упоредо са загревањем, хемиска активност угљенмоноксида често се може повећати и растварањем. Тако у раствору он може да редукује соли Au, Pt и неких других елемената до одговарајућих слободних метала већ на обичним температурама.³⁶⁻³⁹

Од појединих реакција размотрићемо реакције угљенмоноксида са хлором и металима. Реакција између CO и хлора по једначини



почиње у мраку тек изнад 500°. Међутим, под овим условима је равнотежа већ јако померена улево и принос фосгена (COCl₂) није велики. Напротив, под утицајем директне сунчане светлости или у присуству катализатора (активног угља) реакција иде доста брзо већ на собној температури. Овај начин добијања фосгена обично се и употребљава у индустрији.

Фосген је безбојан гас карактеристичног мириса. У води се мало раствара, али га она постепено разлаже по схеми:



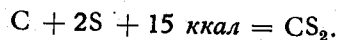
С хемиског гледишта фосген је, према томе, хлорид угљене киселине.

Изванредна отровност фосгена, упоредо с његовом специфичном тежином, јефтиноћом и лакоћом добијања, учинила је да се овај гас у првом светском рату употребљавао као бојни отров. Услед велике способности фосгена да ступа у реакцију са многим органским једињењима, он налази велику примену при разним синтезама.⁴⁰⁻⁴²

Угљенмоноксид може непосредно да се једини са неким м е т а л и м а. Ове реакције теку обично само на повишеној температури и под притиском. При том постају карбонили метала [Fe(CO)₅, Ni(CO)₄, Cr(CO)₆ итд.], које треба сматрати као комплексна једињења.

Карбонили метала су по правилу лако испарљиве течне или чврсте материје, које се не растварају у води, али се добро растварају у многим органским растварачима. При загревању сви се они довољно лако распадају на одговарајући метал и угљенмоноксид.⁴³⁻⁴⁵

Супротно јако егзотермном процесу стварања CO₂ из елемената, реакција сједињавања угљеника са сумпором је ендотермна:



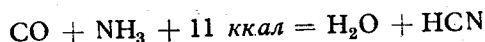
У техници се угљендисулфид (CS₂) добија пропуштањем паре сумпора кроз слој усијаног угља.

Чист угљендисулфид је безбојна течност прилично пријатног мириса. Међутим, он обично садржи незнатне примесе продуката делимичног распадања, које му дају жуту боју и одвратан мирис. У води је угљендисулфид скоро нерастворан и под обичним условима не реагује са овом. Веома је испар-

љив и кључа на 46°. Паре угљендисулфида су отровне и веома лако запаљиве на ваздуху.

Угљендисулфид је одличан растварач за масти, уља, смоле и т.сл. На овоме се заснива његова техничка примена за екстраховање ових материја из различитог природног материјала. Широко се примењује као средство у борби против штеточина у пољопривреди.⁴⁶⁻⁵⁵

Реакција непосредног сједињавања угљеника с азотом јако је ендотермна и дешава се само на врло високим температурама. Од најпростијих једињења угљеника с азотом најважнија је *цијановодонична киселина* (HCN). Ова може да се добије из CO и амонијака по реакцији,



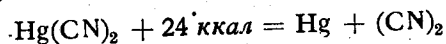
која у присуству катализатора (напр. ThO₂) већ на око 500° иде доста брзо.

Цијановодонична киселина је безбојна течност са slabим својственим мирисом, кључа већ на 26°. С водом се HCN меша у сваком односу. Њена кисела својства су изванредно слабо изражена те се под дејством јачих киселина лако ослобађа из својих соли (ц и ј а н и д а).

Као и сам јон CN⁻, већина цијанида је безбојна. Једињења са најактивнијим металима су добро растворна у води, са мање активним, по правилу, мало растворна. За јон CN⁻ је изванредно карактеристично ступање у унутрашњу сферу комплексних једињења.

Цијановодонична киселина употребљава се углавном за синтезу органских једињења, а њене соли (NaCN, KCN) — при добијању злата итд. Како сама HCN, тако и њене соли су веома отровне.⁵⁶⁻⁶¹

При загревању меркурицијанида на 450° према реакцији



издваја се најпростије једињење азота с угљеником — *цијан* (N≡C—C≡N). То је безбојан, отрован гас својственог мириса. У хемиском погледу цијан показује велику сличност с халогенама, при чему улогу атома халогена игра радикал CN.⁶²⁻⁷¹

При кувању раствора калијумцијанида са сумпором (или при стапању обе материје) постају соли *родановодоничне киселине* (H—N=C=S) по схеми:



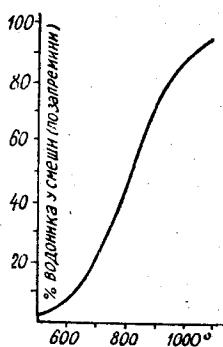
Слободна HNCS је безбојна и оштрог је мириса. Постојана је само на врло ниским температурама или у разблаженом (испод 5%) воденом раствору. Супротно HCN родановодонична киселина дисосована је доста јако. Већина њених соли (назване *р о д а н и д и м а*) безбојна је, добро растворљива у води и под обичним условима потпуно постојана. Од њих се у пракси најчешће срећу соли амонијума и калијума.⁷²⁻⁷⁷

Најпростија *халогенска* једињења угљеника одговарају општој формули CX₄. Непосредним дејством елемената може се добити само флуорово једињење, док остала постају посредним путем.

Практично најважније халогенско једињење угљеника јесте *угљеник-тетрахлорид* (CCl₄). То је тешка, безбојна течност слабог карактеристичног мириса; т. кљ. 77°. У води се CCl₄ скоро не раствара. С хемиског гледишта он се одликује углавном својом инертношћу. Тако, под обичним условима CCl₄ не ступа у реакцију ни с киселинама, ни с акалијама.

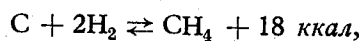
Угљентетрахлорид је првокласан растварач за различите масти, уља, смоле, многе боје и т.сл. и може према томе да послужи као одлично средство

за чишћење мрља. Пошто не гори, при раду са њим потпуно је отклоњена опасност од пожара. Ово је велико преимућство CCl_4 над раније поменутом јефтенијем растварачем угљендисулфидом.⁷⁸⁻⁸⁰



Сл. 193.

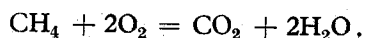
Непосредно сједињавање угљеника (аморфног) с водоником, које води стварању метана (CH_4) по реакцији



под обичним условима практично се не дешава. При загревању и у присуству катализатора (Ni у праху) успоставља се равнотежа, чији положај као што се из сл. 193 види веома зависи од температуре. Осим овог синтетичног начина, метан се може добити низом других метода, полазећи од компликованијих једињења угљеника. У природи се он стално ствара при распадању органских једињења у отсуству ваздуха (у барама). Он се често налази такође у природним гасовима и у ваздуху поткопа у рудницима каменог угља. Око 30%

метана садржи светлећи гас, који се добија сувом дестилацијом каменог угља.

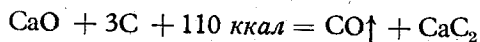
Метан је најпростији претставник многобројних једињења угљеника с водоником тзв. *угљоводоника*, који се проучавају у органској хемији. Он сам је безбојан гас, без мириса, мало растворан у води. С хемиске стране метан се одликује својом великом инертношћу. На пример, на њега не дејствују ни алкалије ни киселине. С кисеоником метан под обичним условима не реагује, међутим, када се запали, сагорева по реакцији:



Сагоревање метана тече са веома великим издвајањем топлоте (192 ккал/мол).⁸¹⁻⁸³

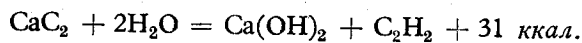
С металима угљеник ступа у реакцију само на високим температурама. Од једињења која тада постају (названих *карбидима*) највећи практични значај има калцијумкарбид (CaC_2). Веома су важна, такође, једињења волфрама (WC и W_2C), чија изванредна тврдоћа омогућује да се у многим случајевима употребе као замена дијаманата.

Већина карбида може се погодније добити загревањем с угљем не самих метала него њихових оксида. На високим температурама настаје редукција оксида, при чему се метал једини с угљеником. Жарењем смеше угља и калцијумоксида (CaO) у електричној пећи добија се калцијумкарбид:



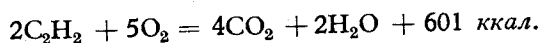
Технички продукт је обојен сивом бојом, услед примесе слободног угљеника. У чистом стању CaC_2 гради безбојне кристале.^{89,90}

С водом (чак са њеним траговима) калцијумкарбид енергично реагује стварајући *ацетилен* ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$) по једначини:



Ацетилен добивен при разлагању техничког CaC_2 има непријатан мирис услед присуства разних примеса (NH_3 , PH_3 , H_2S итд.). У чистом стању то је безбојан гас, слабог карактеристичног мириса, доста добро растворан у води.

Према радовима А. Е. Фаворскога (1860—1945) ацетилен може да се употреби као полазни материјал за синтезу многих компликованијих органских материја, што је данас његова главна примена. Друга, значајна практична примена ацетилена заснована је на реакцији његовог сагоревања која се дешава с великим издвајањем топлоте:



Изванредно високом температуром, која се развија при сагоревању ацетилена у смеси с чистим кисеоником (око 3000°), користи се у техници за тзв. „аутогено“ заваривање и сечење метала. Запаљен на ваздуху, услед непотпуног сагоревања угљеника, ацетилен гори белим, веома чађавим пламеном.⁹¹⁻⁹⁴

Из свега изложеног произилази да је угљеник у свим својим мање-више постојаним једињењима четворовалентан. Једини изузетак је угљенмоноксид, али је и он, као што је већ показано, веома склон реакцијама адисије, које су праћене прелазом угљеника у четворовалентно стање. Осим CO , познат је само још врло мали број једињења угљеника са валентношћу другом него четири (а наиме 2 и 3), али сва ова једињења су под обичним условима мало постојања. На тај начин карактеристична валентност угљеника је — четири.

Допуне

1) Поред термичких података наведених у основном тексту, за угљеник су познати и други: т. топ. 3700° , т. кљ. 4830° . Паре угљеника у основи се састоје из одвојених атома C , али садрже такође и примесе двоатомних молекула $\text{C}=\text{C}$ ($d = 1,31 \text{ \AA}$, енергија дисоцијације око 100 ккал/мол). Топлота сублимације угљеника још није потпуно тачно утврђена за сада (јер различите методе одређивања доводе до разних резултата), али, изгледа, да је најближа вредности од 170 ккал/гр-атом .

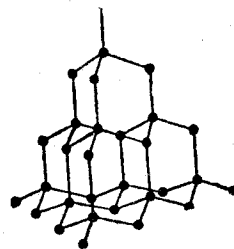
2) Постоје два облика графита (α и β), који се по спољњем изгледу не разликују, али су окарактерисани нешто различитом специфичном тежином ($2,26$ и $2,22$) и топлотом сагоревања ($93,96$ и $94,23 \text{ ккал/гр-атом}$). Нормални облик је β -графит, док се α -модификација, постојана само испод 570° , среће веома ретко. Топлота сагоревања дијаманта износи $94,45 \text{ ккал/гр-атом}$, а „аморфног“ угљеника $96-98 \text{ ккал/гр-атом}$. Од свих поменутих облика угљеника најпостојанији је графит, али на обичним температурама два друга облика не прелазе у њега. Напротив, изнад 1000° овај прелаз је доста брз.

3) Као што се из сл. 194 види сваки атом угљеника код дијаманта непосредно је сједињен са четири друга, при чему је отстојање од његова центра маког од суседних исто ($1,54 \text{ \AA}$). У односу на сваки атом угљеника четири суседна су распоређена по теменима одговарајућег правилног тетраедра.

Решетка дијаманта има типичан атомски карактер (III § 7). Овим је и одређен цео низ његових особина; без обзира на своју тврдоћу, дијамант је крт, практично не проводи електричну струју и рђав је топлоноша.

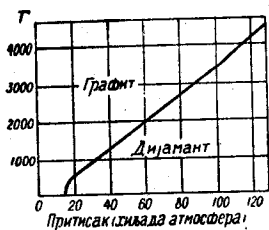
4) Дијаманти постоје у два облика, од којих је један обичан, а други се релативно ретко налази (2% од испитаних примерака). Овај други облик је окарактерисан мање једнообразном унутарњом структуром кристала и брзим повећањем електропроводљивости под дејством светлости. По спољњем изгледу оба облика се не разликују.

Стварање дијаманата у природи дешавало се, изгледа, под условима који би се тешко могли репродуковати, а при којима се вршило издвајање слободног угљеника. Као што показује сл. 195, дијаманат је стабилнији само у области врло високих притисака. По свему изгледа, да су се дијаманти стварали при формирању земљине коре, кристализацијом угљеника раствореног у растопљеној магми. Учињени су многи покушаји да се дијаманти добију синтетичким путем, али до сада без успеха.



Сл. 194. Схема распореда атома C у дијаманту

Кристали дијаманта се налазе у наносу, који је створен услед распадања стена. Индустриска налазишта дијаманата садрже просечно само 0,5 гр на тону стене. Највећи до сада нађени кристал тежак је око 605 гр. Најлепши дијаманти глачају се и под називом брилијанта (сл. 196) употребљавају се за накит. За одређивање њихове вредности служи карат (0,2 гр), јединица тежине која се употребљава код драгог камења.

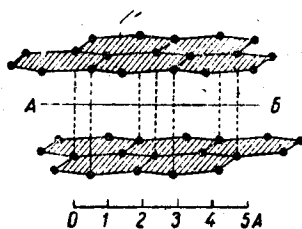


Сл. 195. Област постојаности графита и дијаманта

5) Мада је код графита (сл. 197) сваки атом угљеника исто тако сједињен са четири и мада је удаљеност између њега и три друга иста ($1,42 \text{ \AA}$), ипак од четвртог суседа он је већ приметно удаљенији ($3,35 \text{ \AA}$). Због тога је веза у овом правцу много слабија него у осталим. Ово се огледа у лакој цепљивости графита у правцу показаном на сл. 197 линијом АВ (раван цепљивости кристала) на поједине танке слојеве („луспице“). Стишљивост графита је 30 пута већа од стишљивости дијаманта.

Везе између угљеника једне исте равни у решетки графита имају ковалентни карактер, а између угљеника разних равни — метални. Ово и објашњава високу електропроводљивост графита (0,1 од електропроводљивости живе) и добру проводљивост топлоте (3 пута већа од живе). Структура графита има према томе неке везе и с молекулским типом, јер присуство пљосни цепљивости у кристалу допушта да га сматрамо као низ гигантских слојевитих молекула, који су релативно слабо везани један с другим.

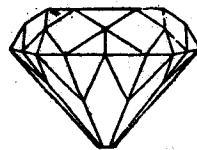
6) Интересантна особеност графита јесте његова способност да апсорбује знатне количине неких материја, које се утискују у простор међумолекулских слојева. Тако, дужином држањем графита на 420° у атмосфери флуора, долази до стварања сивог чврстог производа, приближног састава CF . Ова материја је окарактерисана спец. тежином 2,4, не проводи електричну струју и не реагује са воденим растворима киселина и база. Она, изгледа, има јонску структуру (C^+F^-). Продирање флуора изазива повећање растојања између молекулских слојева графита до $8,17 \text{ \AA}$. Још веће повећање овог растојања — до 11 \AA . — може да наступи уласком кисеоника (до приближног састава C_2O). Ово се догађа дејством јаких оксидационих средстава на графит. Графит апсорбује растопљен металан калијум (али не и натријум), и при томе се на 400° ствара производ приближног састава C_8K , који има изглед бронзе и спонтано се пали на ваздуху. Концентрована сумпорна киселина (у присуству малих количина јаких оксиданса) бива апсорбована и при томе се ствара плав производ приближног састава $\text{C}_8 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Одговарајућим поступањем (напр. дејством насцентног водоника на CF) апсорбоване материје могу практично потпуно да се потисну из графита, при чему овај поново добија своју нормалну структуру.



Сл. 197. Схема распореда атома С у графиту

7) Графит се налази често у огромним наслагама, које се процењују на милијоне тона. Полазни материјал за његово стварање чинили су остаци растиња веома давних епоха, а само ретко се налази као производ процеса издвајања угљеника из растопљених магми. Графит „минералног“ порекла, супротно обичном, при сагоревању скоро не оставља пепео. Најважнија налазишта графита СССР-а су у Сибиру.

Графит се може добити и вештачким путем, кристаллизацијом „аморфног“ угљеника на врло високим температурама. Обично се полази од антрацита или кокса, који се загревају у специјалним електричним пећима до $2500\text{--}3000^\circ$. На овај начин добијен графит по свом квалитету на заостаје за најбољим врстама природног графита.



Сл. 196. Обичан пример брилијанта

Главни потрошач графита је керамичка индустрија, која од смеше графита и глине израђује лонце за претапање метала („графитне лонце“). У металургији се он непосредно искоришћује за посипање калупа при ливењу. Због добре електропроводљивости, од њега се праве електроде за разне електрохемиске и електрометалуршке процесе. Знатне количине графита троше се за справљање минералних боја и (у смеси са глином) оловки. Интересантна примена графита је такође употреба његовог праха (засебно или заједно с машинским уљем) као материјала за подмазивање оних делова механизма који су изложени високим температурама.

8) Основне врсте „аморфног“ угљеника јесу дрвени угаљ, анимални угаљ и чађ. Најчистији „аморфни“ угљеник може се добити угљенисањем шећера.

Дрвени угаљ се добија загревањем дрвета без приступа ваздуха. При овоме се ствара црни порозни продукт, који задржава првобитну структуру дрвета. У металургији се употребљава онда када је потребна нарочита чистоћа угља, например, при рафинацији бакура. Услед велике апсорпционе моћи, дрвени угаљ налази примену за чишћење различитих материја од примеса и као заштита од бојних отрова. Осим тога дрвени угаљ се употребљава за израду црног барута и у домаћинству.

Анимални угаљ се добија угљенисањем животињских остатака: костију (коштаног угаља), крви (крвни угаљ) итд. Све врсте анималног угља одликују се својим високим апсорпционим особинама. Употребљава се углавном у медицини (при неким тровањима).

Чађ се ствара при непотпуном сагоревању многих органских једињења. Обично се добија управљајући пламен материја које горе јако чађавим пламеном, на металне површине хлађене водом. Чађ се много употребљава у индустрији гуме, улазећи у састав масе за израду аутомобилских гума, каљача, итд. Чађ се такође примењује за израду боја (штампарских, сликарских, боја за кожу) и туша.

Кристална структура „аморфног“ угљеника у свим испитаним случајевима показала се једнака са структуром графита и зато се може претпоставити да се „аморфни“ угљеник састоји углавном из врло ситних и без реда распоређених кристала графита.

9) Велике количине угљендиоксида добијају се као споредан производ при печењу кречњака и у неким другим процесима (сагоревању кокса, алкохолном врењу итд.). Понекад се за добијање CO_2 употребљавају и обични гасови пећи. пропуштајући их (пошто се ослободе чврстих честица дима и охладе) кроз концентровани раствор K_2CO_3 који лако апсорбује угљендиоксид нахладно и поново га затим отпусти при загревању.

10) На критичној температури (31°) угљендиоксид под притиском од 73 атм прелази у течност. Густина течног CO_2 износи $1,19$ на -60° , $0,77$ на 20° и $0,47$ на 31° . Занимљиво је да овај скоро не раствара воду (растворљивост је мања од $0,1\%$ теж.). Познате су две модификације чврстог CO_2 , од којих она која се ствара под веома високим притисцима може да постоји и изнад критичне температуре. Нормалан облик чврстог CO_2 под притиском од 5 атм топи се на -57° .

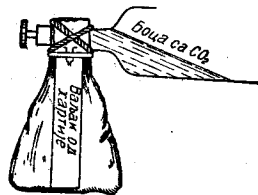
11) Схеме добијања чврсте угљене киселине у лабораторијама претстављена је на сл. 198. За вентил косо постављене боце са течним CO_2 привеже се цилиндар од хартије, затворен у џаку од растресите тканине, после чега се отвара вентил. На рачун хлађења при испаравању једног дела течног CO_2 , други његов део се мрзне и цилиндар од хартије се пуни „снегом“ од чврсте угљене киселине. У сврху хлађења често је погодније да се наместо „сувог леда“ употреби његова смеша са ацетоном.

12) Осим за расклађивање, „суви лед“ се искоришћава при извођењу експлозија приликом вађења угља. Смештен у јами изнад експлозивне материје „суви лед“ тренутно испари од експлозивне топлоте, стварајући велике запремине угљендиоксида. Самим тим, с једне стране се проширује корисна површина експлозије и побољшава квалитет издвојеног угља (угаљ се мање троши), с друге, отклања се могућност поновне експлозије у случају присуства запаљивих гасова у руднику.

13) Несравњено више него у земљиној атмосфери, угљендиоксида има на Венери, Присуство атмосфере на овој планети открио је М. В. Ломоносов (1761 год.).

14) Пошто угљендиоксид не подржава живот бактерија и плесни то се могућност одржавања храниљивих материја у атмосфери овога гаса повећава у поређењу са обичним условима. С друге стране, повећањем количине CO_2 у ваздуху топлих леја („ћубрење угљендиоксидом“) потстиче се рашћење биљака.

15) На човечији организам концентрације угљендиоксида до 3% немају штетно-утицаја. Примењује се само учестало дисање као резултат повећаног дејства у крви раствог реног CO_2 на одговарајуће центре нервног система. Удисањем CO_2 у већим концентраци-



Сл. 198. Схема добијања чврстог угљендиоксида.

јама повлачи за собом озбиљан поремећај рада организма. При концентрацији од 10% на-ступа брзо губитак свести и смрт услед прекида дисања, а 20% концентрација изазива потпуну парализу животних центара у току неколико секунда. Смеша кисеоника с 6% CO_2 налази примену у медицини за задржавање дисања при неким тровањима.

16) Растворљивост CO_2 у води износи (по запремини) на $0^\circ - 1,71$, на $20^\circ - 0,88$, на $60^\circ - 0,36$. Засићен водени раствор под обичним условима садржи приближно $0,04 \text{ M CO}_2$ и има $\text{pH} = 4$. Из раствора засићеног на хладно може да се издвоји кристалохидрат $\text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

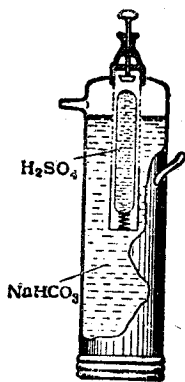
17) Добра растворљивост угљендиоксида омогућила је његову употребу за фабри-кацију вештачких минералних вода. Међу њима тзв. „содна“ вода је у ствари само засићен водени раствор CO_2 , док у саставу других улазе, осим тога, мале примесе различитих соли. На сличан начин справљају се тзв. „освежавајућа пића“ (лимунада и др.), само с том раз-ликом што се уместо соли додају мале количине разних „есенција“ и шећера.

18) При оцењивању јачине H_2CO_3 ($K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 5 \cdot 10^{-11}$) ми срачунавамо однос концентрације H^+ јона у раствору према целокупној количини раствореног CO_2 (прећутно претпостављајући самим тим да се сав растворени угљендиоксид налази у облику H_2CO_3). Међутим, у ствари би требало сравнити концентрацију водоникних јона с концентрацијом недисосованих молекула H_2CO_3 који стварно постоје у раствору. Пошто је ових мало, угљена киселина као таква мора бити у ствари знатно јача него што нам то изгледа. Покушаји да се израчуна њена стварна константа дисоцијације доводе до вредности $K_1 = 2 \cdot 10^{-4}$, т.ј. приближно 500 пута веће него што се добија непосредно огледом. Исте претпоставке могу се учинити и за друге киселине и базе (H_2SO_3 , NH_4OH итд.), које се приметно распадају у раствору не само на јоне већ и на неутралне молекуле. У свим тим случајевима праве константе дисоцијације морају бити веће него што су непосредно одређене.

19) Исправније би било да се обичан облик угљене киселине (H_2CO_3) назове *меџа*-угљена. Одговарајући *орто*-облик (H_2CO_4 или $\text{C}(\text{OH})_4$) није познат ни у слободном стању, а ни у облику соли, мада су добро проучени неки одговарајући органски деривати.

20) Јон CO_3^{2-} , који се налази у карбонатима, има структуру равностраног троугла са атомом угљеника у центру [$d(\text{CO}) = 1,23 \text{ \AA}$].

21) Раствор NaHCO_3 је окарактерисан вредношћу $\text{pH} = 8,4$. Ова со налази важну техничку примену при изградњи апарата за гашење пожара. Уопште узев, пламен може бити угашен једним од следећих начина (или њиховом комбинацијом): 1) уклањањем запаљеног материјала, 2) прекидом при-ступа кисеоника и 3) хлађењем запаљене материје на температуру нижу од њене температуре паљења. Апарати за гашење пожара помоћу NaHCO_3 раде по другој и делимично по трећој методи. Схема једне од изведених конструкција дата је на сл. 199. Као што ова показује, скоро цео балон напуњен је jakim раствором NaHCO_3 (који обично садржи примесе материја које помажу стварање пене). У горњем делу апарата налази се стаклена ампула са јаком H_2SO_4 . Превртањем апарата, окрећући дно нагоре, ампула се ломи и киселина долази у додир с раствором NaHCO_3 , при чему се ствара велика количина угљендиоксида. Засићена течност jakim млазом истиче и покрива запаљено место густом пеном. Ова расхлађује запаљену материју (услед испаравања воде) и, оно што је главно, изолује је од кисеоника ваздуха, услед чега се ватра гаси.



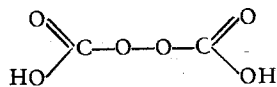
Сл. 199. Схема апарата за гашење пожара

Понскад се употребљавају за гашење пожара мање боце с течним CO_2 . При испаравању овога, запаљена материја се истовремено јако хлади (на рачун испаравања CO_2) и бива изолована од кисеоника ваздуха слојем угљениоксида. Главно преимућство ових апарата са-стоји се у томе што CO_2 испарава без остатка и предмети око запаљеног места се том приликом не оштећују.

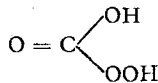
22) Полазећи од карбоната могу се добити пероксидна једињења два типа: једињења *перугљене* киселине ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$) и *моноперугљених* киселина (H_2CO_4 и H_2CO_5). Прва се ствара анодном оксидацијом концентрованих раствора карбоната (по схеми: $2\text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{O}^- = \text{C}_2\text{O}_6^{2-}$). У чврстом стању познате су соли перугљене киселине (перкарбонати) са K и Rb ; то су безбојне (со K бледо-плаваста) кристалне материје, изванредно хигроскопне, али у сувом стању постојане. При загревању, ове соли прелазе у карбонате с издвајањем угљендиоксида и кисеоника; при растварању подлежу хидролизацији (по схеми: $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{KHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$), а дејством киселина ослобођена $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$ одмах се распада на H_2O_2 и CO_2 .

Соли исто тако у слободном стању непостојаних моноперугљених киселина могу се добити дејством јаких раствора карбоната на водониксупероксид. Све се оне у раствору хидролизују с издвајањем H_2O_2 . У чврстом стању били су издвојени деривати само неких

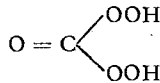
метала. Најпостојаније су соли сребра. Структурне формуле перкиселина угљеника изгледају овако:



Перургљена киселина



Моноперургљене киселине



Супротно моноперсумпорној киселини са моноперургљеним киселинама познате су не само киселе, већ и неутралне соли. Калијумперкарбонат ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$) примењује се понекад као оксидационо средство при хемиским анализама.

23) Осим сједињавања с водом (што води стварању угљене киселине) за CO_2 карактеристична је такође реакција адиције а м о н и ј а к а која иде већ под обичним условима, при чему постаје *амонијумкарбамај*: $\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{CO}(\text{NH}_2)\text{ONH}_4$. Ова непостojана со амидугљене киселине при загревању на 180° , под притиском од 190 *атм*, отпушта молекулу воде и прелази у *карбамид*: $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{ONH}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Безбојни кристали карбамида (т. топљ. 133°), добро се растварају у води. Са солима низа метала карбамид може да гради комплексна једињења типа, на пример $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Базне особине карбамида су веома слабо испољене ($K_1 = 2 \cdot 10^{-14}$). Ова материја се увек налази у мокраћи животиња. Услед тога што је карбамид изврсно ђубриво, он се фабрикује у великим количинама из амонијака и угљендиоксида на описани начин.

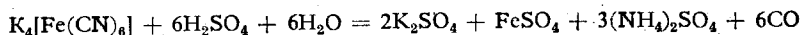
У воденом раствору (а нарочито у земљишту под утицајем разних бактерија) карбамид постепено везује 2 молекула воде и прелази у амонијумкарбонат: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Ова реакција је узрок мириса на амонијак (услед накнадне хидролизе амонијумкарбонат) код рђаво надгледаних нужника, зверинака и т.сл. Одрасли човек за 24 часа издваја с мокраћом око 25 *гр* карбамида.

Загревањем карбамида на 155° може се добити биурет $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{NHCONH}_2$. Познат је и *триурет*, $\text{CO}(\text{NHCONH}_2)_2$. Оба ова једињења су безбојне кристалне материје мало растворне у води.

24) Електронска структура молекула угљенмоноксида ($d = 1,13 \text{ \AA}$) може се претставити двома формулама. Сходно првој од њих ($:\text{C} \equiv \text{O}$) оба атома су спојена обичном двојном везом; сходно другој ($:\text{C} \equiv \text{O}:$), молекул садржи још донорно-акцепторну везу при чему је кисеоник донор, а угљеник акцептор (IX § 2 доп. 2.). Друга формула боље одговара особинама угљенмоноксида, него прва (класична). На пример, према класичној, поларности молекула би морала да буде довољно велика, док је у ствари она веома мала (дужина дипола $0,02 \text{ \AA}$).

25) У лабораторијама најподесније је добити угљенмоноксид (т. топљ. -205° , т. кљ. -192°) одузимањем воде мрављој киселини према реакцији: $\text{HCOOH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$. Практично се ово изводи било дејством конц. H_2SO_4 на течну HCOOH (уз загревање), било пропуштањем пара ове преко P_2O_5 . Реакција HCOOH са хлорсулфонском киселином по схеми $\text{HCOOH} + \text{ClSO}_3\text{H} = \text{CO} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ иде већ на обичној температури.

Као друга подесна метода лабораториског добијања CO може да послужи загревање оксалне киселине или калијумфероцијанида с конц. H_2SO_4 . У првом случају распадање иде по схеми $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Заједно са CO издваја се и угљендиоксид, који се може отстранити пропуштајући гасну смешу кроз раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$. У другом случају једини гасовити производ је угљенмоноксид:

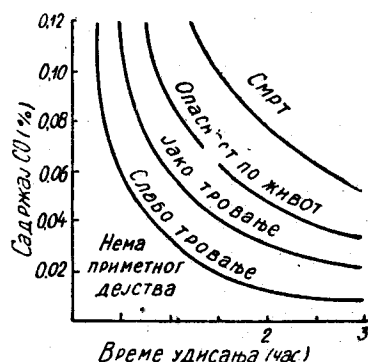


26) Први знаци јачега тровања угљенмоноксидом јесу главобоља и вртоглавица, а затим наступа губитак свести. Сл. 200 показује физиолошко дејство CO у зависности од његовог процентуалног садржаја у ваздуху и времска удисања. Граница дозвољених концентрација CO у ваздуху индустријских предузећа рачуна се на $0,02 \text{ мг/литр}$. Главни противотров је свеж ваздух. Препоручљиво је такође краткотрајно удисање пара амонијака.

27) Изванредна отровност угљенмоноксида, одсуство боје и мириса, а исто тако слаба апсорпција од стране активног угља обичне гасне маске, чине овај гас нарочито опасним. Питање заштите било је решено конструисањем специјалне гасне маске, чија се кутија пунила смешом различитих оксида (углавном MnO_2 и CuO). Дејство ове смеше „хопкалита“ своди се на каталичко убрзање реакција оксидације CO у CO_2 кисеоником ваздуха. У пракси су хопкалитове гасне маске веома незгодне, пошто приморавају да се дише загрејани ваздух (услед оксидације).

28) Како је већ поменуто у главном тексту, под обичним условима угљенмоноксид не реагује ни са водом ни са алкалијама. Напротив, на повишеним температурама и високим притисцима долази до одговарајуће реакције: из CO и H_2O може да се добије мравља

киселина (HCOOH), а из CO и NaOH — натријумформијат (HCOONa). Ова реакција, која иде већ на 120° и при 4 *атм* притиска, налази техничку примену.

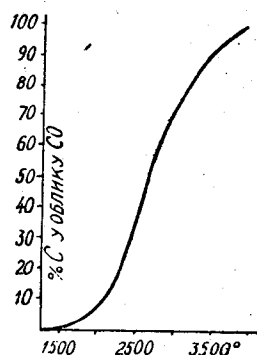


Сл. 200. Дејство угљенмоноксида на човека

у присуству катализатора (напр., карбида гвожђа — Fe_3C). Под обичним условима угљенмоноксид је потпуно постојано једињење.

31) У техници се велике количине угљенмоноксида добијају помоћу непотпуног сагоревања каменог угља у специјалним пећима — т.зв. гасним генераторима. У састав генераторског гаса улази просечно 25% CO , 70% N_2 , 4% CO_2 (запрем.) и мале примесе других гасова. При сагоревању сваки кубни метар даје 800—1000 *ккал*. Замена обичног ваздуха кисеоником чини да се количина угљенмоноксида знатно повећава (уједно се повећава и топлота моћ гаса).

32) Велики технички значај има водени гас, који се састоји (у идеалном случају) из смеше једнаких запремина CO и H_2 , а који при сагоревању даје 2800 *ккал/м³*. Овај



Сл. 201. Равнотежа реакције $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$

гас се добија пропуштањем водене паре кроз слој усијаног угља, при чему се, на око 1000° дешава реакција према једначини: $\text{H}_2\text{O} + \text{C} + 31 \text{ ккал} = \text{H}_2 + \text{CO}$. Пошто реакција стварања воденог гаса иде с адсорпцијом топлоте, то се угља постепено хлади и да би се одржао у усијаном стању, пропуштање водене паре мора да се замени пропуштањем ваздуха (или кисеоника) кроз гасни генератор. У вези с тим, водени гас практично садржи приближно 44% CO , 45% H_2 , 5% CO_2 и 6% N_2 .

33) Често се у пракси примењује такође мешани гас. Процес његовог добијања своди се на једновремено продувавање ваздуха и водене паре кроз слој

усијаног угља, т.ј. на комбиновање оба горе наведена начина. Због тога и састав мешаног гаса стоји између генераторског и воденог. Просечно, мешани гас садржи 30% CO , 15% H_2 , 5% CO_2 и 50% N_2 . Кубни метар даје при сагоревању око 1300 *ккал*.

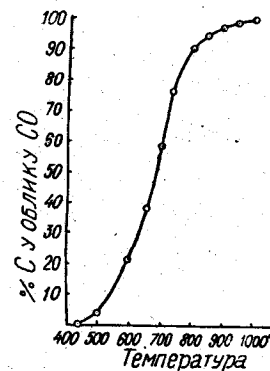
34) Гасогенераторска инсталација показана на сл. 203 удешена је за добијање мешаног гаса. Сагоревање угља врши се у генератору, А при чему се ваздух који улази у њ, обogaђује воденом паром пролазећи цевима Б кроз загрејану воду. Добијени гас ослобађа се катрана и хлади водом у скрубери В, напуњеном великим комадима кокса. Затим се суши и дефинитивно чисти, пролазећи кроз слојеве струготина у филтру Г, после чега се упућује на место употребе.

35) Генераторски и водени гас врло су важни као једни од главних извора за добијање смеше азота и водоника за синтезу амонијака. Пропуштајући их заједно са воденом

29) Реакција сагоревања CO интересантна је у том погледу што при загревању на $700\text{--}1000^\circ$ она иде с приметном брзином само у присуству трагова водене паре или других гасова који садрже водоник (NH_3 , H_2S и т.сл.). Ово је условљено ланчастим карактером ове реакције, која тече с интермедијарним стварањем радикала OH по схемама $\text{H} + \text{O}_2 = \text{HO} + \text{O}$, затим $\text{O} + \text{CO} = \text{CO}_2$, $\text{HO} + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{H}$ итд.

30) На врло високим температурама реакција сагоревања CO постаје приметно реверсивна. Сл. 201 показује да количина CO_2 у равнотежној смеси (под притиском од 1 *атм*) изнад 4000° може да буде само сасвим мала.

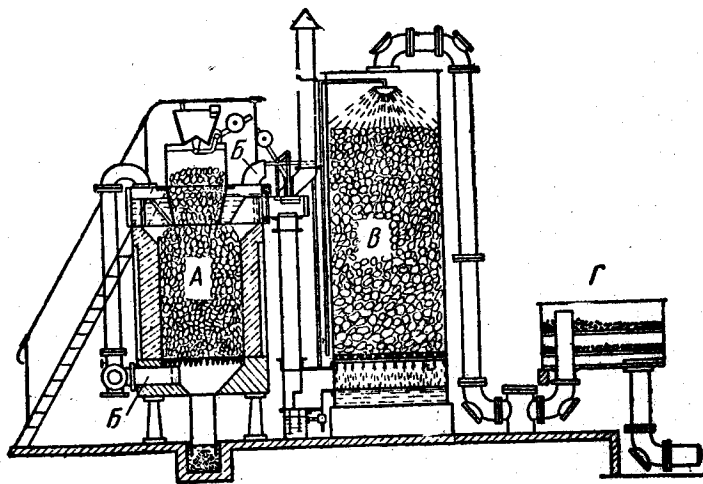
Реакција која води стварању CO дејством CO_2 на угља такође је реверсивна. Као што се види из сл. 202, њена равнотежа испод 400° практично је потпуно помрела улево, изнад 1000° — удесно. На релативно ниским температурама (око $400\text{--}500^\circ$) равнотежа се успоставља с приметном брзином само



Сл. 202. Равнотежа реакције $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$

паром изнад до 500° загрејаног катализатора (углавном Fe_2O_3), угљенмоноксид реагује с водом по реверсивној реакцији: $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2 + 10 \text{ ккал.}$, чија је равнотежа јако померена удесно. Створени угљендиоксид удаљује се затим испирањем смеће водом (под притиском), а мале количине заосталог CO помоћу амонијачног раствора соли бакра. Као резултат остају скоро чисти азот и водоник. Одговарајућим регулисањем односа количина генераторског и воденог гаса може да се добије N_2 и H_2 у жељеном запреминском односу. Пре доспећа у рекатор за синтезу гасна смећа се још подвргава пажљивом сушењу и чишћењу од примеса, које могу да отрују катализатор.

36) Редукција паладијумхлорида, која иде лако у раствору по схеми: $\text{PdCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO} = \text{Pd} + 2\text{HCl} + \text{CO}_2$ служи као најчешће употребљавана реакција за доказивање



Сл. 203. Схема гасогенераторске инсталације

угљенмоноксида у смеши гасова. Већ врло мале количине CO лако се констатују по тамном обојењу раствора, услед издвајања ситних честица металног паладијума. Квантитативно одређивање угљенмоноксида заснива се на реакцији: $5\text{CO} + \text{I}_2\text{O}_5 = 5\text{CO}_2 + \text{I}_2$.

37) Оксидација CO у раствору често иде приметном брзином само у присуству катализатора. При избору последњих, главну улогу игра природа оксидационог средства. Тако, KMnO_4 најбрже оксидише CO у присуству иситњеног сребра, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у присуству соли живе, KClO_3 — у присуству OsO_4 . Уопште узев, по својим редукционим особинама CO јако личи на молекулски водоник, при чему је његова активност под обичним условима већа него код водоника.

38) Релативну активност CO и H_2 као редукционих средстава можемо проценити проучавајући реверсивну реакцију $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2 + 10 \text{ ккал.}$, чије се равнотежно стање на високим температурама успоставља доста брзо (нарочито у присуству Fe_2O_3). За константе равнотеже ове реакције биле су добивене следеће вредности:

$K = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{CO}]}{[\text{H}_2][\text{CO}_2]}$	Температура ($^{\circ}\text{C}$)					
	700	800	830	1000	1200	1400
K	0,60	0,90	1,0	1,7	2,6	3,45

Из наведених података се види да се на 830° у равнотежној смеши налазе једнаке количине CO и H_2 , т.ј., афинитет оба гаса према кисеонику једнак је. Испод 830° јаче је редукционо средство CO , изнад 830° — H_2 . Наведена реакција делимично се дешава при стварању воденог гаса.

39) Везујући један од производа малопре поменуте реакције, ми самим тим, у сагласности са законом о дејству маса, померамо његову равнотежу. Зато, пропуштајући смешу CO и водене паре изнад калцијумоксида можемо добити водоник по схеми: $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{CaO} = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2 + 53 \text{ ккал.}$ Ова реакција иде доста брзо већ на 500° .

40) При тровању фосгеном (т. топл. -128° , т. кљ. $+8^{\circ}$), неопходно је да настрадали потпуно мирује. Препоручљиво је такође удисање чистог кисеоника. Допуштена концентрација фосгена у ваздуху индустријских предузећа износи $0,0005 \text{ мг/л.}$

41) Фосгену аналогни флуорид COF_2 (т. топљ. -114° , т. кљ. -83°) ствара се из CO и F_2 уз велико издвајање топлоте (115 ккал/мол), док је стварање COBr_2 (т.кљ. 65° уз разлагање) праћено врло малим издвајањем топлоте (1 ккал/гр-мол). Оба једињења се понашају према води слично фосгену, али се COF_2 много брже хидролизује, а COBr_2 знатно спорије од фосгена. Одговарајуће јодно једињење није познато. Од мешаних производа овога типа добивен је COFCl (т. топљ. -138° , т. кљ. -45°). Познат је такође карбонил азид $\text{CO}(\text{N}_3)_2$.

42) Реакција између CO и паре сумпора $-\text{CO} + \text{S} \rightleftharpoons \text{COS} + 8 \text{ ккал}$ — иде брзо само на високим температурама. Створени угљенкисулфид ($\text{S}=\text{C}=\text{O}$) је безбојан гас, без мириса (т.т. -139° , т.кљ. -48°). У води се доста добро раствара ($1 : 2$ запр.) и постепено се хидролизује по схеми: $\text{COS} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$. Аналогно селеново једињење (COSe) је безбојан гас (т.т. -124° , т. кљ. -22°). Добијен је такође гасовити COTe .

43) Од већ описаних метала стварање карбонилних једињења је карактеристично само за хром, молибден, волфрам и ренијум (има знакова, такође, да постоји могућност да се добију карбонили мангана). Карбонили прва три елемента одговарају формули $\text{E}(\text{CO})_6$, то су безбојни, лако испарљиви кристали, (тачке сублимације 147 , одн. 156 , одн. 175°). Под смањеним притиском они могу сублимисати без разлагања, међутим, под обичним притиском изнад 120° почињу полако да се разлажу на метал и CO .

По својој хемској постојаности, наведени карбонили превазилазе сва друга једињења овог типа. На обичној температури на њих не утиче ни концентрована HCl ни H_2SO_4 , ни алкалије (у отсуству кисеоника) Међутим, пушљива азотна киселина их лако разлаже. Дејством хлора настаје потпуно издвајање CO , при чему се стварају хлориди одговарајућих метала.

Ренијумкарбонил се не ствара из Re и CO , али може да се добије полазећи од Re_2O_7 . То је безбојна кристална материја, формуле $[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$, која сублимише на око 140° . Термичко разлагање на ренијум и CO постаје приметно тек изнад 200° .

Дејством халогена на $[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$ могу да се добију карбонилхалогениди ренијума типа $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ (где је $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$). Све су то безбојне или жућкасте, чврсте материје, без мириса, које лако сублимишу. Њихова испарљивост и растворљивост у органским растворачима расте у низу $\text{Cl}-\text{Br}-\text{J}$. При загревању на око 400° почињу да се разлажу.

44) Угљенмоноксид гради комплексна једињења и с неким солима. Нека од оваквих једињења ($\text{OsCl}_2 \cdot 3\text{CO}$, $\text{PtCl}_2 \cdot \text{CO}$ итд.) могу се добити у чврстом стању; друга ($\text{Ag}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CO}$, $\text{CuCl} \cdot \text{CO}$ итд.) постојана су само у раствору. Са стварањем овог последњег једињења стоји у вези и апсорпција CO у раствору CuCl у јакој HCl . Слична једињења стварају се, изгледа, и у амонијачном раствору CuCl , који се често примењује за апсорпцију CO у анализи гасова.

45) Дејством угљенмоноксида на метални калијум на 80° ствара се безбојно, кристално, врло експлозивно једињење састава $\text{K}_6\text{C}_6\text{O}_6$. Ова материја, издвајајући лако калијум прелази у оксид угљеника C_6O_6 (тзв. „трихинон“) који се може сматрати као производ полимеризације CO . Још један оксид угљеника („субоксид“) састава C_3O_3 , може да се добије одузимањем воде малонске киселини $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]$ помоћу P_2O_5 . Угљенсубоксид је безбојан гас, оштрог мириса (т.т. -107° , т. кљ. $+7^\circ$). Његова молекулска структура одговара линијској структури $\text{O} = \text{C} = \text{C} = \text{C} = \text{O}$ [$d(\text{CC}) = 1,27 \text{ \AA}$, $d(\text{CO}) = 1,18 \text{ \AA}$], т.ј. може се сматрати као карбонил угљеника $-\text{C}(\text{CO})_2$. Угљенсубоксид се разлаже већ на 40° , при чему су производи његове термичке дисоцијације (која, изгледа, иде по схеми: $\text{C}_3\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}_2$) интензивно црвено обојени. На ваздуху угљенсубоксид гори плавим пламеном с издвајањем чађи, док са водом даје поново малонску киселину.

46) Молекул $\text{S}=\text{C}=\text{S}$ је линијски и окарактерисан растојањем $d(\text{CS}) = 1,54 \text{ \AA}$. У води се угљендисулфид (т.т. -109°) раствара свега $0,15\%$ теж. Тек изнад 150° хидролиза тече са приметном брзином, према схеми $\text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} + 11 \text{ ккал}$. Електрична ећ која служи за индустријско добијање CS_2 , показана је схематски на сл. 204.

47) Под притиском од 40.000 атм изнад 175° угљендисулфид прелази у црну чврсту масу. Под обичним условима ова се не мења на ваздуху до 175° , изнад ове температуре се, међутим, мирно разлаже на угљеник и сумпор.

48) Удисање ваздуха са $0,3\%$ CS_2 и више, брзо доводи до тежег обољења. Хронично тровање малим дозама пара угљендисулфида постепено изазива разна разарања нервног система. Допуштена гранична концентрација CS_2 у ваздуху индустријских предузећа износи $0,01 \text{ мг/л}$.

49) Слично угљендиоксиду, CS_2 је анхидрид киселине и у реакцији са сулфидима гради соли *тиоугљене киселине* (H_2CS_3). Т и о к а р б о н а т и најактивнијих метала (атакође NH_4) су постојани, док се остали, вишемање, лако разлажу. У чврстом стању већина соли H_2CS_3 је отворено жуте боје, док њихови раствори имају, обично црвену боју. У води се добро раствара само мали број т и о к а р б о н а т а, напр., једињења Na , K и NH_4 .

Калијумтиокарбонат примењује се у пољопривреди у борби против штеточина (углавном против филоксере).

Слободна тиоугљена киселина може се добити дејством јаких киселина на концентроване растворе њених соли. Најпре се опажа оштар прелаз боје од црвене ка жутој, а затим се издваја делимично H_2CS_2 у виду зетјиваве течности (која се мрзне на -31°). Мада се ова киселина постепено распада на CS_2 и H_2S , ипак је несразмерно постојанија од угљене киселине.

50) Осим H_2CS_3 , коју би тачније требало назвати *ири*тиоугљеном киселином, могу да се добију производи непотпуне замене атома кисеоника H_2CO_3 сумпором: *моно*- и *диф*тиоугљена киселина ($\text{H}_2\text{CO}_2\text{S}$ и H_2COS_2). Неки њихови органски деривати имају врло велики значај за технологију једне врсте ветшачке свиле — „вискозе“. Познати су такође органски *тио*деривати орто облика угљене киселине напр, $\text{C}(\text{SCH}_3)_4$ (т.т. 66°).

51) Дејством неких металних соли водоникдисулфида (напр. Na_2S_2) на CS_2 постају жуто обојене соли *тио*моноперугљене киселине (H_2CS_4). Дејством јаких киселина може се из њих ослободити H_2CS_4 као зајтјивава течност, знатно мање постојана него H_2CS_3 .

52) Упоредо с угљендисулфидом, познате су такође сумпорне аналогије и других кисеоничних једињења угљеника — угљенмоносулфид (CS) и угљенсубсулфид (C_3S_2). Први се ствара као изванредно непостојана чврста безбојна материја, када се паре CS_2 изложе дејству тамног електричног пражњења на врло ниским температурама. Други, нешто постојанији, може се добити дејством пламена волтина лука на паре CS_2 . Угљенсубсулфид ($\text{S} = \text{C} = \text{C} = \text{S}$) је црвена течност, оштра мириса, која се мрзне на -1° . Како CS , тако и C_3S_2 врло лако сами од себе прелазе у тамно обојене чврсте производе полимеризације. Позната су такође мешовита једињења састава CSSe и CSTe и угљендиселенид (CSe_2). То је жута течност (т.т. -40° . т.кљ. $+126^\circ$ са разлагањем), по већини својстава слична угљендисулфиду.

53) Дејством угљендисулфида на PCl_5 у затопљеној цевчици на 100° , према реакцији $\text{CS}_2 + \text{PCl}_5 = \text{CSCl}_2 + \text{PSCl}_3$ може се добити тиофосген (CSCl_2). То је црвена течност (т.кљ. 76°), која се од PSCl_3 одваја фракционом дестилацијом. Тиофосген има непријатан мирис, отрован је, вода га полако разлаже (дајући CO_2 , H_2S и HCl).

54) Осим тиофосгена, познат је такође и угљентиохлорид састава CSCl_4 , који постаје дејством хлора на охлађен угљендисулфид у присуству трагова јода (као катализатора). Реакција иде према једначини: $2\text{CS}_2 + 5\text{Cl}_2 = 2\text{CSCl}_4 + \text{S}_2\text{Cl}_2$. Од сумпормонохлорида CSCl_4 се одваја помоћу дестилације воденом паром. У чистом стању, то је течност непријатног мириса (т.кљ. 149°). Структура овог тиохлорида одговара, изгледа, формули Cl_3CSCl . Под дејством редукционих средстава он лако прелази у тиофосген.

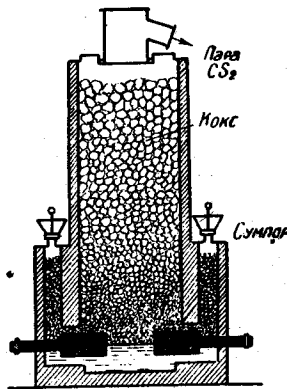
55) Полазећи од тиофосгена према схеми: $\text{CSCl}_2 + 2\text{NH}_3 = 2\text{HCl} + \text{CS}(\text{NH}_2)_2$ може да се добије *тиокарбамид* који је сумпорна аналогија карбамида. То су безбојни кристали добро растворни у води који се топе с разлагањем на око 180° . За тиокарбамид је врло карактеристично да улази у унутрашњу сферу комплексних једињења низа тешких метала. Познат је такође *селенок* карбамид — $\text{CSe}(\text{NH}_2)_2$ (т.т. 200° с разлагањем).

56) Главна техничка метода за добијање цијанида заснована је на стапању калијумцијанида (*IX § 1* допуна 5) са угљем и содом. На 800° реакција тече према једначини: $\text{CaCN}_2 + \text{C} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 20 \text{ ккал} = \text{CaCO}_3 + 2\text{NaCN}$. Пошто је CaCO_3 практично нерастворан, натријумцијанид може водом да се излужи из стопљене масе. Чист натријумцијанид је безбојна кристална материја која се у отсуству ваздуха топи без распадања на 564° и лако се раствара у води.

При жарењу смеше поташе и угља у струји амонијака ствара се калијумцијанид: $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{C} + 2\text{NH}_3 + 66 \text{ ккал} = 2\text{KCN} + 3\text{H}_2\text{O}$. Ова со се у отсуству ваздуха топи на 635° и на вишим температурама испарава без разлагања. У води се лако раствара.

За добијање чисте безводне HCN (т.т. -13°) најбоље је загревати смешу KCN и KHS стукану у прах.

57) Молекул HCN окарактерисан је линиским структуром [$d(\text{HC})=1,06\text{Å}$ $d(\text{CN})=1,16\text{Å}$] и има јако изражен поларни карактер (дужина дипола $0,61\text{Å}$). Обична киселина садржи с смешу молекула $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ (нормални облик) и $\text{H}-\text{N}\equiv\text{C}$ (изооблик). Оба облик



Сл. 204. Електрична пећ за добијање угљендисулфида

могу да пређу један у други прескоком протона. Зато се налазе међу собом у динамичкој равнотежи, чији положај зависи од температуре. Под обичним условима цијановодонична киселина се налази скоро искључиво у виду нормалног облика, а при повишеној температури равнотежа се унеколико помера у корист изо-облика. Познати су органски деривати оба облика цијановодоничне киселине.

Када нека материја постоји у два (или више) по атомској структури различита облика, који се налазе један с другим у динамичкој равнотежи, онда се говори о *таутомерији* дате материје, а саме пак његове модификације зову се *таутомерним*. Данас је утврђено да је таутомерија знатно распрострањенија појава него што се мислило раније. Ово се нарочито односи на таква једињења код којих је таутомерија заснована на *миграцији протона*, т.ј. на интрамолекуларном премештању водониковог језгра са једног атома на други. Оваква миграција се одиграва с одговарајућом изменом електронске структуре молекула.

58) Киселинска својства HCN у воденом раствору окарактерисана су вредношћу $K = 7 \cdot 10^{-10}$. У парном стању делимично је асоцирана. Запаљене на ваздуху ове паре горје љубичастим пламеном (са стварањем H_2O , CO_2 и N_2).

Иако није добро растворно средство за већину соли, течна цијановодонична киселина ипак јако јонизује њихов растворени део. То стоји у вези с веома високом диелектричном константом (158 на 0° и 107 на 25°). Сопствена електролитичка дисоцијација HCN је веома мала $[H^+][CN^-] = 2 \cdot 10^{-10}$. У њој растворене киселине $HClO_4$, H_2SO_4 и HNO_3 понашају се као слаби електролити. То показује да тенденција припајања протона није карактеристична за молекулу HCN.

59) Како у безводном стању, тако је и у воденом раствору HCN постојана само у истовременом присуству малих количина минералних киселина (или неких других материја, например Co_2O_3), које су на тај начин њени *стабилизатори*. Чување HCN без њих (а утолико пре у присуству трагова алкалија) постепено води ка стварању тамно обојених чврстих производа полимеризације. Овај процес се понекипут (из за сада још непознатих узрока) толико убрзава да настају чак и експлозије цијановодоничне киселине. У воденим растворима настаје такође хидролиза уз стварање амонијумформијата по схеми $HCN + 2H_2O = HCOONH_4$. Обратно, загревањем ове соли са P_2O_5 може да се добије цијановодоник. При стајању водени раствори цијанида се лагано разлажу према једначини (за KCN): $KCN + CO_2 + H_2O = HCN + KHCO_3$ и $KCN + 2H_2O = NH_3 + HCOOK$.

60) Смртна доза HCN износи 0,05 гр. Токсично дејство цијановодоничне киселине (и цијанида) потиче, изгледа, од њеног изо-облика (HCN) и своди се углавном на парализу централног нервног система за дисање. У организму се цијановодонична киселина доста лако распада градећи нешкодљиве продукте, због чега код малих доза, после прве периоде тровања, наступа потпуно оздрављење.

Као прва помоћ код желудачних тровања цијановодоничном киселином и њеним солима, врше се што је могуће брже изазивање повраћања (голицање непца, или материјама за повраћање, например, сапуницом) и уношење 1%-ног раствора $Na_2S_2O_3$. При тровању парам HCN корисно је удисати амонијак. И у једном и у другом случају, код бесвесног стања болесника, треба применити вештачко дисање. Допуштена гранична концентрација HCN у ваздуху индустријских предузећа износи 0,0005 мгр/л. Треба приметити да је тровање могуће и кроз кожу (чак и неповређену).

61) Као што је већ у главном тексту примећено, за јон CN^- изванредно је карактеристично да ступа у унутрашњу сферу комплексних једињења. Општа метода за добијање оваквих комплексних цијанида састоји се у дејству вишка KCN на соли одговарајућих метала. Талози простих цијанида, који првобитно при том постају, растварају се затим у вишку реагенса, захваљујући стварању растворљивих комплексних цијанида дотичног метала и калијума, напр., реакције теку по схемама:



Већина комплексних цијанида лепо кристалише из раствора. Зависно од валентности централног атома и његовог координационог броја, њихов састав одговара различитим типовима. Напр., за двовалентни Mn, Cr и V карактеристичан је тип $M_4[E(CN)_6]_2$, где је М једновалентан метал. Као пример може да послужи тамнољубичаст $K_4[Mn(CN)_6] \cdot 3H_2O$, тамноплав $K_4[Cr(CN)_6]$ и мркожут $K_4[V(CN)_6] \cdot 3H_2O$. Тип $M_3[E(CN)_6]_2$ карактеристичан је, например, за тровалентни Mn, Cr и V, при чему су калијумове соли обојене тамно-црвено одн. жуто, одн. црвено као вино. Четворовалентни Mo и W дају комплексе типа $M_4[E(CN)_8]$, петовалентни — типа $M_3[E(CN)_5]$. И једни и други окарактерисани су жутом бојом. За четворовалентни ванадијум позната је зелена со састава $K_2[V(CN)_6]$. Ренијум гради комплексне оксоцијаниде типа $M_3[ReO_2(CN)_4]$. Као пример да наведемо наран-

части $K_2[ReO_2(CN)_6]$. У неким случајевима биле су издвојене и слободне комплексне киселине: безбојна $H_4[Mn(CN)_6]$, жута $H_4[Fe(CN)_6] \cdot 6H_2O$ ($E = Mo$ и W) и др.

Јачина везе CN^- у унутрашњој сфери и постојаност ових комплекса много зависе од природе централног атома. Тако, на пример, једињења Mn^{2+} постепено се разлажу у воденим растворима и оксидишу на ваздуху, док су једињења Mo^{4+} веома постојана. (Грична особина јона CN^- јесте у томе што се при ступању у унутрашњу сферу комплекса нагло повећава постојаност и њихов валентности, које иначе нису карактеристичне за елементе који граде комплексе (у његовим обичним једињењима). На пример, при енергичној редукцији скоро безбојних раствора соли $M_4[Mn(CN)_6]$ постају комплекси типа $M_4[Mn(CN)_8]$, које је једино познато једињење једновалентног мангана. Без обзира на то што се ова једињења врло лако оксидишу, она се ипак могу издвојити у виду безбојних кристала, који се растварају у води, бојећи течност жуто.

62) Погодна метода за добијање цијана заснована је на реакцији $Hg(CN)_2 + HgCl_2 = Hg_2Cl_2 + (CN)_2$, која иде већ при слабом загревању смеше сувих соли. Трагови цијана (т.т. -28° , т. кљ. -21°) се увек налазе у дуванском диму. Његово стварање из елемената везано је са знатном апсорпцијом топлоте (71 ккал/мол) и одиграва се, али само у незнатном степену, у електричном луку у атмосфери азота. Молекул цијана је линијски [$d(CN) = 1,37 \text{ \AA}$, $d(CN) = 1,16 \text{ \AA}$]. У течном стању је асоциран; рђаво раствара већину материја (може међутим да раствори знатне количине слободног азота). Запаљен на ваздуху сагорева пурпурним пламеном до CO_2 и N_2 с издвајањем знатне количине топлоте (260 ккал/мол).

Цијан се добро раствара у води (приближно 4 : 1 запр.) и постепено се разлаже по основној схеми: $(CN)_2 + 4H_2O = (NH_4)_2C_2O_4$; са стварањем амонијумоксалата. Ако се овај последњи загрева у присуству P_2O_5 може се добити цијан.

63) При дугом стајању, под утицајем ултраљубичастих зракова или при загревању изнад 300° цијан прелази у чврст, тамно обојен полимер („п а р а ц и ј а н“), који се, такође, ствара и као споредни производ при добијању цијана термичким разлагањем цијанида. Парацијан је нерастворан у води, алкохолу и течном цијану; раствара се, међутим, у хладној концентрованој H_2SO_4 ; при разблажењу овога раствора водом, поново се таложи парацијан. Загревањем на 860° у струји азота може потпуно да се преведе у цијан, а загревање у струји водоника доводи до стварања HCN , NH_3 и слободног угљеника.

Познат је и други полимер цијана — х е к с а ц и ј а н, који се јавља у облику безбојних кристала (т.т. 119° , т. кљ. 262°). Структура ове материје одговара равном шестоугаонику из наизменично поређаних атома N и група CCN . У присуству јако загрејане платине, хексацијан се потпуно разлаже на обичан цијан.

64) При реакцији са јаком соном киселином, цијан везује два молекула воде и прелази у оксамид — $(COIH_2)_2$; то је бео кристалан прах нерастворан у води. Загревањем сублимише с делимичним разлагањем.

65) Халогенцијани ($ClCN$, $BrCN$, JCN) могу се добити дејством одговарајућег слободног халогена на водени раствор HCN (у случају јога реакција је приметно реверсивна, по схеми: $X_2 + HCN = XCN + HX$). Хлорцијан је безбојан гас (т.т. -7° , т.кљ. $+13^\circ$), док су $BrCN$ (т.т. 51° , т.кљ. 61°) и JCN (тачка субл. 136° , т.топљ. 149° под притиском) испарљиве кристалне материје. Сва три халогенцијана имају линијску структуру [$d(CN) = 1,16 \text{ \AA}$, $d(ClC) = 1,63 \text{ \AA}$, $d(BrC) = 1,79 \text{ \AA}$, $d(JC) = 2,00 \text{ \AA}$] и веома су отровни. Већ при незнатним концентрацијама њихове паре изазивају јаку отеченост слузокоже. Загревањем сувог AgF са JCN може се добити такође и флуор-цијан — (FCN) , који је безбојан гас (т. субл. -72°).

Стајањем халогенцијани могу да се полимеризују по схеми $3XCN = (XCN)_3$, с образовањем шесточланих прстенова из наизменично поређаних атома N и група CX . Овакви тримери називају се халогенцијанури; то су испарљиве кристалне материје. На пример, цијанурхлорид се топи на 140° , а кључа на 190° . Познати су такође, ц и ј а н а з и д (N_3CN , т.т. 40°) и његов тример-цијануразид [$(N_3CN)_3$, т.т. 94°].

66) Цијанска аналогија фосгена је карбонилцијанид — $CO(CN)_2$. То је безбојна, али на светлости жућкаста материја (т.т. -38° , т.кљ. $+66^\circ$), која са водом бурно реагује дајући CO_2 и HCN . По низу других особина сличан је фосгену. Познат је такође, мало постојани тионилцијанид — $SO(CN)_2$, безбојна кристална материја (т.т. 70°).

67) Дејством хлорцијана на старски раствор амонијака по схеми $2NH_3 + ClCN = NH_4Cl + NH_2CN$ може се добити цијанамид ($H_2N-C \equiv N$). То су безбојни кристали (т. топљ. 44°), лако растворљиви у води, алкохолу и етру. Истопљени цијанамид је добар растварач низа неорганских једињења. Загревањем на 150° полимеризује се по схеми $3NH_2CN = (NH_2CN)_3$. Структуру овог полимера (тзв. меламина) чине шестоугаоне пљосни из наизменично поређаних атома N и група CNH_2 .

Цијанамид је окарактерисан веома слабо израженим киселим особинама. Од његових соли велики практични значај има калцијумцијанамид, који се добија сувим путем (IX

§ 1 допуна 5). У чистом стању то су безбојни кристали (т.субл. 1090°). Дејством воде ова се хидролизује према једначини: $2\text{CaCN}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{HCN})_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$. Цијанамиди тешких метала практично су нерастворљиви у води. Најинтересантнија од њих је жута со сребра. Што се тиче цијанамид вероватно је да постоји равнотежа таутомерних облика у неутралним органским растварачима: $\text{H}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N} \rightleftharpoons \text{HN}=\text{C}=\text{NH}$. Са порастом разблажења равнотежа се помера удесно. У воденим растворима постојан је при $\text{pH} = 6$, међутим, у јако киселим и алкалним срединама лако адирала молекула воде, градећи карбамид.

68) Дејством бромцијана на водени раствор натријумцијанамид, према једначини: $\text{Na}_2\text{N}_2\text{CN} + \text{BrCN} = \text{NaBr} + \text{NaN}(\text{CN})_2$ ствара се натријумова со *дицијанамид* $[\text{HN}(\text{CN})_2]$. Раствор овога може да се добије дејством сумпорводоника на водену суспензију њене тешко растворне соли бабра. Слободан дицијанамид познат је само у раствору и окарактерисан је јако израженим киселинским особинама. При покушају издвајања долази до полимеризације са таложењем производа променљивог састава.

69) Полазећи од цијанамид, према схеми $\text{NH}_3 + \text{NH}_2\text{CN} = (\text{NH}_2)_2\text{CNH}$ може се добити *гуанидин*. Ово једињење по структури одговара карбамиду, код кога је атом кисеоника замењен имидо-групом. Гуанидин је безбојна, веома хигроскопна кристална материја (т.т. 50° са разлагањем). По хемиском карактеру, то је јака једнокисела база, која са типичним киселинама гради постојане соли. Напротив, у присуству база, гуанидин се хидролизује до карбамида и амонијака.

Познати су производи замене једног, па и два атома водоника гуанидина са неким металима. На пример, соли сребра могу се добити додавањем AgNO_3 његовом јако алкалном воденом раствору. Такође је веома карактеристично да гуанидин може да улази у састав унутрашње сфере комплексних једињења.

70) Дејство цијана на алкалије слично је аналогним реакцијама слободних халогена, с једновременим постајањем соли цијановодоничне и *цијанске* (H_2NCO) киселине: $(\text{CN})_2 + 2\text{KOH} = \text{KCN} + \text{KNCN} + \text{H}_2\text{O}$. Цијанати се могу такође добити пажљивом оксидацијом цијанида, напр.: њиховим стапањем са оловодииксидом. Калијумцијанат постаје и при загревању KCN на ваздуху. Ова се со лако раствара у води, при чему је ова постепено разлаже по схеми: $\text{KNCN} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{KHCO}_3$.

Вероватно је да код цијанске киселине (т.т. -87° , т.кљ. $+24^\circ$) постоји равнотежа таутомерних облика $\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{O} \rightleftharpoons \text{N}\equiv\text{C}-\text{O}-\text{H}$. Под обичним условима равнотежа је јако померена улево, (док се при хлађењу, изгледа, помера удесно). Реакцијом среброцијаната са SiCl_4 у бензолу добија се 98% $\text{Si}(\text{NCO})_4$ (т.т. 26° , т.кљ. 186°) и 2% $\text{Si}(\text{OCN})_4$ (т.т. 35° , т.кљ. 247°). Органски деривати су познати само за структуру HNCO (тзв. *изоцијанске киселине*).

У разблаженом воденом раствору цијанска киселина ($K = 1 \cdot 10^{-4}$) брзо се хидролизује по схеми $\text{HNCO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{NH}_3$ са накнадним образовањем карбамида: $\text{NH}_3 + \text{HNCO} = \text{CO}(\text{NH}_2)_2$. У jakim растворима наступа полимеризација у тробазну *цијанурну киселину* — $(\text{NCOH})_3$, која, такође, може бити добивена загревањем карбамида или хидролитичким разлагањем цијанурхлорида. То је безбојна, кристална материја, тешко растворна у води (1 : 200). Њена структура одговара равном шестоугаонику наизменично поређаних атома N и група COH. Загревањем, цијанурна киселина се деполимеризује; ово може да се користи за добијање слободне цијанске киселине.

Исти елементарни састав као цијанска, има *фулминска киселина* ($\text{H}-\text{O}-\text{N}\equiv\text{C}$), која се разликује од цијанске друкчијим распоредом атома у молекулу. Обе су у слободном стању веома непостојане. Од њихових соли најинтересантније су: *амонијумцијанат* (NH_4NCO) и *фулминат живе* $[\text{Hg}(\text{ONC})_2]$. Прва је у своје време играла врло велику улогу у развоју хемије, јер је служила као полазни производ за прву вештачку синтезу органских материја (карбамида). Фулминат живе лако експлодује при удару и зато се много употребљава као детонатор. Његово распадање бива по схеми: $\text{Hg}(\text{ONC})_2 = \text{Hg} + 2\text{CO} + \text{N}_2 + 118 \text{ kcal}$. Каписле за пушчане метке често садрже смећу од фулмината живе (25%), калијумхлората (50%) и антимонтрисулфида (25%).

71) Реакцијом између AgNCO и J_2 у CCl_4 може се добити слободни *оксицијан* — $(\text{NCO})_2$. То је бела кристална материја (т.т. -12°), постојана само на ниским температурама. Познати су, такође, слабо постојани халогеноксицијани — XNCO .

72) Сједињавање сумпора са солима цијановодоничне киселине најлакше се дешава ако се на њих дејствује амонијумполисулфидом, који лако отпушта S по схеми (за амонијумдисулфид): $\text{KCN} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2 = \text{KNCS} + (\text{NH}_4)_2\text{S}$. Амонијумроданид се обично добија дејством (на 110° , под притиском) јаког раствора амонијака на угљендисулфид у присуству гашенога креча, по реакцији: $2\text{NH}_3 + \text{CS}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{NH}_4\text{NCS} + \text{CaS} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$. Супротно цијанидима соли родановодоничне киселине нису отровне. Веома мале количине ове налазе се у пљувачки човека.

73) Слободан роданводоник може да се добије реакцијом у вакууму између сувих KNCS и KHSO_4 и хлађењем издвојених пара течним ваздухом. Добивена бела кристална

маса топи се на -110° . Већ изнад -90° почиње да се полимеризује, у почетку у беле, а затим у обојене чврсте производе. Полимер се с разлагањем топи на око $+3^\circ$.

Паре HNCS су мономолекуларне, а структура овог једињења одговара формули $\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ [с параметрима $d(\text{HN}) = 1,2 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $d(\text{NC}) = 1,21 \text{ \AA}$, $d(\text{CS}) = 1,57 \text{ \AA}$, $\angle \text{HNC} = 112 \pm 10^\circ$]. Доказ постојања таутомерне равнотеже по схеми $\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{S} \rightleftharpoons \text{N} \equiv \text{C}-\text{S}-\text{H}$ проистиче из чињенице да је могуће добити органске деривате оба облика.

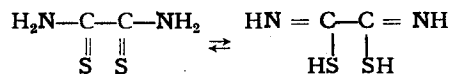
Дејством сумповодоника на HNCS ствара се CS_2 и NH_3 . Загревањем HNCS са не веома концентрованом сумпорном киселином реакција тече углавном по схеми: $\text{HNCS} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{COS}$. Овај процес може да се искористи за добијање угљенокисулфида. Јака оксидациона средства (KMnO_4 и т.сл.) преводe HNCS у HCN и H_2SO_4 . Киселинска својства родановодничке киселине окарактерисана су вредношћу $K = 0,14$.

74) Јон NCS^- има линијску структуру и окарактерисан је параметрима $d(\text{NC}) = 1,25 \text{ \AA}$ и $d(\text{CS}) = 1,59 \text{ \AA}$. Мада је улазак у унутрашњу сферу комплексних једињења за њега много мање карактеристичан него за CN^- , ипак су комплексни роданиди веома многобројни. При стварању ових, јон NCS^- се поклада (на пример, код комплекса кобалта) везује за централни атом преко азота, а понекад (као код комплекса платине) — преко сумпора. Као пример комплексних роданида већ поменутих метала могу да послуже соли типа $\text{M}_3[\text{E}(\text{NCS})_6]$ (где је $\text{E} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{V}$), $\text{M}_2[\text{Mo}(\text{NCS})_6]$ и $\text{M}_4[\text{Mn}(\text{NCS})_6]$. Од њих тамноцрвена једињења хрома, одмах после растварања у води не дају реакције ни на Cr^{3+} ни на NCS^- . Ипак при стајању, њихови раствори постају постепено зелени услед стварања јона Cr^{3+} . Од простих соли, које су основа ових комплекса, интересантан је манган роданид, који постаје при растварању MnCO_3 и HNCS. Супротно ружичасто-црвеној боји скоро свих осталих једињења Mn^{2+} , безводни $\text{Mn}(\text{NCS})_2$ је жути, а његов кристалохидрат $\text{Mn}(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ интензивно зелен. При растварању у води најпре се добија зелен раствор који постаје ружичаст тек пошто се довољно разблажи.

75) Од тешко растворљивих соли родановодничке киселине највећи значај има бео сребро роданид (AgNCS). Дејством брома на ову со (растворену у угљендисулфиду) по реакцији: $2\text{AgNCS} + \text{Br}_2 = 2\text{AgBr} + (\text{SCN})_2$ може се добити слободан родан ($\text{SCN})_2$ у облику безбојних кристала, постојаних само на ниским температурама. (т.т. -2°). Родан се добро раствара у води, али и брзо разлаже. По својим хемиским особинама (али никако по постојаности) он је сличан слободним халогенама; тако се непосредно једини с неким металима, градећи соли HNCS. Добијен је, такође, непостојани хлор родан — ClNCS . Оксидациона својства родана су слабије изражена него код брома, али ипак нешто јаче него код јода. Различито од јода позната су једињења родана са сумпором $\text{S}(\text{SCN})_2$ и $\text{S}_2(\text{SCN})_2$. Позната су такође аналогна, раније поменута, селенова једињења — селеноцијан ($\text{SeCN})_2$ и низ једињења селеноцијанске киселине (HNCSe).

76) Термичким разлагањем меркурироданида по схеми: $2\text{Hg}(\text{NCS})_2 = 2\text{HgS} + \text{CS}_2 + \text{C}_2\text{N}_4$ може да се добије нормални нитрид угљеника (C_2N_4). То је изванредно волуминозна аморфна маса жуте боје, веома хигроскопна, али нерастворна ни у води ни у било каквом другом растварачу. При загревању до температуре црвеног усијања разлаже се на цијан у слободан азот.

77) Са гледишта елементарног састава родановодничкој киселини стоји доста близу тзв. рубанводоник ($\text{C}_2\text{S}_2\text{N}_2\text{H}_4$), који постаје по једначини: $2\text{HCN} + 2\text{H}_2\text{S} = \text{C}_2\text{S}_2\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$. Ово једињење изгледа, може да постаје у два следећа таутомерна облика:



Рубанводоник је црвенонаранџаста кристална материја, која се распада при загревању на 170° . У води се релативно мало раствара ($0,02 \text{ мол/л.}$), при чему га она постепено разлаже, дајући оксалну киселину, NH_3 и H_2S . Будући да има веома слабо изражена киселинска својства ($K_1 = 3 \cdot 10^{-10}$) с катјонима низа тешких метала рубанводоник даје тешко растворљива и карактеристично обојена једињења. На пример он је врло осетљив реактив на бакар.

78) Угљентетрахлорид (т. топљ. -24°) се обично добија дејством хлора на CS_2 . При загревању до 60° у присуству катализатора (на пример FeS) реакција тече према једначини $\text{CS}_2 + 2\text{Cl}_2 = \text{CCl}_4 + 2\text{S} + 49 \text{ ккал}$. Без обзира на хемиску инертност угљентетрахлорида, овај приметно нагриза неке метале (на пример Al , Fe). У њиховом присуству већ на обичним температурама вода постепено разлаже CCl_4 по схеми: $\text{CCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{HCl}$. На незапаљивости и тежини пара угљентетрахлорида заснована је његова употреба за пуњење неких апарата за гашење пожара.

79) Угљентетрахлориду аналогна једињења осталих халогена добијају се обично из-меном халогена у CCl_4 , загревајући овај са AgF , AlBr_3 или AlI_3 . Тетрафлуоругљеник може да се добије, такође, непосредно из „аморфног“ угљеника и флуора. Реакција је бурна већ под обичним условима. Молекули халогенида CX_4 су правилни тетраедри с отстојањима $\text{C}-\text{X}$ једнаким 1,36 Å, одн. 1,76 Å, одн. 1,93 Å, одн. 2,12 Å. Угљентетрафлуорид је гасовит (т. т. -187° , т. кљ. -128°); CBr_4 (т. т. 90° , т. кљ. 190°) и CI_4 (т. т. 171°) јесу чврсте материје. Супротно осталим халогенидима CX_4 који су безбојни, CI_4 је тамноцрвене боје. По хемиским особинама све наведене материје уопште су сличне CCl_4 , а њихова постојаност се смањује у низу $\text{F}-\text{Cl}-\text{Br}-\text{I}$. Познат је такође низ мешовитих халогенида, например, CHFCIBr (т. т. -115° , т. кљ. $+36^\circ$). Мешовити флуорохлориди метана и етана под техничким називом „фреон“ налазе практичну примену као врло добра радна тела за машине за хлађење. Например, „фреон 12“ — CF_2Cl_2 (т. кљ. -30°).

80) Реакцијом CCl_4 са AgClO_4 (у присуству трагова HCl) може да се добије безбојна течност (т. топљ. -55°), саства Cl_2CClO_4 . Ово веома експлозивно и хемиски активно једињење дестилише у вакууму, али већ изнад 40° подлеже распадању.

Флуоровањем CH_3OH или CO у присуству AgF_3 (као катализатора) ствара се F_3COF . Ово веома реактивно једињење је безбојан гас (т. кљ. -95°), постојан при загревању и има јаке оксидационе особине. Интересантан је с тога што се може сматрати као дериват х и п о ф л у о р а с т е киселине (HOF), која није позната ни у слободном стању ни у облику соли. Реакцијом CS_2 са CoF_3 на 250° добивен је, такође, безбојан, али хемиски веома инертан F_3CSF_5 (т. топљ. -87° , т. кљ. -20°).

При флуоровању AgCN (или његове смеше са Ag_2O) ствара се низ флуороједињења, која једновремено садрже у свом саставу и угљеник и азот. Најинтересантији је F_3CNO , п л а в г а с (т. т. -197° , т. кљ. -84°), потпуно постојан под нормалним условима и хемиски веома инертан.

81) У лабораторијама метан (т. т. -184° , т. кљ. -162°) се погодном добија загревањем смеше натријумацета с натријумхидроксидом. Реакција иде по једначини: $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CH}_4 + 15 \text{ ккал}$. Да би се избегло наједање стакленог суда натријумхидроксидом добро је да се овај замени натронкречом. Под обичним условима метан се раствара у води у односу запремина 4 : 100. Хлађењем zasiћеног раствора може да се добије кристалохидрат $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

82) Реакција метана са хлором тече само под утицајем директне сунчеве светлости или при загревању, и води постепеној замени водоника хлором. Аналогно, али тек при загревању, тече реакција са бромом. На повишеним температурама, између пара различитих халогенских деривата метана, а такође између њих и слободних халогена успостављају се одређена равнотежа стања. Например, за реакцију $\text{CHBr}_3 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{CBr}_4 + \text{HBr} + 3 \text{ ккал}$ на 250° имамо $[\text{CBr}_4][\text{HBr}]/[\text{CH}_3\text{Br}][\text{Br}_2] = 0,3$, т. ј. равнотежа је унеколико померена улево.

83) Природни гасови, богати метаном, јесу врло добро гориво, јер 1 м^3 таквог гаса даје при сагоревању 8—9 хиљ. ккал. Осим тога, они могу да служе као изванредна сировина за добијање великих количина водоника. Метода, која се за ово примењује (тзв. к о н в е р з и ј а м е т а н а) састоји се у дејству водене паре на CH_4 на 1000° по једначини: $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4 + 49 \text{ ккал} = \text{CO} + 3\text{H}_2$. Другу могућност конверзије пружа реакција према једначини: $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 + 59 \text{ ккал} \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$, чија је равнотежа на високим температурама, практично скоро потпуно померена у десно. Добивен на један или други начин, гас се подвргава поново дејству водене паре (доп. 35). Најзад, водоник може да се добије из метана и простим термичким разлагањем овога на 1000° (види сл. 193).

84) Сагоревање смеше метана (и других сагорљивих гасова) с ваздухом бива само у том случају, ако процентни састав смеше не прелази неке одређене границе. Например, г р а н и ц е з а п а љ и в о с т и су (у процентима сагорљивог гаса по запремини): 5—15 за CH_4 , 12—75 за CO и 4—75 за H_2 . Ови подаци се односе на обичан притисак и само су оријентациони, пошто осим од притиска, границе запаљивости зависе и од других услова.

При локалном загревању смеше, која има погодан састав за паљење, горење се скоро моментано распростире по целој запремини и настаје експлозија. Као запаљиве материје сличних експлозивних смеша с ваздухом могу да фигуришу не само гасови или паре већ и прашина различитих сагорљивих материја (угља, брашна, шећера и сл.). Овим се објашњавају случајеви експлозије у силосима, фабрикама шећера итд.

85) Зависност брзине сагоревања гасне смеше од притиска показује дијаграм на сл. 205. Под погодним температурним условима и неким малим (AB) и великим (CD) притисцима, реакција тече м е р љ и в о м брзином. Напротив, извесна интермедијарна област притисака (BC) окарактерисана је неизмерљиво великом брзином тока реакције т. ј. е к с п л о з и ј о м. Постојање ове области условљено је ланчаним карактером експлозивних

реакција и аналогно је постојању доње и горње границе оксидације фосфора кисеоником (IX § 5 доп. 18).

86) Да бисмо запалили гасовиту смешу, неопходно је да се она на једном месту загреје до неке, минималне температуре, која се зове температура паљења. Ова, осим од природе реагујућих гасова, процентног састава смеше и притиска, зависи такође и од начина паљења и неких других услова. Зато није константна, него се креће у неким границама. Тако се, смеша ваздуха са метаном пали под обичним притиском на $650\text{--}750^\circ$, са угљенмоноксидом — на $610\text{--}660^\circ$, са водоником — на $510\text{--}590^\circ$.

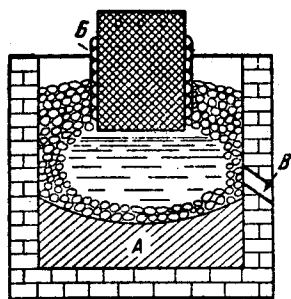
87) Само постојање одређених температура паљења тесно је везано с енергијом активације одговарајућих реакција (IV § 3 доп. 8). Уопште говорећи, саставни делови гасовите смеше способне за хемиску реакцију, дејствују један на други и на температурама нижим но што то одговара појави пламена, т.ј. појави реакције која брзо тече и која је праћена издвајањем топлоте и светлости. Међутим, узајамно дејство под сличним условима бива само између појединих, довољно активних молекула, и зато даје само релативно малу количину топлоте, која се брзо распе услед провођења топлоте, зрачења итд.

Уколико се температуре места загревања повишавају, број активних молекула расте и издвајање топлоте, као резултат њиховог узајамног дејства, сразмерно се повећава. Под неким одређеним температурним условима (одговарајућим температурама паљења), близу места загревања настаје, на крају, такво стање, да се у јединици времена издвоји више топлоте но што се распе. То доводи до тога да се суседни делови система загреју до температуре паљења, због чега се масовна активација молекула распростре на још удаљеније делове, итд. Као резултат настаје нагло повећавање брзине процеса у целом реакционом простору, што се испољава појавом пламена.

88) Карактер сагоревања некога система одређује се његовом унутрашњом структуром. Ако су саставни делови система добро измешани један с другим, пламен се брзо шири по целој њеној запремини и настаје експлозија. Напротив, ако се реагујући гасови мешају само у тренутку реакције (као што је то случај код обичних лампи итд.), сагоревање се врши само на месту њиховог додира и онда добијамо миран пламен.

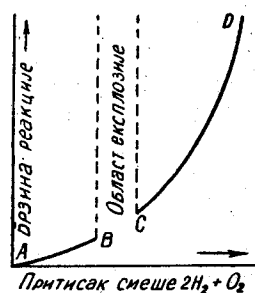
Пошто сагоревање течних и чврстих тела може да се дешава само на површинама њиховог додира с ваздухом, оно обично тече мањевише мирно. Осим температуре паљења (одређене почетком горења целе површине), сагорљивост течности често је окарактерисана температуром запаљења. Под овом се подразумева минимална температура течности, на којој подношење пламена изазива паљење пара, али се сама течност не пали. На пример, према нормама, температура запаљивости трговачких врста петролеума за осветљење не сме да буде испод 28° . Петролеум се пали на око 300° .

89) Као електроде у пећи за добијање CaC_2 , схематски приказаној на сл. 206, служи, с једне стране дебео слој графита *A*, који чини њено дно, с друге — масизни угљени блок *B*, који се спушта одозго. При реакцији, по зидовима пећи остаје кора од полазне смеше, која се пробија нарочитом справом *B* ради испуштања течнога карбида. Производња сваке тоне CaC_2 захтева утрошак 3000 киловат-часова. Годишња светска производња износи око 5 мил. *т*.



Сл. 206. Схема електричне пећи за добијање CaC_2

Ове у неким случајевима одговарају обичним валентностима угљеника и метала сједињеног с њим; у другим — оне већ саме по себи показују да је молекулска структура



Сл. 205. Зависност брзине синтезе воде од притиска

карбида сложена. У том погледу, а исто тако и по низу особина (постојаност већине при загревању) карбиди су веома слични нитридима. По понашању према води и разблаженим киселинама сви карбиди се деле на две велике групе: на карбиде који се овим материјама разлажу и на оне који се не разлажу. Карбиди прве групе, у зависност од хемиске природе испарљивих производа њиховог распадања, могу се са своје стране поделити на оне који дају: а) ацетилен (C_2H_2), б) метан (CH_4) и в) смешу различитих производа.

Карбиде првог типа треба сматрати производима замене ацетилених водоника. Њих граде углавном најактивнији метали, који стоје у левом делу напонског низа. Општа формула свих карбида ове подгрупе јесте M_2C_2 за једновалентне метале, MC_2 — за двовалентне и M_2C_6 — за тровалентне.

На исти начин карбиде другог типа треба сматрати као производе замене метанових водоника металом. Они су познати само за берилијум и алуминијум, при чему и у једном и другом случају најједноставније формуле (Be_2C и Al_4C_3) одговарају обичним валентностима елемената. Дејством воде или разблажених киселина, оба карбида се распадају издвајајући чист метан, напр., по схеми: $Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3 + 3CH_4 \uparrow$.

Као пример карбида трећег типа, који при разлагању дају смешу различитих производа, може да нам послужи Mn_3C , који реагује с водом претежно по једначини: $Mn_3C + 6H_2O = 3Mn(OH)_2 + CH_4 + H_2$. Једновремено се стварају, такође, и други гасовити угљоводоници.

Карбиди, који се не разлажу дејством разблажених киселина, обично су веома постојани и према разним другим хемиским утицајима и према загревању. Али сви се они могу разорити стапањем с алкалијама у присуству ваздуха. Неки карбиди ове групе добро проводе електричну струју. Од деривата већ проучених метала овамо долазе Cr_3C_2 , Cr_2C_3 , Cr_4C , Mo_2C , WC , W_2C , V_4C_3 , NbC , TaC , Ta_2C . Многа једињења овог типа припадају најтеже топлјивим од свих познатих материја. Као пример навешћемо: WC (т. т. 2600°), W_2C (2700°), NbC (3500°) и TaC (3880°). Карбид тантала подвргнут цементацији са никлом налази примену као најтврђа легура под техничким називом „рамет“.

91) На температури црвеног усијања, дејство водене паре на калцијумкарбид друкчије је него под обичним условима, наиме, по једначини: $CaC_2 + 5H_2O = CaCO_3 + CO_2 + 5H_2 + 80 \text{ ккал}$. Ова реакција може да служи као метода за техничко добијање водоника.

92) Слично цијановодоничној киселини, код ацетилена (т. субл. -84° , т. т. -81° под прит.) је могућа таутомерија два облика: $H-C \equiv C-H$ (ацетилен) $H_2C = C$ (изоацетилен). Под обичним условима постојећа равнотежа између ова два облика практично је потпуно померена у правцу нормалног; а при загревању, помера се изгледа, на страну изооблика.

Стварање ацетилена из елемената бива тек изнад 2000° и праћено је знатном апсорпцијом топлоте ($54 \text{ ккал/мол } C_2H_2$). Као врло ендотермно једињење, ацетилен је у стању да се распадне с експлозијом. У гасовитом стању такво распадање под обичним условима не дешава се али под повећаним притиском, особито у течном или у чврстом стању, експлозија може настати услед најмањих узрока (потреса и т. сл.). Растворљивост ацетилена у води (1 : 1 запре. под обичним условима) знатно је мања него у разним органским растворачима. Хлађењем засићеног воденог раствора може да се добије кристалохидрат састава $C_2H_2 \cdot 6H_2O$.

93) Специјална лампа која се употребљава за аутогена заваривање и резање метала има три цеви концентрично постављене једна у другу. Ацетилен прелази кроз средњу цев, а кисеоник — кроз обе крајње, захваљујући чему се постиже боље мешање гасова. Као извор кисеоника служи кисеонична „бомба“, а ацетилен или се добије на лицу места, или се издваја из његовог раствора у ацетону. Под притиском од 12 *атм*. једна запремина ацетона раствара 300 запремина C_2H_2 ; под обичним, пак, притиском — само 25. Зато при отварању вентила челичне боце са таквим раствором из њега одмах потече струја ацетилена.

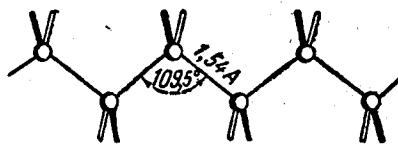
94) Чврсте честице угљеника, које постају при непотпуном сагоревању C_3H_3 , усивајући се јако, дају необично светао пламен, што омогућује да се ацетилен употреби и за осветљење. Употребом специјалних лампи са повећаним приступом ваздуха, постиже се једновремено комбинација јаког осветљења и одсуство чађи: честице чврстог угљеника, јако усвијане у унутрашњој зони пламена, сагоревају затим потпуно у спољашњој зони. Гасови, који пре сагоревања не дају чврсте честице, (напр. H_2), супротно ацетилену, дају скоро безбојан пламен. Пошто се од сагорљивих материја, које се обично примењују, (једињења C са H и делимично O) чврсте честице могу у пламену да створе само на рачун непотпуног сагоревања угљеника, то ће пламен гасова и пара течности бити при једнаким условима, уколико чађавији уколико је већи проценат угљеника у молекулима сагорљиве материје, а мањи проценат — кисеоника и водоника. Напр. алкохол (C_2H_5OH) гори пламеном без чађи, а терпентин ($C_{10}H_{16}$) — јако чађавим. Јачина светлости зависи, осим од

садржаја чврстих честица, још од степена њиховог усијања, т.ј. од температуре која се развија при сагоревању.

§ 2. Органска једињења. По богатству и разноликости својих једињења угљеник оставља далеко иза себе све остале елементе узете заједно; док је хемиских једињења, која не садрже С у свом саставу, познато само неколико десетина хиљада, дотле се број проучених угљеникових једињења рачуна на стотине хиљада. Ова околност приморава да се детаљно проучавање хемије угљеника издвоји у засебну самосталну грану, названу обично *органском хемијом*.¹

Разноврсност угљеникових једињења у поређењу с другим елементима проузрокована је неким особеностима самих угљеникових атома. Најважнија од њих јесте способност стварања међусобних чврстих веза. Захваљујући томе, молекули који садрже у своме саставу и зову се угљениковим атома, под обичним условима потпуно су постојани, док су молекули са сличним ланчастим групама атома других елемената у огромној већини случајева веома непостојана. На пример, за кисеоник максимална позната дужина ланца једнака је два, при чему су једињења која га садрже (водоникпероксид и његови деривати) непостојана, док је с угљеником било добијено потпуно постојано једињење, које је у своме саставу имао ланац од 70 угљеникових атома.

Проучавањем молекула, који садрже угљеникове низове, помоћу рендгенских зрака, показало се да су атоми угљеника у оваквим низовима распоређени не на једној правој него на шевуљицу (сл. 207). Ово је проузроковано тиме што су четири валенце угљеникова атома, на одређени начин, усмерене у односу једна према другој: њихов међусобни распоред одговара линијама које полазе од центра правилног тетраедра ка његовим теменима.²



Сл. 207. Структура угљеникова низа

Низови угљеникових атома у молекулима органских материја могу бити не само отворени него и затворени. Једињења првога типа зову се једињења са отвореним низом, другог — циклична једињења.

Услед могућности стварања постојаних низова, угљеникова једињења једног истог типа се не броје јединицама (као код других елемената) већ десетинама и стотинама. На пример, за кисеоник позната су само два водонична једињења (H_2O и H_2O_2), док се у случају угљеника осим метана (CH_4), могу добити: етан (C_2H_6), пропан (C_3H_8), бутан (C_4H_{10}) итд.

Као што се види из формула наведених угљоводоника, сви они граде ред у коме сваки идући члан може бити изведен од претходног додавањем једне групе CH_2 . Овакви редови једињења зову се *хомологи* и разликују се један од другог по првом члану. На пример, наведени угљоводоници припадају хомологом реду метана или, друкчије речено, они су *хомологије* метана. Сваки хомологни ред може се изразити једном општом формулом. У датом случају таква формула изгледа $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Знајући њу, лако је наћи хемиски састав ма кога члана даог реда. На пример, хомолог метана са седам угљеникових атома имаће састав $\text{C}_7\text{H}_{2 \cdot 7+2}$ или C_7H_{16} .

Хомологни редови пружају веома јасан пример прелаза квантитета у квалитет. Заиста, „додајући сваки пут групу CH_2 ми добивамо тело које се по квалитету разликује од претходног“ (Енгелс).

Хомологни ред метана

Назив	Формула	Тачка топљења	Тачка кључања	Сп. теж. у теч. стању
Метан	CH_4	-184°	-162°	0,42
Етан	C_2H_6	-172°	-88°	0,45
Пропан	C_3H_8	-188°	-42°	0,54
Бутан	C_4H_{10}	-138°	0°	0,60
Пентан	C_5H_{12}	-130°	36°	0,63
Хексан	C_6H_{14}	-95°	69°	0,66
Хептан	C_7H_{16}	-91°	98°	0,68
Октан	C_8H_{18}	-57°	126°	0,70
Нонан	C_9H_{20}	-54°	151°	0,72
Декан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	-30°	174°	0,73
Пентадекан	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	$+10^\circ$	270°	0,77
Ејкозан	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	$+36^\circ$		
Триакоктан	$\text{C}_{25}\text{H}_{52}$	$+66^\circ$		
Тетракоктан	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	$+81^\circ$		
Пентакоктан	$\text{C}_{40}\text{H}_{82}$	$+92^\circ$		
Хексакоктан	$\text{C}_{50}\text{H}_{102}$	$+99^\circ$		
Хептакоктан	$\text{C}_{60}\text{H}_{122}$	$+105^\circ$		

Као што се види из података наведених у табlici, прва четири члана хомологног реда метана под обичним условима јесу гасови, идући — течности, а затим, чврста тела. Физичке константе хомолога редом се мењају доста правилно. У односу на температуре топљења и кључања иста та правилност (т.ј. пораст обе константе с повећањем молекулске тежине) по правилу постоји и код других хомологнух редова; међутим, у погледу специфичне тежине она понекипут има обрнут карактер (т.ј. с повећањем молекулске тежине специфична тежина се смањује).

У хемиском погледу сви чланови једног истог хомологног реда слични су један другоме. На пример, за хомологије метана карактеристичне су исте реакције као и за сам CH_4 , при чему се разлика испољава само у већој или мањој лакоћи њиховог збивања. Такво јединство хемиских особина (укључујући ту, наравно, и елементе разлике), упоредо са правилним променама физичких констаната у хомологнуим редовима, знатно олакшава проучавање органске хемије, јер омогућава да се, знајући особине једног од чланова реда, добије доста јасна претстава о особинама свих осталих.

Осим тога што може да гради постојане низове, угљеник се разликује по томе што су његове валентне везе с водоником и разним неметалима сразмерно блиске једна другој по јачини. Ово се види из наведених података за енергије веза:

Веза	C—C	C—H	C—O	C—S	C—N	C—F	C—Cl	C—Br	C—I
Енергије везе (ккал/гр. атом)	85	99	82	67	61	115	78	66	58

Околност, да је енергија везе C—H блиска аритметичкој средини бројних вредности изразито неполарних веза C—C и H—H (104 ккал.), указује на њену врло малу поларност. Овај закључак је потпуно потврђен огледом. Исто тако слабо поларни карактер има и огромна већина других веза у органским једињењима.^{3,4}

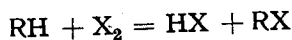
Из изложеног се може извести важан закључак који се односи на карактер тока органских реакција. Пошто мала поларност веза никако није повољна за распадање молекула на јоне, огромна већина угљеникових једињења, практично не подлеже електролитичкој дисоцијацији. Међутим, реакције између

електролита врше се скоро тренутно само због тога, што се оне своде на комбинације већ постојећих јона. Напротив, хемиско дејство између неутралних молекула неопходно је везано с њиховим претходним распадањем, услед чега и реакције иду несразмерно спорије. С друге стране, одсуство већих разлика између енергија стварања појединих веза такође доприноси спорости и непотпуности тока процеса. Захваљујући томе, време потребно за довршење какве реакције између органских једињења не мери се, по правилу, секундима или минутима, већ часовима при чему реакција често тече с приметном брзином тек на повишеним температурама и обично не иде до краја.

Мала поларност појединих веза јесте најважнији фактор који проузрокује малу поларност већине органских молекула као целине. Ово се испољава у релативно ниским температурама топљења и кључања ових материја. Док се, на пример, NaCl топи на 800° , а кључа на 1454° , скоро сва органска једињења топе се и кључају испод 300° , а при загревању на више температуре — разлажу се.^{5,6}

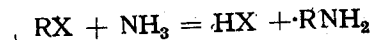
Најпростија органска једињења јесу угљоводоници. Осим простих веза C—H и C—C, у молекулима могу да се налазе такође двојна веза (C=C) и тројна (C≡C). Хемиске особине угљоводоника, који немају вишеструке (двојне или тројне) везе, уопште су сличне особинама метана. Увођење у молекул вишеструке везе проузрокује јако изражену склоност ка реакцијама адисије. Ово се обично означава као *незасићени* карактер материје, која у свом саставу садржи вишеструке везе. На пример, најпростији незасићени угљоводоници — етилен ($H_2C=CH_2$) и ацетилен ($HC\equiv CH$) лако адирају халогене. Реакција адисије везана је с прелазом вишеструких веза између угљеникових атома у просте. Релативна лакоћа оваквог прелаза управо условљава незасићен карактер посматраних једињења.⁷⁻¹²

Заменом водоника у вези C—H халогеном (или непосредном адисијом халогена на незасићене угљоводонике) добијају се органски *халогеносустицициони производи*. Тако, заменом водоника хлором код метана постаје метилхлорид (CH_3Cl), заменом водоника код етана — етилхлорид (C_2H_5Cl) итд. Као што се већ види из наведених примера, називи халогеносустициционих производа праве се обично од назива угљоводоничних радикала или алкила који улазе у њихов састав (у даном случају ови радикали су *метил* — CH_3 и *етил* — C_2H_5). Означавајући уопште угљоводонични радикал са R, можемо на следећи начин претставити једначину реакције између засићеног угљоводоника и халогена:



Слично осталим, најпростијим дериватима засићених угљоводоника, алкилхалогениди (RX) су у већини случајева безбојне течности. У води су скоро нерастворљиви. Јачина везе угљеника с халогеном смањује се у низу F—Cl—Br—J, због чега се хемиска активност алкилхалогенида у том истом низу повећава. Најкарактеристичније су реакције замене халогена с различитим другим радикалима (NH_2 , OH итд.), због чега се алкилхалогениди много употребљавају при разним синтезама.^{13,14}

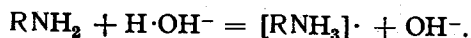
Дејством амонијака на алкилхалогениде (у алкохолном раствору) по схеми:



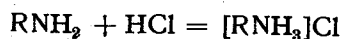
постају *амини* (RNH_2), који су органски деривати амонијака. Нижи чланови хомологног реда амина добро се растварају у води, међутим, с повећањем

R растворљивост се смањује. Такво смањивање растворљивости у води, у хомоложном реду, карактеристично је не само за аминне него и за све друге типове органских једињења.

Водени раствори амина показују алкалну реакцију услед стварања комплекса по схеми:

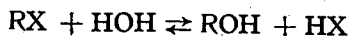


С киселинама амини (слично NH_3) се непосредно једине, градећи соли, на пример:



На тај начин, увођење а м и н о - групе ($-\text{NH}_2$) у органско једињење даје овоме карактер б а з е.

Дејством воде на алкилхалогениде настаје постепена (најлакше код алкилјодида) хидролиза:



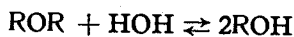
Додавањем алкалија можемо јако убрзати ову реакцију и померити њену равнотежу у десно. Као резултат постају *алкохоли* (ROH), које можемо сматрати као продукте замене једног водоника воде алкилом.

Увођењем хидроксилне групе у органски молекул овај добија карактер а м ф о т е р н о г једињења. Ипак је дисоцијација код алкохола још мања него код воде и зато сами алкохоли и њихови водени раствори не проводе електричну струју. Амфотерни карактер алкохола доказује се, с једне стране, реверзивношћу горе наведене реакције њиховог стварања (где алкохол игра улогу базе), с друге — дејством металног натријума, које бива по схеми:



(и где алкохол игра улогу киселине).¹⁹⁻²³

Док се алкохоли могу сматрати као производи супституције једног водоника воде алкалним радикалом, дотле се производи сличне замене о б а водоника називају *етри* (ROR). Дејство између ових једињења и воде води равнотежи:



која се, међутим, приметном брзином успоставља само на повишеним температурама. Помоћу материја које везују воду (P_2O_5 и сл.) може се под тим условима равнотежа практично потпуно померити улево и на тај начин добити етар из алкохола.

Етри су хемиски доста неактивне материје. Тако, метални натријум не дејствује на њих на обичној температури. Испарљивост етара је већа (т.ј. њихова тачка кључања је нижа) него код оних алкохола из којих су добијени, али је њихова растворљивост у води знатно мања.²⁴⁻²⁶

Присуство хидроксилне групе ($-\text{OH}$) у молекулу алкохола, проузрокује приметно смањивање јачине суседних веза $\text{C}-\text{H}$. Због тога се алкохоли оксидишу много лакше од одговарајућих угљоводоника. Њихова оксидација иде по схеми, напр.:

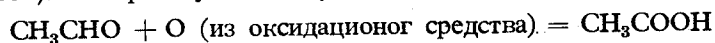


Једињења, окарактерисана присуством радикала $-\text{CHO}$ у молекулу, зову се *алдехиди* (општа формула RCHO).

Двојна веза $C=O$, која постоји код алдехида, доста лако прелази у просту ($C-O$), ослобађајући по једна валенцу угљеника и кисеоника. У вези с тим, за алдехиде су карактеристичне реакције адиције разних материја. Уједно кисеоник карбонилне групе ($=CO$) јако активнише суседну везу $C-H$, при чему се водоник последње лако замењује групом OH . Пошто је оваква замена везана с увођењем атома кисеоника у молекул, то се она своди на оксидацију алдехида. Услед тога су алдехиди редуциона средства, и то доста јака: многи од њих постепено се оксидишу већ кисеоником ваздуха.²⁻²³

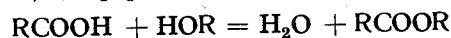
Алдехидима су врло сродна једињења групе *кетона*, опште формуле R_2CO . Захваљујући присуству карбонилне групе, кетони, слично алдехидима, имају склоност ка реакцијама адиције, док, редукционе особине за њих нису карактеристичне.²

Једињења добијена оксидацијом алдехида окарактерисана су присуством карбоксилне групе ($-COOH$) у молекулу и зову се органским *киселинама* (општа формула $RCOOH$). На пример, оксидацијом ацеталдехида добијамо сирћетну киселину:



Када се везе $C=O$ и $C-OH$ нађу на једном истом угљениковом атому, онда то јако утиче на њихов карактер. Прва се под утицајем групе OH појачава, захваљујући чему реакције адиције нису више карактеристичне за киселине (супротно алдехидима и кетонима). С друге стране, под утицајем везе $C=O$, водоник хидроксилне групе добија кисео карактер. Мада су органске киселине дисосоване несразмерно јаче него алкохоли и вода, ипак у поређењу с типичним „минералним“ киселинама (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 и сл.) дисоцијација огромне већине није ни мало велика. Зато се може казати да су органска једињења типа $RCOOH$ по правилу слабе киселине.³⁰⁻³²

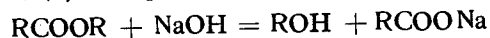
Дејством киселина на алкоhole врши се споро реверсивна реакција естерификације, формално аналогна неутрализацији:



Добијени *естери* (опште формуле $RCOOR$) јесу, према томе, материје које су по начину стварања аналогне солима. Ове се ипак по особинама много разликују од естара, који су у већини случајева безбојне, лако испарљиве течности, мало растворљиве у води. Главни узрок оваквог неслагања особина соли и естра јесте оштра разлика у поларности веза $O-M$ (M —метал), с једне стране, и $O-R$ с друге.

У групу естара долази цео низ у техници много употребљаваних органских растварача, миришљавих материја и сл. Овој групи припадају и *масли*, које улазе у састав скоро свих живих организама и служе као једна од главних производа исхране човека.³³⁻³⁵

Услед реверсивности реакције добијања естара, ови се под утицајем воде делимично хидролизују, градећи киселину и алкохол. Под дејством само воде, хидролиза естара (названа обично сапонификацијом) тече изванредно споро, међутим, у присуству киселина, а нарочито алкалија, она се много убрзава. Кување с раствором $NaOH$ води брзој и практично потпуној сапонификацији естара по схеми:



На пример, на овај начин се из природних масти добија *сапун*, који је у ствари смеша натријумових (ређе калијумових) соли оних органских киселина које су улазиле у састав узете масти.³⁶

Упоредо с мастима, у састав скоро свих животињских и биљних органа улазе материје које припадају групама *угљених хидрата* и *беланчевина*. Супротно поменутиим органским једињењима, која у молекулу поред угљоводоничног радикала садрже карактеристичну групу (ОН, СНО итд.), само једног, било кога типа, — угљени хидрати и беланчевине јесу једињења с мешовитом функцијом.

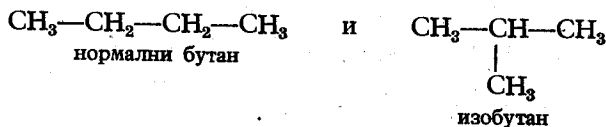
У молекулима угљених хидрата, поред неколико група ОН, налази се обично и групе СНО. У вези с тим, угљени хидрати имају истовремено како алкохолне тако и алдехидне карактеристичне особине. Само име ове групе материја у коју спадају, например, тако важни продукти исхране, као што су обичан шећер ($C_{12}H_{22}O_{11}$) и скроб [$(C_6H_{10}O_5)_x$], потиче отуда, што се водоник и кисеоник у њима налазе обично у истом количинском односу као и у води (т.ј. има двапут више атома водоника него кисеоника). Због тога се састав велике већине угљених хидрата може изразити у облику $nC + mH_2O$ (т.ј. као да би то било једињење угљеника с водом).

У организмима животиња налазе се само сразмерно мале количине угљених хидрата. Напротив, у биљним они чине главну масу већине ткива. Ове се састоје углавном од целулозе, која има исти састав као и скроб, али, још већу молекулску тежину. Док је скроб (у виду брашна, крупице, кромпира и т.сл.) један од главних продуката исхране човека, целулоза је најважнија сировина за одећу (памук итд.), гориво (дрво) и за културне потребе (хартија), не рачунајући ту низ других производа који се добијају при преради различитих влакана и дрвоине.

За живот најважнија и уједно најсложенија органска једињења јесу *беланчевине*. „Свуда где срећемо живот ми наилазимо да је он везан са било којом беланчевином“ (Енгелс). У састав беланчевина, осим угљеника (50—55%), водоника (6,5—7,5%), кисеоника (19—24%) и азота (15—19%), улази обично и сумпор (до 2,5%), а понекипут и неки други елементи (P, Fe, Si, итд.). Структурне формуле природних беланчевина за сада нису познате. Проучавање производа њиховог распадања показало је, да главну улогу при стварању сложених молекула беланчевина играју органска једињења, која у свом саставу садрже групе NH_2 и $COOH$, тзв. *аминокиселине*. Ова једињења, која се одликују тиме што истовремено имају и базне (због групе NH_2) и киселе — (због групе $COOH$) особине, могу се спојити једно с другим стварајући сложене честице, које се приближују по својим особинама молекулима најпростијих беланчевина. На тај начин, мада вештачка синтеза беланчевина до данас још није остварена, ипак су на путу ка томе учињени већ неки важни кораци.³⁷⁻³⁹

Као што се види на примерима угљених хидрата и беланчевина, честица органског једињења може да садржи једновремено не само једну већ две и више карактеристичних група, при чему свака од њих даје целом молекулу своје особине (обично донекле измењене услед суседства других група). Већ та чињеница условљава невероватно велику разноврсност органских материја.

Још у већем степену ова разноврсност се повећава услед могућности различитог распореда атома у органском молекулу. Остављајући на страну материје више или мање сложеног састава, чак и један од најпростијих угљеводоника, бутан (C_4H_{10}) — може имати две различите структуре



при чему су, доиста, и позната два угљоводоника, који одговарају општој формули C_4H_{10} , а који се разликују по својим особинама. На пример, нормални бутан кључа на 0° , а изобутан на -10° . Оваква једињења, једнаког састава и молекулске тежине али различитог распореда атома у молекулу, зову се изомерна, а сама појава постојања изомерних једињења (изомера) — изомерије.^{40,41}

Број могућих изомера за материју неког одређеног састава утврђује се на бази теорије о структури органских једињења (А. М. Бутлеров 1861 г.), према којој је „хемиска природа сложених делића одређена природом, количином и хемиским саставом елементарних саставних делова“. Из овога проистиче да сваком хемиском једињењу треба да одговара одређена структурна формула, која је у сагласности са његовим саставом и особинама.

Једна од најважнијих тачака теорије хемиске структуре јесте учење о узајамном дејству атома. Суштина овог учења састоји се у томе да особине сваког атома који улази у састав хемиског једињења зависе не само од његове сопствене природе, већ и од природе других атома који граде посматрано једињење. При томе не утичу на дати атом само атоми који су непосредно везани са њим, већ и они који нису непосредно везани. Тако, у CH_3COOH киселински карактер има само водоник непосредно везан са кисеоником. Као добар пример јасно израженог утицаја непосредно невезаних атома, може да нам послужи промена константи дисоцијације у низу киселина CH_3COOH ($2 \cdot 10^{-5}$) — $CH_2ClCOOH$ ($1 \cdot 10^{-3}$) — $CHCl_2COOH$ ($5 \cdot 10^{-2}$) — CCl_3COOH ($1 \cdot 10^{-1}$). Како се из наведених података види, замена водоника хлором у метил-радикалу сирћетне киселине иде уз брзи пораст киселости карбоксилног водоника.

Теорија хемиске структуре је главна теориска база органске хемије. Она, на пример, утврђује, да материја овог или оног датог састава може да постоји у толико изомерних облика, колико је могуће конструисати теориски различитих структурних формула. Наводи структурне теорије се потпуно потврђују огледом: у свим случајевима, када су подвргавани провери, стварно су могли да буду добивени сви претсказани изомери. Број ових брзо расте са увећањем броја атома у молекулу. На пример, за угљоводоник састава $C_{10}H_{22}$ могуће је већ 75, за $C_{20}H_{42}$ — 115000, а за $C_{40}H_{82}$ — више од 62 б и л и ј о н а изомера.⁴²

Из изложеног је очигледна огромна важност структурних формула за органску хемију. Доиста, само оне дају потпуно одређену слику о материји, док проста формула даје појам само о мањевине многобројној групи материја, сличних по саставу, али које се међусобно разликују по особинама. Уједно, показујући распоред појединих веза међу атомима у молекулу, структурна формула даје и могућност да се изведу важни закључци о особинама дотичног једињења. Она, према томе, претставља стенографску забелешку хемиске карактеристике, која је потпуно разумљива искусном хемичару.⁴³⁻⁴⁵

Необична разноврсност органских једињења пружа могућност да се између њих нађу материје с најразличитијим особинама, које се изванредно јако разликују једне од других. С друге стране, то даје могућност да се остваре најтананији прелази и варијације особина. Захваљујући обема овим могућностима, органска једињења налазе најразноврснију примену буквално на сваком кораку у животу савременог човека, при чему стално освајају све новије и новије примене.⁴⁶⁻⁴⁷

Допуне

1) Данас би било правилније означити органску хемију као хемију угљеникових једињења. Назив „органска хемија“ сачуван је од оних времена (пре више од сто година), када се сматрало да се природа може поделити на два сасвим одвојена „царства“ — минерално и органско (животињски и биљни свет). У сагласности с општим духом метафизичког идеализма који је тада владао, границе између оба царства сматрале су се као апсолутне и непремостиве. Вештачко добијање разних материја, које улазе у састав живих организама или које се издвајају из њих као производи распадања, претпостављало се принципијелно немогућим, пошто је за њихово стварање била потребна нарочита „животна сила“. Присталице таквог мишљења добили су доцније назив виталиста (од латинског „вита“ — живот).

Витализам је довео дотле да је први период развића органске хемије био посвећен искључиво проучавању разних материја биљног и животињског порекла. Ово проучавање вршило се путем разлагања природних продуката на простије саставне делове, (т.ј. путем анализе — прелаза од сложеног ка простом), зато ова етапа развоја органске хемије може бити названа н а л и т и ч к о м. Покушаји да се пође путем синтезе (т.ј. прелаза од простог ка сложеном) никако се нису изводили, пошто су са гледишта витализма унапред били осуђени на неуспех.

Први ударац виталистичком гледишту задао је Велер својим открићем учињеним 1828 год. Упаравајући раствор амонијумцијаната (NH_4NCO), материје изразито „минералне“, Велер је неочекивано и за самог себе добио „органску“ материју — карбамид [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$], у чијем је стварању, са становишта витализма, требало да учествује и „животна сила“.

Прелаз амонијумцијаната у карбамид претставља просто прегруписавање атома. Међутим, у време Велера, његов рад је имао огроман принципијелан значај, пошто је први пут на основу експеримената доведена у сумњу правилност виталистичких појмова.

Повлачење виталиста на нове положаје било је олакшано том околношћу што је карбамид био „отпадак“ живог организма (као састојак мокраће). Само због тога, како су почели тврдити виталисти овај је могао бити добивен вештачким путем. Напротив, материје које улазе у састав самог живог организма (на пример масти или угљени хидрати), стварају се само уз учешће „животне силе“, и због тога се не могу добити вештачким путем.

Овакво „објашњење“ Велерова огледа одржало се у науци још око 30 година, али у току тог периода оно је постепено слабило услед проналаска све нових и нових могућности преласка „минералних“ материја у „органске“. Дефинитиван ударац витализму у овом питању нанесен је синтетизовањем масти (Бертло, 1854 г.) и угљених хидрата (А. М. Бутлеров, 1861 год.), т.ј. материја које се већ ни са каквим натезањем не могу увести у ред „мртвих отпадака“ живих организама. „Може се гарантовати могућност синтетичког добијања сваке органске материје“ писао је А. М. Бутлеров 1864 год. После ових радова витализам је морао одлучно да се реорганизује: данас његове присталице већ не тврде да се не могу вештачким путем добити поједине материје, које улазе у састав живих организама, али продужавају да тврде да је принципијелно немогуће вештачки створити у целини чак ни најпростији живи организам.

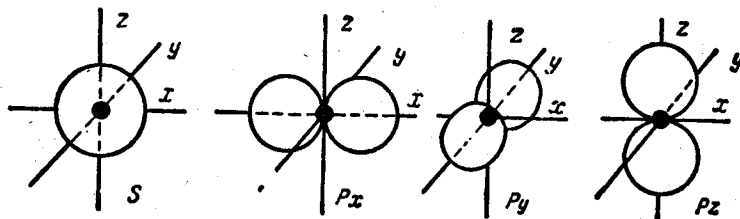
Ослобођење од виталистичких идеја имало је изванредно јако и благотворно дејство на развој органске хемије. Почев приближно од половине прошлог столећа, под утицајем све већих и већих потреба у индустрији настао је сјајан расцвет синтетичког правца у овој науци, захваљујући чему данас можемо вештачким путем добити много разноврснија угљеникова једињења, него што се она стварају слободним природним процесима.

2) По Паулинг-у (1931 год.) правац ковалентних веза зависи од природе електрона који их образују. При стварању октетног спољашњег слоја, као валентни електрони могу учествовати максимално један s-електрон и три p-електрона дотичног атома. Електронски облак s-електрона има лоптасту симетрију и зато s-валенца није усмерена. Напротив, електронски облаци p-електрона, чије подударање не допушта принцип искључивости (Паулијев принцип) (VI § 3 доп. 1), теже да се распореде по правцима три међусобно управне осе, т.ј. под угловима од 90° , једна према другој (сл. 208). Захваљујући оваквој усмерености одговарајућих електронских облака, p-валенце се засићују пре него s-валенца.

С тог гледишта код молекула типа AB_2 и AB_3 , при октетној електронској конфигурацији атома А, угао α између усмерених валенца мора бити једнак 90° . Међутим, околност да је овај угао обично премашен објашњава се узајамним одбијањем атома В.

Код структура типа AB_4 , које настају искоришћавањем, како све три p-валентности тако и s-валентности (што се скраћено обележава знаком sp^3), по Паулинг-у настаје хибридна и з а ц и ја, т.ј. нека врста изједначавања. Четири потпуно једнаке хибридне валенце, понекад назване q-валенце, које на овај начин постају, узајамно се оријентишу под угловима од $109,5^\circ$ — као што је то случај и код угљениковог атома.

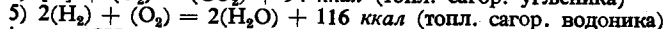
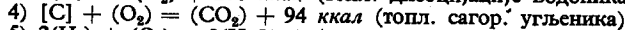
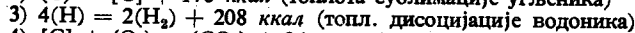
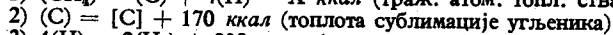
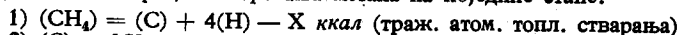
3) Полазне податке за израчунавање јачине валентних веза органских једињења дају нам експериментом одређене *шойлојне сагоревања*. За одређивање ових топлота служимо се калориметрима, при чему се само сагоревање изводи обично у „калориметриској бомби“, која је цела начињена од метала (најчешће од специјалног челика). Једна од конструкција такве бомбе показана је на сл. 209. Тачно измерена количина материје која се испитује ставља се у чашицу *A*, после чега се, при отвореном вентилу *B*, у бомбу кроз *B* уводи кисеоник из челичне боце, до притиска од 25 *атм*. Пошто затим затворимо вентил



Сл. 208. Схема распореда електронских облака

B, бомба се ставља у калориметар с водом и пропушта електрична струја кроз проводник *E*. При овом танка жица *e*, која је намештена у бомби прегори и запали материју која се испитује и чија топлота сагоревања прелази на воду калориметра и може на тај начин да се измери. У случају гасовитих материја у бомбу се уместо одређене тежине уводи одређена запремина гаса који се испитује (тј. дати гас се уводи до одређеног притиска), после чега се сагоревање врши као што је горе описано. У техници калориметрија се много употребљава за одређивање *шойлојне моћи* (тј. топлоте сагоревања тежинске или запреминске јединице) разних врста горива.

4) Познавајући из огледа топлоту сагоревања метана (192 *ккал/мол*), може се израчунати његова тзв. *атомска шойлојна стварања*, тј. топлота стварања грам-молекула гасовитог CH_4 од гасовитих атома угљеника и водоника. За одређивање ове величине растављамо процес сагоревања метана на поједине етапе:



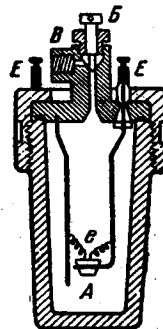
или заједно: $(\text{CH}_4) + 2(\text{O}_2) = (\text{CO}_2) + 2(\text{H}_2\text{O}) + (170 + 208 + 94 + 116) \text{ ккал} - x \text{ ккал}$

Према Хесовом закону $(170 + 208 + 94 + 116) \text{ ккал} - x \text{ ккал} = 192 \text{ ккал}$, одакле је $x = (170 + 208 + 94 + 116) \text{ ккал} - 192 \text{ ккал} = 396 \text{ ккал}$. Али стварање једног молекула метана из атома угљеника и водоника условљава постојање четири везе $\text{C}-\text{H}$. Зато на стварање сваке од њих долази $396 : 4 = 99 \text{ ккал}$.

Срачунавши на сличан начин атомску топлоту стварања етана (C_2H_6) и одузимајући од ње онај део који долази на 6 веза $\text{C}-\text{H}$, добијемо да је топлота стварања везе $\text{C}-\text{C}$ једнака 85 *ккал*. Аналогно се врши израчунавање и у другим случајевима: најпре се нађе атомска топлота стварања дате материје, а затим се од ње одузимају вредности свих већ проучених веза. Остатак (или одговарајућих део) даје топлоту стварања тражене везе.

На овај начин добијени бројеви више или мање јако варирају чак и при њиховом израчунавању полазећи од различитих једињења једног истог типа. Просечне вредности, добијене од таквих појединих резултата (какви су, на пример, и они које смо навели у главном тексту), морају се због тога схватити само као вредности које нам служе за грубу оријентацију. Само по себи се разуме да је извесно варирање појединих вредности потпуно природно, јер јачина везе не зависи само од природе самих атома спојених том везом већ и од суседних атома, тј. од општег хемиског састава и структуре молекула у којима се ови атоми налазе. Али се утицај околине обично не испољава јако и због тога добијене просечне вредности ипак дају приближно верну претставу о општем карактеру дате везе у смислу њене јачине (јер рад кидања бројно је једнак енергији стварања).

5) Већина органских материја топи се и кључа знатно ниже од 300°. У тим случајевима, када се приближујемо овој вредности, она није толико проузрокована обично вели-



Сл. 209.
Калориметриска
бомба

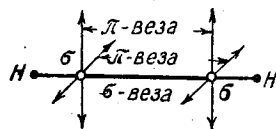
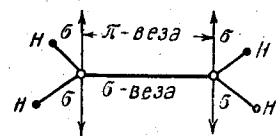
ком поларношћу дотичног једињења, колико повећавањем дисперзионих сила између молекула у вези с порастом молекулске тежине (III § 6 доп. 9). Утицај овог фактора на температуру топљења и кључања може се врло лако пратити помоћу података изнетих у главном тексту у таблица хомологног реда метана, у коме је поларност свих чланова једнака нули. Као што се из таблице види, утицај пораста молекулске тежине осећа се код обе константе, при чему је на температуре кључања он много јачи него на температуре топљења.

6) Распадање високомолекулских органских једињења при загревању, још пре него што се достигне температура топљења и кључања, постаје разумљиво на основу следећих резоновања. Грубо узев, енергија валентне везе између два атома неког молекула већа је неколико десетине пута од енергије вандервалсових сила, које дејствују између два атома разних молекула. Ако број атома у молекулу није велики (т.ј. ако је молекулска тежина материје мала), онда је рад раздвајања молекула много мањи од раскидања валентне везе и материја се при загревању понаша „нормално“, т.ј. топи се и кључа без разлагања. С повећањем молекулске тежине и с тим у вези с појачањем међумолекулских сила — рад раздвајања молекула све се више повећава. Код честица које се састоје од неколико десетина атома он се изједначаје с радом раскидања валентне везе, а затим постаје још знатно већи. Загревање оваквих материја због тога не проузрокује раздвајање молекула већ кидане појединих валентних веза, т.ј. настаје термичко разлагање дотичног једињења.

7) Растојања $d(\text{C-C})$ при простој, двојној и тројној вези између угљеникових атома износи 1,54 Å, одн. 1,35 Å, одн. 1,20 Å. Растојање $d(\text{C-H})$ такође се донекле мења, у зависности од карактера атома С. Тако, код метана, етилена и ацетилена $d(\text{C-H})$ износи 1,093 Å, одн. 1,071 Å, одн. 1,057 Å. Молекул ацетилена је линијски. Код етилена сва атомска језгра леже у једној равни, а $\angle \text{HCH} = 120^\circ$.

8) При третирању просторног распореда валенци простих веза, класична стереохемија полази од тетраедарског модела угљениковог атома. Са овог гледишта, појединачне валенце вишеструке везе су равноправне, тако да симетрија валенца двојне везе одговара двама тетраедрима са заједничком ивицом, а тројна — двама тетраедрима са заједничком страном. Из овога произилази да ни једна од валенци вишеструке везе не пролази дуж линије најкраћег растојања између језгара оба атома.

Друго схватање, које је у науку уведено релативно недавно, полази од претпоставке да управо валентна веза која сједињује оба језгра по линији најкраћег растојања међу њима [тзв. σ (сигма)-веза], мора да буде нарочито јака и с тога се ствара у свим случајевима. Како принцип искључивости (Паулијев принцип) (IV § 3 доп. 1) не допушта просторно подударање двају или више валенци, електронски облаци осталих електрона сваког атома који учествује у формирању вишеструких веза, морају да стоје управно на σ везу и једна на другу. Веза која је проистекла из овако лошег распореда [тзв. π (пи)-веза], ако се посматра с гледишта могућности узајамне суперпозиције електронских облака, релативно је слаба. Како се види из сл. 210, оба атома угљеника у етилену су сједињени једном σ - и једном π -везом ($\sigma\pi$ -веза), а код ацетилена — једном σ и двама π -везама ($\sigma\pi\pi$ -везе).



Сл. 210. Схема валентних веза у етилену и ацетилену

Питање, који је од горе изложених начина третирања вишеструких веза прагилнији, своди се на упоредну оцену енергетске повољности сваког наведеног модела. Тачан рачун за сада је још немогућ, али оријентациони говори у прилог другог модела.

9) Етилен постаје из елемената превођењем водоника преко угља загрејаног на 1400 до 1800°. На још вишим температурама он одаје водоник и прелази у ацетилен. Практично етилен се добија дехидратацијом етилалкохола (VIII § 3 доп. 5). То је безбојан гас. (т.топ. — 169°, т.кљ. — 104°), доста добро растворан у води (1 : 8 запр.). Познат је кристалохидрат-етилен са саставом $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Под високим притиском етилен се полимеризује са стварањем веома дугих низова од група CH_2 . Добивени чврсти полимер (тзв. полиетен) налази примену у електро-индустрији.

Етилен служи, например, као полазни материјал при добијању „иперита“ $[(\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2\text{S}]$ који је безбојна течност слабог карактеристичног мириса. У светском рату 1914—1918 год. нашао је примену као бојни отров из групе „Са продужним дејством“ т.ј. отрова који заражују окоину на дуже или краће време. Иперит изазива запаљење коже и ствара ране које тешко зарашћују.

Поред других примена, занимљива је такође употреба етилена у индустрији животињих намирница; као што показује оглед, већ мале примесе етилена у ваздуху јако убрзавају дозревање различитих плодова. То омогућује да се ови транспортују у не сасвим зрелом стању (што знатно смањује губитке при транспорту и чувању) и да се вештачки изазове

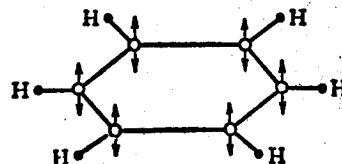
њихово брзо дозревање у самом месту потрошње. Поред етилена, у ту сврху се често примењује и ацетилен, чије се дејство на неке плодове (напр. поморанце) показало јачим.

10) Присуство двојне везе у молекулу угљоводоника битно не утиче на особине суседних веза C—H. Напротив, тројна веза изазива јаку позитивну поларизацију. У вези с тим, водоници ацетиленска лако се замењују неким металима (Ag и др.).

11) Као пример сложене материје са већим бројем вишеструких веза може да нам послужи каучук чији су ланчasti молекули изграђени повезивањем група —CH₂—C(CH₃)=CH—CH₂—.

12) Док присуство појединих вишеструких веза између угљеникових атома даје органским молекулима склоност ка реакцијама адиције, дотле нагомилана веза тих веза каткад води губитку те склоности. Као типичан пример може да послужи цикличан угљоводоник бензол (C₆H₆), који под обичним условима не показује тенденцију за адицију халогена.

Структура молекула бензола одговара равном равностраном шестоугаонику са параметрима $d(\text{CC}) = 1,39 \text{ \AA}$ и $d(\text{CH}) = 1,08 \text{ \AA}$ (сл. 211). Поред три σ -везе, сваки атом угљеника у бензолу може да гради једну π -везу са суседним атомом угљеника. Бензол се обично структурно приказује у облику равностраног шестоугаоника.

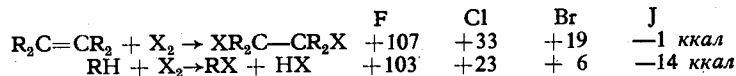


Сл. 211. Схема структуре молекула бензола

Бензол је безбојна, у води скоро нерастворљива течност, (т.топ. 5°, т.кљ. 80°). Ово једињење има изузетни значај за органску хемију, јер се из њега изводи огромни број најразноврснијих једињења, која се употребљавају као боје, експлозивни, фармацевтски препарати итд. Веома велики практични значај има, такође, најближи хомолог бензола — толуол (C₆H₅CH₃), који је под обичним условима безбојна течност (т.топ. —95, т.кљ. 111°).

Технички се бензол и толуол добијају као споредни производи при сувој дестилацији каменог угља. Занимљива метода синтезе бензола јесте полимеризација ацетиленска, према схеми $3\text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_6 + 148 \text{ ккал}$. Реакција тече у присуству активног угља загрејаног на 650°.

13) Како адиција халогена на вишеструку везу, тако и замена алкилног водоника халогенима тече, у зависности од природе халогена, с врло различитом енергичношћу:



Наведени подаци показују да је у случају јода реакција праћена чак и апсорпцијом топлоте.

14) Од најпростијих органских халогеносупституционих производа најпознатији су хлороформ (CHCl₃) и јодоформ (CHI₃). Прво од ових једињења употребљава се при хируршким операцијама као наркотик, друго — као антисептик. Хлороформ је безбојна течност (т.топ. —63°, т.кљ. +61°) са сладуњавим мирисом. Жути кристални јодоформ (т.топ. 119°, т.кљ. 219°) има карактеристичан, неподношљив мирис. Тетрабромметан (CBr₄ · CBr₄) течан под обичним условима, окарактерисан је великом густином (2,97), а примењује се за одвајање дијамантске прашине од песка и т.сл.

У новије време веома велики значај стекла су флуороорганска једињења. На пример, полимеризацијом тетрафлуоретилена (F₂C=CF₂) може да се добије чврста пластична маса („тефлон“), веома постојана према свим могућим хемиским утицајима.

15) Производи замене само једног водоника амонијака алкилом зову се примарни амини (RNH₂). Даљом заменом постају секундарни (R₂NH) и терцијарни (NR₃) амини. Особине секундарних и терцијарних амина у основи су сличне особинама примарних.

Поред киселина, терцијарни амини адирају алкилхалогениде, при чему настају комплексна једињења према схеми: NR₃ + RX = [NR₄]X. Ова једињења, типа соли, разликују се од неорганских соли растворљивошћу у многим органским растварачима. Одговарајуће слободне базе ([NR₄]OH) по својој јачини су блиске NaOH.

Дејством водоникпероксида на (CH₃)₃N (т.топ. —117° и т.кљ. +4°) може да се добије оксид триметиламина, чврста материја (т.топ. 96°), која се раствара у води и при томе даје јако алкалну реакцију. Од двеју могућих формула овог једињења — класичне [(CH₃)₃N=O] и донорно-акцепторске [(CH₃)₃N→O:] — друга боље одговара његовој веома великој поларности (дужина дипола 1,05 Å) и дужини везе N—O (1,36 Å).

16) Најважнији претставник групе амина јесте анилин (C₆H₅NH₂), безбојна течност, специфичног мириса, која на ваздуху постепено тамни (т.топ. —6°, т.кљ. 184°). Базне особине анилина изражене су само врло слабо ($K = 4 \cdot 10^{-10}$).

Откриће Н. Н. Зинина (1842 г.) о могућности добијања анилина из нитробензола положило је основ за развитак велике индустрије органских боја. „Да Зинин није учи- нио ништа више од превођења нитробензола у анилин, и онда би његово име остало запи- сано златним словима у историји хемије“, писао је један од његових савременика.

17) Од других примарних амина треба посебно поменути етилендиамин ($\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$); то је у води лако растворљива безбојна течност (т. топ. 9° , т. кљ. 117°), која је окарактерисана доста јако израженим базним особинама. ($K_1 = 9 \cdot 10^{-8}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$). За етилендиамин је врло карактеристична способност да улази у унутрашњу сферу комплекс- них једињења.

18) Ако се једна група CH у бензолу замени тровалентним атомом азота, онда се до- бија молекула *пиридина* ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). То је безбојна течност, која има карактеристичан оштар мирис (т. топ. -42° , т. кљ. 116°). По својим хемиским особинама пиридин је у многоме сличан бензолу, присуство азота чини да се пиридин у извесном погледу битно разликује од бензола. Тако, на пример, он се меша с водом у свим односима, а у раствору показује врло слабо изражене базне особине ($K = 1 \cdot 10^{-9}$) и има велику склоност да ступа у унутрашњу сферу комплексних једињења. Класична испитивања хемије пиридина допу- нио је А. Е. Чичибабин (1871—1944 г.).

19) Код општег амфотерног карактера *алкохола*, њихова кисела функција изражена је јаке од базне. Ово се види из тога што раствор NH_3 у метилалкохолу проводи електричну струју несразмерно боље него раствор CH_3COOH . Као вредност јонског производа ($[\text{RO}^-][\text{H}^+]$), који одговара киселинској дисоцијацији, добијен је за CH_3OH број $1 \cdot 10^{-17}$, за $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - 1 \cdot 10^{-19}$.

20) Мада је већина соли у алкохолима практично нерастворна ипак се неке раство- рају у њима, чак и боље но у води, као што се то види из ниже наведених података (дато у милимолима на мол растварача, под обичним условима).

	LiCl	LiJ	NH_4Cl	NH_4Br	NH_4NO_3	CaCl_2	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	I_2Cl_2	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
$\text{H}_2\text{O} \dots$	350	225	130	140	430	120	150	30	7	30
CH_3OH	320	820	20	40	70	85	370	3	0,6	1,3
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	265	860	5	15	15	107	175	0,1	0,01	0,05

Ови подаци показују да растворљивост зависи и од катјона и од анијона соли, при чему се она понекад мења сасвим на свој начин. Занимљиво је да је електропроводљивост ра- створа соли у смеси једнаких количина CH_3OH и воде мања но у сваком поједином ра- стварачу.

21) Први члан хомологог реда засићених алкохола јесте *метилалкохол* (CH_3OH). То је безбојна течност, која се с водом меша у свим односима (т. топ. -98° , т. кљ. $+65^\circ$). На организм човека метилалкохол утиче као јак отров.

У практичном погледу најважнији је *етилалкохол* ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), познат као вински шпиритус у Европи од XI века. Добија се обично врењем различитих природних произ- вода који садрже у своје саставу скроб или шећер. С водом се етилалкохол (т. топ. -117° , т. кљ. 78°) меша у свима односима.

Етилалкохол се производи у великим количинама, од којих се највећи део употре- бљава у разним гранама индустрије. Тако, на пример, етилалкохол је полазни материјал за добијање синтетичког каучука.

22) Важан претставник групе алкохола је *глицерин* [$\text{C}_3\text{H}_8(\text{OH})_3$], у чијем се моле- кулу налазе три хидроксилне групе. Глицерин је безбојна вискозна течност, која се мрзне тек на око 0° (т. топ. 20° , т. кљ. 290° с делимичним разлагањем) и меша се с водом у свим односима. Служи, напр. као сировина за добијање експлозивних материја (нитроглицерина, динамита). Дитиодериват глицерина $\text{CH}_2\text{SH} \cdot \text{CHSH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ („антигузит“) примењује се за лечење коже нападнуте једињењима арсена и живе.

23) Значајну примену има фенол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$); то је безбојна, (али која се постепено на ваздуху обоји црвено) у води лако растворљива кристална маса (т. топ. 43° , т. кљ. 182°) карактеристичног мириса. Супротно већини других алкохола, фенол у раствору има јасно изражен кисели карактер ($K = 1 \cdot 10^{-10}$). С тим у вези стоји, његово име, које се понекад употребљава — „карболна киселина“.

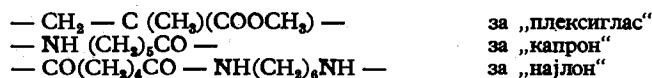
24) Најзанимљивија реакција стара је дејство између њих и алкилхалогенида (или водоникхалогенида), које води стварању комплексних оксонијумових једињења по схеми: $\text{ROR} + \text{RX} = [\text{OR}_2]\text{X}$. Кисеоник игра овде улогу потпуно аналогну улози азота при сличној реакцији халогенида алкила с терцијарним амином: $\text{NR}_3 + \text{RX} = [\text{NR}_4]\text{X}$. Различити су само координациони бројеви оба градитеља комплекса: четири за азот и три за кисеоник. Добијена комплексна једињења можемо сматрати као производе замене водо- ника у јонима амонијума $[\text{NH}_4]^+$ и оксонијума $[\text{OH}_2]^+$ алкилом. Слично самим полазним јонима, постојаност амонијумових једињења много је већа него оксонијумових.

25) Најчешће се у пракси срећемо с *етилетаром* ($C_2H_5OC_2H_5$), који је познат још од 1552 год., а обично се добија дејством етилаткокола на сумпорну киселину (као дехидратационо средство) на повишеној температури. У вези с овим начином добијања, етилтар се понекипут неправилно зове „сумпорним“. Етилтар (тачније — дистилтар) је безбојна, испарљива течност (т.топ. -116° , т.кљ. $+35^\circ$). Његове паре се лако пале на ваздуху, а при удисању изазивају опијање (наркозу). У води је етилтар приметно растворљив (V § 2 доп. 12).

26) Веома занимљив циклични етар је *диоксан* $[O(CH_2)_2(CH_2)_6O]$. То је безбојна течност (т.топ. 12° , т.кљ. 102°) која се меша са водом у свим односима и има веома ниску диелектричну константу ($\epsilon = 2$). Ово омогућује да се направе смеше окарактерисане било којом вредношћу диелектричне константе у границама од 2—80, што је од великог значаја за нека научна испитивања.

27) Најчешће се среће у пракси први члан хомологног реда алдехида — *формалдехид* ($HCHO$). То је безбојан гас (т.топ. -92° , т.кљ. -21°) врло оштрог карактеристичног мириса. Његов 40%-ни раствор под именом *формалина* примењује се за дезинфекцију.

Још у много већим количинама употребљава се формалдехид за израду различитих *пластичних маса*, које сваке године освајају све новије и новије области примене. По структури, пластичне масе су обично производ међусобног повезивања веома великог броја једнообразних структурних елемената, напр.



Светска производња различитих пластичних маса износила је 1945 г. око 1 мил. \bar{m} и брзо се повећава.

28) Нарочити значај за хемију имају тзв. *јоно-измењивачке смоле*, које су окарактерисане јако израженом способношћу апсорпције катјона (на пример пластичне масе на бази формалдехида и фенола) или анјона (пласт. масе на бази формалдехида и карбамида). Употреба оваквих пластичних маса омогућује у многим случајевима селективно издвајање неког елемента из раствора.

29) Најважнији претставник групе кетона је *ацетон* (CH_3COCH_3), који се у великој мери искоришћује као растварач многих материја. Ацетон је безбојна течност карактеристичног мириса (т.топ. -94° , т.кљ. $+57^\circ$). С водом се ацетон меша у свим односима. Диелектрична константа ацетона је прилично велика ($\epsilon = 22$). Добро раствара неке соли (NaJ , $Ca(NO_3)_2$, $FeCl_3$ итд.), и ти раствори, по правилу, имају високу електропроводљивост.

30) Први члан хомологног реда *киселине* је *мравља киселина* ($HCOOH$). То је безбојна течност која се меша са водом (т.топ. $+8^\circ$, т.кљ. $+101^\circ$), врло оштрог мириса. Њене паре подлежу димеризацији према схеми $2HCOOH \rightleftharpoons (HCOOH)_2 + 15 \text{ ккал}$ на рачун стварања водоничних веза (између водоника хидроксилних група и кисеоника карбонилних група). Присуство веза $C-H$ и $C=O$ у молекулу мравље киселине ($K = 2 \cdot 10^{-4}$) на једном истом угљениковом атому чини да је ова (слично алдехидима) јако редукционо средство. Соли мравље киселине (назване *формијатима*) по правилу су лако растворљиве. Разблажени (1—1,5%) водени раствор $HCOOH$, употребљава се за трљање при лечењу реуматизма.

Од деривата мравље киселине занимљив је *формамид* ($HCONH_2$), безбојна течност (т.топ. 3° , т.кљ. 212°). Има веома високу диелектричну константу ($\epsilon = 110$) и добар је јонизујући растварач за низ соли.

31) У пракси се најчешће среће други члан хомологног реда — *сирћетна киселина* (CH_3COOH). То је безбојна течност карактеристичног мириса (т.топ. 17° , т.кљ. 118°). У стању паре делимично је димеризована (слично $HCOOH$), а у течном — веома мало је дисоцијована: $[CH_3COO^-][H^+] = 3 \cdot 10^{-13}$. Безводна CH_3COOH је лош акцептор протона. Због тога се у њој растворене неорганске киселине понашају као слаби електролити, чија се дисоцијација брзо смањује у низу $HClO_4$ ($K = 2 \cdot 10^{-9}$) — HBr ($K = 4 \cdot 10^{-7}$) — H_2SO_4 ($K_1 = 6 \cdot 10^{-9}$) — HCl ($K = 1 \cdot 10^{-9}$) — HNO_3 ($K = 4 \cdot 10^{-10}$). С водом се сирћетна киселина меша у свим односима, при чему се понаша у раствору као слаба киселина ($K = 2 \cdot 10^{-5}$). Већина њених соли (названих *ацетати*) добро се раствара.

Сирћетна киселина је била позната у Европи још у IX веку и много се примењује у индустрији. Под именом „сирћетна есенција“, 80%-ни раствор CH_3COOH служи за справљање *сирћета*, т.ј. разблаженог (5—7%) раствора CH_3COOH , који се примењује као зачин.

32) Најпростији претставник *двобазних органских киселина* је *оксална* ($HOOC-COOH$), чији се молекул састоји из две карбоксилне групе. Оксална киселина је бела кристална материја (т.топ. 189°), доста добро растворљива у води (8 делова на 100 под обичним условима). Она је једна од малог броја средње јаких органских киселина

($K_1 = 7 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 6 \cdot 10^{-5}$). Већина њених соли (званих оксалати) тешко је растворна у води. Од једињења обичних катјона лако су растворљиве само соли Na^+ , K^+ и NH_4^+ . Дејством јаких оксидационих средстава (KMnO_4 итд.) оксална киселина се доста лако оксидише до CO_2 и H_2O .

33) По свом хемиском саставу *масли* су естри глицерина и разних органских киселина, углавном палмитинске ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$), стеаринске ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$) и олеинске ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$). Прве две киселине припадају засићеном реду, а последња садржи у молекулу једну двојну везу. Њихове релативне количине одређују физичке особине масних материја: чврсте масти (на пример, овче сало) садрже више естра стеаринске и палмитинске, док течне (на пример, сунцокретово уље) више садрже олеинске киселине. У крављем маслу има, осим тога, знатне количине глицеринског естра *бутерне* киселине ($\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$).

34) Најважнији претставник естара неорганских киселина јесте глицерински естар азотне киселине — тзв. *нитроглицерин* ($\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$). То је тешка зетјињава течност (т. топ. 13°), која се одликује својом изванредном експлозивношћу. Инфузориска земља наопљена нитроглицерином зове се динамит и употребљава као бризантни експлозив. У смешама с пироксилином и неким другим додацима, нитроглицерин даје пиктијасту масу која служи за фабрикацију бездимних барута.

35) Већина других експлозивних материја припада групи органских *нитроједињења*, која се одликују присуством нитрогрупе ($-\text{NO}_2$) у молекулу, везаних за угљеникове атоме преко везе $\text{C}-\text{N}$. Као пример једињења овог типа може да послужи *нитробензол* ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$). То је у води скоро нерастворљива жућкаста течност (т. топ. 6° , т. кљ. 211°) карактеристичног мириса на горки бадем.

Присуство једне нитрогрупе у молекулу нитробензола не даје овоме још експлозивни карактер. Даље нагомилвање оваких група води појави експлозивности: деривати бензола или толуола са три или четири нитрогрупе у молекулу јесу јако експлозивне материје бризантног дејства (технички називи — мелинит, тротил, тетрил итд.).

Најпростије органско нитроједињење јесте *нитрометан* — CH_3NO_2 (т. топ. -17° , т. кљ. 101°). Везивање нитрогрупе за атом C толико појачава поларизацију везе $\text{C}-\text{H}$ да нитрометан у воденом раствору показује киселу реакцију на лакмус. Даље нитровање доводи до пораста киселинских особина и $\text{HC}(\text{NO}_2)_3$ (т. топ. 15°) је јака киселина, за коју је познат низ соли.

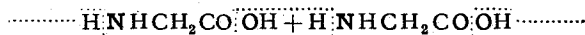
36) Обичан *сапун* састоји се углавном из смеше натријумових соли стеаринске и палмитинске киселине. При изради течног сапуна (тзв. „зеленог сапуна“) полази се од различитих вегетабилних масти и KOH , и зато у њему превлађује калијумолеат. Осим ових соли, у састав улази обично низ различитих примеса, на пример, бојене и миришљаве материје. Важан споредан производ у индустрији сапуна је глицерин.

Поруке дејство сапуна је последица његове делимичне хидролизе на слободну алкалију и масне киселине. Алкалија сапонификује масне састојке зноја, задржану прљавштину на рукама, рубљу итд., а колоидне честице слободне масне киселине апсорбују ову прљавштину. Занимљиво је да се у Кини сапун правио и употребљавао још 1200 год. пре наше ере. Годишња производња сапуна у СССР-а износи око 1 мил. *т*.

37) Најпростија аминокиселина је *аминосирћејина* (тзв. гликокол или глицин) — $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. То је безбојна кристална материја која се топи на 233° с распадањем и веома је лако растворљива у води. Киселинске особине гликокола изражене су само врло слабо ($K = 2 \cdot 10^{-11}$). Његове базе особине испољавају се при реакцији са водом: $\text{OH}^- + \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{HNNH}_2\text{COOH}$. Ове особине су још слабије изражене него киселе ($K = 3 \cdot 10^{-12}$).

Поред обичне електролитичке дисоцијације, у растворима гликокола постоји равнотежа између два облика — неутралног молекула и тзв. *биполарног јона*: $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \rightleftharpoons \text{HNNH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$. Реакције овога са киселинама и базама теку по схемама $\text{HNNH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HNNH}_2\text{COOH}$ и $\text{OH}^- + \text{HNNH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HNNH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$, т.ј. као крајњи производи добијају се они, који се добију ако се пође од неутралних молекула. Изоелектрична тачка гликокола лежи при $\text{pH} = 6.2$. Од простих деривата најзанимљивија је плава со бабра, која лепо кристалише.

38) Спајањем низа молекула гликокола једног с другим са издвајањем воде по схеми:



може да послужи као пример процеса који лежи у основи стварања честица беланчевина. Поред аминокиселина с отвореним низом, у састав беланчевина улазе и цикличне групе атома које садрже азот.

39) Биљни, а нарочито животињски организми, узевши у целини, садрже много више разних хемиских елемената него засебно узете беланчевине. Као пример наво-

димо просечни хемиски састав човека, при чему су елементи скупљени у групе по реду смањена њихових тежинских процентних количина:

I	више од 10	O (65,04), C (18,25), H(10,05)
II	" "	N (2,65), Ca (1,4)
III	" "	P(0,8), K(0,27), Na(0,26), Cl(0,25), S(0,21)
IV	" "	Mg, Fe
V	" "	Zn, Si
VI	" "	Al, Br, Cu, F, J, Mn
VII	" "	As, B, Pb, Ti

Занимљиво је да се поједини елементи, чији процентни садржај није велики, концентришу претежно у појединим деловима организма. Тако, релативно много Cu садржи јетра, Mn — срце, Sn — језик, Zn — зуби, As — нокти итд.

40) Да изомерија мора да постоји установио је М. В. Ломоносов. У свом делу „Елементи математичке хемије“ (1741 год.) он је написао: „Корпускуле су једнородне ако се састоје из подједнаког броја једних истих елемената сједињених на исти начин: корпускуле су разнородне, када су њихови елементи различити и сједињени на различите начине или у различитом броју; од тога зависи бескрајна разноврсност тела“. Под „елементом“ М. В. Ломоносов је подразумевао атом, под „корпускулом“ — молекул.

Појаву изомерије први је открио Либиг, показавши 1823 г. да је емпирска формула фулмината сребра (AgONC), коју је он проучавао, потпуно идентична с емпириском формулом среброцијаната (AgNCO), које је једињење раније добио Велер, док су особине обе материје врло различите. Ови резултати су првобитно изгледали већини хемичара немогући, али су ускоро запажени и други аналогни случајеви, који су учинили да се призна могућност таквих разлика у једнакости.

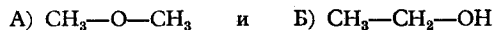
41) Мада под обичним условима изомери не прелазе један у други, ипак је њихова релативна постојаност различита. Тако је топлотни ефекат сагоревања нормалног бутана за 2 *ккал/мол* већи него код изобутана. Према томе овај је постојаније једињење. Уопште изомери засићених угљоводоника су утолико постојанији, уколико је јаче разгранат низ.

Помоћу погодног катализатора понекад се може извршити превођење једног изомера у други, до неког равнотежног стања, чији положај зависи од температуре. Тако је у присуству AlCl_3 равнотежа *n*-бутан — изобутан окарактерисана следећим подацима:

Температура (°C) ...	70	110	130	150	180
Однос: изобутан/ <i>n</i> -бутан	2,76	2,62	2,04	1,73	1,41

42) Због тога што честице беланчевина имају веома велику молекулску тежину, број њихових могућих изомера мора бити веома велики. Израчунато је, на пример, да се за молекуле који садрже 20 различитих аминокиселина број могућих изомера изражава великом цифром са 27 нула, т.ј. претставља величину астрономског реда. У светлости сличних бројева занимљива је хипотеза, која индивидуалност сваког живог организма доводи у везу с различитим структурама беланчевина које су карактеристичне за њега.

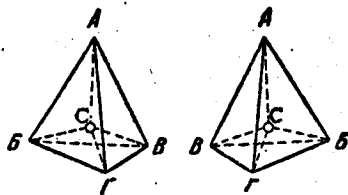
43) Док се до емпиријске формуле какве било материје долази просто на основу хемиске анализе и одређивања молекулске тежине (што у већини случајева не претставља тешкоћу), дотле је за постављање структурне формуле често потребан дуг и мучан рад. При томе се ослањамо на начине добијања датог једињења, на његове хемиске и физичке особине итд. Као један од најпростијих случајева разгледаћемо ток расуђивања при изучавању изомерних модификација материје састава $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Теорија о структури предвиђа два изомера, са следећим структурним формулама:



Две материје састава $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ познате су и у стварности. Једна кључа на -24° , друга на $+78^\circ$. Једна не реагује с металним натријумом док друга под његовим дејством ослобађа водоник и то само један атом за сваки молекул $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Ова последња околност омогућава да се проблем реши: Очигледно је да водоник ослобођен натријумом мора бити везан у молекулу некако друкчије него остали. Пошто такав водоник постоји само у структури Б, та структура мора одговарати изомеру састава $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ који реагује с Na , а који се зове етилаткохол. Другом изомеру (диметилетру), на који Na не делује, треба приписати структуру А.

44) Не узимајући у обзир поједине врсте изомерије, (које се детаљно проучавају у органској хемији) треба указати на то, да изомерија може бити проузрокована не само променом распореда веза већ и различитим просторним распоредом појединих атома или радикала у молекулу. Један од случајева такве врсте изомерије, коју називамо *стере-*

оизомеријом, дат је схематски на сл. 212. Ако претпоставимо да су око атома С распоређена четири различита супституента (атома или радикала), то оба, на сл. 212 показана тетраедра, стоје један према другом као предмет и лик у огледалу (као, например, десна и лева рука) и никаквим обраћањем се не могу покlopити један с другим. Обе структуре морају, према томе, одговарати двама различитим материјама, које се стварно могу и добити. СтереоиЗОмерију је открио Пастер 1848 г.



Сл. 212. Схема стереоиЗОмерије

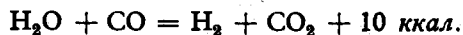
ња. Као што је мировање специјалан случај кретања тако је и изомерија специјалан (мада за сада и боље проучен) случај таутомерије.

46) Још релативно доскора једини извор полазних материја за добијање органских једињења били су природни производи (у облику животињских или биљних организама и њихових остатака), тј. материје које су већ саме по себи више или мање сложеног састава и структуре. Напротив, данас узимају све више маха каталитичке методе синтезе органских једињења, полазећи од најпростијих једињења угљеника, углавном од CO и CO₂. На пример, реакцијом између њих и водоника могу се добити (и већ технички добијају) такве практично важне материје као што су метилалкохол, формалдехид, мравља киселина итд. Колико се јако при том испољава природа катализатора на карактер материја које постају — показује следећа таблица, у којој су као пример дати подаци за полазну гасну смешу CO с водоником.

Катализатор	Температура °C	Главни крајњи производ
Ni	300	CH ₄
Co (+ ZnO итд.)	250°	смеша гасовитих, течних и чврстих угљоводоника
ZnO	350	CH ₃ OH
Fe (+ K ₂ CO ₃ итд.)	400	смеша виших алкохола, алдехида итд.
Cu	300	HCHO

47) Упоредо са чисто хемиским методама добијања органских једињења све се више примењују биохемске методе, засноване на техничким искоришћавању делатности различитих микроорганизама. У појединим случајевима ови се показују знатно активнији, него хемиски реактиви. На пример, познате су бактерије које се могу хранити угљоводонцима, тј. могу разарати материје (петролеум, парафин и тсл.) на које не делују ни киселине ни базе, ни обична оксидациона средства. С друге стране, дејство самих микроорганизама у већини случајева толико је специфично, да смо често, користећи се њима, у стању много прецизније да регулишемо и тачније управимо процес у жељеном правцу, него помоћу обичних катализатора.

§ 3. Кружење угљеника. — Историја угљеника у прошлости наше планете још није потпуно јасна. Највероватније је да је један део овог елемента при стварању земљине коре ушао у састав њених дубинских слојева у облику минерала типа карбида, а други је задржала атмосфера у виду CO. Постепено снижавање температуре, које је затим настало, било је праћено дејством CO на водену пару (чији је притисак достигао до 150 атм) по реакцији:



Због тога, у времену појаве течне воде на земљи се угљеник атмосфере морао налазити у виду угљендиоксида.

Голе површине охлађене земљине коре нису пружале погодне услове за постанак органског живота. Није било таквих услова ни у водама океана, које су у почетку биле скоро потпуно лишене минералних соли. Било је потребно много милиона година заједничке делатности различитих природних

фактора, (сунчевих зракова, кише, ветра итд.) да би се као резултат разлагања (распадања) стена површина земље покрила слојем родне земље, а воде океана обогатило минералним солима. Видну улогу у овом процесу разарања стена играо је угљендиоксид, преводећи метале примарних минерала у неутралне, а затим у киселе карбонате, које је вода испирала и постепено нагомилавала у океане. До ове етапе земљине историје хемиско дејство CO_2 ишло је према томе искључиво по линији неорганских реакција распадања примарних минерала земљине коре.

Органски живот поникао је на земљи, изгледа, пре више од две милијарде година¹). Данас ми још не знамо оне услове под којима се остварио у природи скоковити прелаз неорганизоване материје у виши облик њеног развоја — у најпростију живу материју. Несумњиво је, међутим, да је овоме претходио дуг „припремни“ период. Услови под којима су се, одиграле ове промене врло су се много разликовали од савремених. На пример, температура земљине површине била је у та времена много виша, а атмосфера, ако је и садржавала слободан кисеоник, садржавала га је само у незнатним количинама и углавном се састојала од азота, угљендиоксида и водене паре.

Веома је вероватно да су као полазни материјал за изградњу живе материје служиле огромне масе угљоводоника, које су се стварале дејством воде на карбиде метала. Овакво узајамно дејство могло је да се деси при пуцању тврде земљине коре у процесу геолошког преформирања. Једновремено с угљоводоницима, а услед дејства воде на нитриде, могао је такође да постане амонијак, чији је азот (упоредо са азотом нитрата) служио затим за стварање молекула беланчевина.

„Живот — то је могућност постојања беланчевина, чија је битна особина *шрајна измена материје са спољном природом која их окружује*“ (Енгелс). Колевка живота био је, изгледа, океан. У њему су се првобитно формирали они најпростији чворићи живе материје, чији је даљи развој довео до стварања целокупног разноликог органског света.

Још пре 800—900 милиона година у океану су већ постојали претставници биљних (алге) и животињских (молуске, ракови итд.) организама. Тек доцније (око 500 милиона година) живот је делимично прешао и на суву земљу, где је топла, влажна, угљендиоксидом богата и кисеоником сиромашна атмосфера била нарочито повољна за развитак биљних облика. Због тога, пре 300—400 милиона година, када претставника животињског света још такоређи није ни било на сувој земљи, земља је већ била покривена богатом вегетацијом.

Јако развиће биљног покрова на земљи довело је до промене хемиског састава атмосфере. Одузимајући јој стално угљендиоксид, неопходан за стварање ткива, биљке су обратном враћале кисеоник. Пошто су се осим тога знатне количине угљендиоксида трошиле на разлагање стена, то се његова количина у атмосфери постепено смањивала. У вези с тим, развијање вегетације на земљи, које је достигло свој максимум пре око 200 милиона година, почело је затим, изгледа, да се донекле смањује.¹⁻²

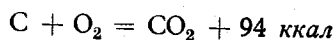
Имајући у виду да остаци биљних организама после изумирања подлежу распадању, при чему се њихов угљеник враћа атмосфери као CO_2 , може се помислити да ће се у крајој линији морати успоставити одређен равнотежни однос између биљног покривача и атмосфере. Али, овоме су сметала моћна померања земљине коре, која су често испод слојева стена затрпавала огромне

¹ У овом параграфу наведени геолошки подаци не могу се сматрати као да нису спорни и не претендују на неку велику тачност, пошто различите методе за њихово одређивање често доводе до противречних резултата. Али ипак можемо претпоставити да углавном оне више или мање правилно карактеришу поједине етапе развоја живота.

биљне масиве. Излажући се у току милиона година распадању под притиском и без приступа кисеоника, ови биљни остаци прелазили су у једињења све богатија угљеником, стварајући на крају различите угљеве, скупочено наслеђе које је до нас стигло од минулих геолошких епоха. Угљеник, који се у њему налази, више се није враћао атмосфери и на тај начин је испао из кружног процеса.³⁻⁹

Постепено обогаћивање атмосфере кисеоником створило је неопходне услове за развиће живота ж и в о т и њ а на површини земље. Пре једно 250 милиона година из животињских облика океана развили су се први претци савремених амфибија и гмизаваца. У епоси у којој су они достигли свој врхунац господарења, приближно пре 150 милиона година, развили су се први претци савремених птица, а нешто доцније — сисара. Даља еволуција животињских облика земљине површине ишла је постепено у правцу изумирања амфибија и гмизаваца и њихове замене јаче организованим птицама и сисарима. У броју ових последњих, пре око милион година развио се наш удаљени предак — мајмун-човек.

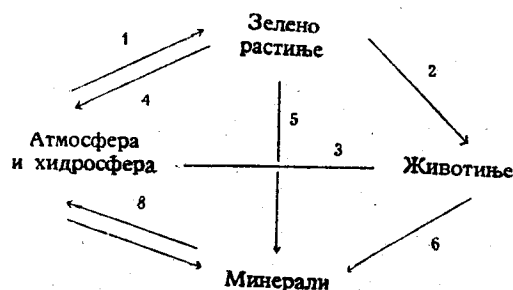
Основна хемиска реакција, која животињским организмима даје за живот неопходну енергију, састоји се у процесу д и с а њ а и тече по простој сумарној схеми:



Као резултат ове реакције, животна делатност организма стално одузима атмосфери кисеоник и враћа јој угљендиоксид, што чини противтежу обратном природном процесу асимилације CO_2 и издвајања кисеоника при рашћењу биљака.¹⁰⁻¹²

Слично биљним и животињским организмима минулих епоха оставили су нам такође драгоцене наследство — н а ф т у. Мада хемизам постанка нафте досада није потпуно објашњен, ипак је скоро несумњиво да су као основни материјал послужили остаци организама плитких морских басена. Бујно развиће вегетације (углавном најпростијих алга), аналогно флори савремених језера, довело је такође до бујног развитка животињских организама у њима. Имајући у виду огромне брзине размножавања најпростијих организама под повољним условима, не треба се чудити што су се на дну водених басена минулих епоха могле нагомилати стотине хиљада тона њихових остатака. Лагано распадајући се, без приступа ваздуха, у устајалим доњим слојевима воде, ови остаци су се уједно постепено покривали глином и песком. У току милиона година они су се претварали у нафту, при чему је њихов угљеник испадао из кружног процеса.¹³⁻¹⁹

Процеси стварања угља (нарочито тресета) и нафте, без сумње, врше се на појединим местима земљине лопте и сада, мада, разуме се, већ у далеко мањем обиму него у минулим епохама. Процеси, дакле, продужују да играју неку улогу и у данашњем кружењу угљеника, при чијем се разматрању можемо згодно користити овом схемом:



Из угљендиоксида атмосфере, биљке асимилирају годишње око 17 млрд. *iii*. угљеника (1). Знатни део прираштаја вегетабилне масе троше као храну животиње — травоеди (2). Организми ових служе са своје стране као храна месождерима. Човек се храни како животињским тако и биљним производима.²⁰

Дисање животиња и биљака и распадање њихових остатака (3,4) стално враћа атмосфери (и водама океана) огромне масе угљеника у виду угљендиоксида. Када не би било споредних процеса, онда би целокупна, на тај начин враћена количина CO_2 морала бити приближно једнака оној коју за то исто време биљке асимилирају. Уствари, увек се дешава неко издвајање угљеника из кружења на рачун делимичне минерализације биљних (5) и животињских остатака (6), при чему постају тресет, угаљ, нафта и слично. Према томе кружење угљеника није потпуно реверсиван процес и већ се у његовом органском делу примећује главна линија слободног развоја историје овог елемента, постепени прелаз његов из атмосфере у минерале земљине површине.

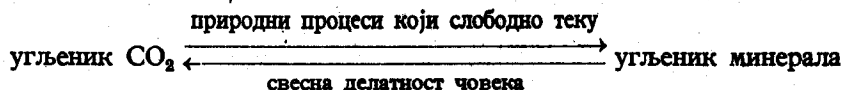
У истом правцу, али још много интензивније, теку и неорганске реакције између угљендиоксида атмосфере и различитих стена (7). Услед распадања ових, неки метали, који су се ту налазили везани, под дејством CO_2 прелазе у неутралне и киселе карбонате, које вода затим испира и преноси рекама у океане, где се делимично и таложе. Целокупна количина угљендиоксида која се годишње везује приликом распадања стена, према пирближним рачунима, износи око 1—2 млрд. *iii* угљеника.

Ову огромну потрошњу CO_2 ни издалека не могу компензовати различити природни процеси, који се слободно обављају (8) и који воде ка обратном превођењу угљеника из минерала у атмосферу (ерупција вулкана, гасни извори, дејство HNO_3 , који се ствара за време непогода, на кречњаке итд.). На тај начин, и у свом неорганском делу, кружење угљеника је процес који је усмерен ка постепеном смањивању CO_2 у атмосфери²¹⁻²²

Развитак свесне делатности човека утицао је на све правце процеса који теку при слободном кружењу угљеника. Сеча шума и делимична њихова замена пољима културног биља и низ сличних промена, унесених у природу, нису могли остати без утицаја на однос процеса асимилације CO_2 из ваздуха од стране биљака (1) и искоришћавање биљних организама од стране животиња (2). Индустриско искоришћавање биљних и животињских остатака, а такође њихова потрошња као горива (дрво, донекле масти и уља) убрзало је уопште повраћај CO_2 у атмосферу (3 и нарочито 4). Посредна делатност човека додирнула је и процесе минерализације биљних (5) и животињских (6) остатака, ослабивши их донекле. Индустриска прерада корисних копова, при којој се ствара много минералне прашине и оголићују свежи слојеви стена, створила је повољне услове за њихово распадање (7).

Сви побројани процеси свесног дејства човека донекле су компензовани један другим и нису утицали приметно на општи биланс кружног процеса угљеника. Напротив, изванредно јако утиче на њ све већа потрошња минералног горива. На рачун сагоревања само каменог угља, атмосфери се годишње враћа у виду CO_2 више од 1 млрд. тона угљеника. Узимајући у обзир потрошњу и других врсти горива (тресета, нафте итд.), а такође низ индустриских процеса (на пример, печење кречњака) који воде издвајању CO_2 , можемо претпоставити да човечанство сада годишње уводи у кружни процес не мање од 1,5 млрд. *iii* угљеника, који је досада био везан у минералима (8).

На тај начин утицај човека на циклус претварања угљеника, по свом правцу директно је супротан збирним резултатима његовог слободног развоја. У облику схеме ово може бити представљено на следећи начин:



Најјачи природни процес који удаљује угљеник из кружења јесте вежбање CO_2 при распадању стена. Као што је већ показано, овај процес годишње извлачи из атмосфере 1—2 млрд. *м* угљеника. Али приближно исто толико овог елемента враћа јој свесна делатност човека. Зато можемо претпоставити да целокупна количина CO_2 у атмосфери у нашој епоси остаје приближно константна.

Допуне

1) Јако ендотермни процес асимилације угљене киселине (угљендиоксида) од стране биљака уз стварање угљених хидрата може збирно да се изрази општом схемом $x\text{CO}_2 + y\text{H}_2\text{O} = \text{Cx}(\text{H}_2\text{O})_y + x\text{O}_2$ и остварује се на рачун енергије сунчевих зракова (26.500 милијарди *ккал/сек*) (за целокупну земљину површину). Класичним испитивањима К. А. Тимирјазева (1843—1920), утврђено је да овај процес фотосинтезе тече под дејством сложене органске материје — х л о р о ф и л а, који се налази у зеленим деловима биља. Под најпогоднијим условима коефицијенат искоришћења сунчеве енергије од стране биљака достиже до 25%. Практично (услед узajамног засенчења итд.) овај се снижава приближно до 4%. Годишњи прираст целокупне биљне масе земљине површине процењује се на 35 милијарди тона суве материје.

2) У давна времена, када атмосфера још није садржавала кисеоника и када још није постојао слој озона, који би штитио земљу од „јаког“ сунчевог зрачења (II, § 4 доп. 1), фотохемијска синтеза органских једињења, слично мало пре изложеном, могла је да тече знатно енергичније. Тим самим, могуће је да се питање ползног материјала за стварање живе материје третира на бази не угљоводоника већ угљених хидрата.

3) Главни саставни делови дрвине (не само дрвећа него и траве, маховине и т.сл.) јесу ц е л у л о з а $[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x]$ и л и г н и н — органска материја још непознате структуре, богатија угљеником него целулоза. При распадању изумрлих биљних организама без приступа ваздуха (на дну бара, под слојевима стена) из њих се издвајају испарљиви производи распадања, док се остатак постепено обогаћује угљеником. Ово се на одговарајући начин испољава у хемиском саставу и калоричној моћи продуката распадања, који се у зависности од особина зову тресет, мрки угаљ, камени угаљ или антрацит. Овде се даје таблица у којој је изнет упоредни преглед хемиског састава и калоричне моћи органске масе дрвине и њених различитих производа распадања.

Производ	Садржина воде у производу осушеном на ваздуху (%)	Органска маса				
		Елементарни састав (%)			Испарљиве материје (%)	Топлотна моћ (ккал/кг)
		С	Н	О + Н + S		
Дрво	60	50	6	44	85	4500
Тресет	50	57	6	37	67	5400
Мрки угаљ	25	72	5	23	53	6700
Камени угаљ:						
пламени	5	80	5	15	35	8100
гасни	3	83	5	12	30	8400
масни	2	87	5	8	23	8700
посни	1	91	4	5	10	8650
Антрацит	0,5	96	2	2	5	8400

Тресет је релативно још млад производ и сачувао је структуру оних биљних влакана (најчешће — маховине) из којих је постао. Мада се старост мрког угља рачуна већ на мили-

оне година, на њему се такође лако примећује структура првобитног дрвета. На старијим каменним угљенима могуће је распознати ту структуру само у изузетним случајевима. Најзад антрацити, који су се образовали од биљака још у древним епохама, јесу — сивоцрне компактне масе, на којима се никакви трагови биљне структуре не могу више да примеће. Прелазни облик до антрацита ка графиту јесте ш у н г и т.

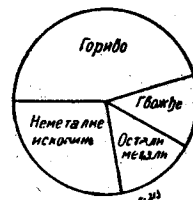
4) Угљеви (и тресет) чине главну врсту индустриског горива. Као што се види из дијаграма на сл. 213, на део горива долази скоро половина целокупне производње корисних копова изражена по вредностима. Са своје стране, од свих врста горива главни део пада на угљеве (углавном на камени угаљ). Целокупна светска залиха (без СССР) чени се на 6000 милијарди тона.

У времену од 1800 до 1900 г. годишња производња каменог угља порасла је од 10 на 760 млн. т. У 1940 години износила је око 1,5 млрд. т.

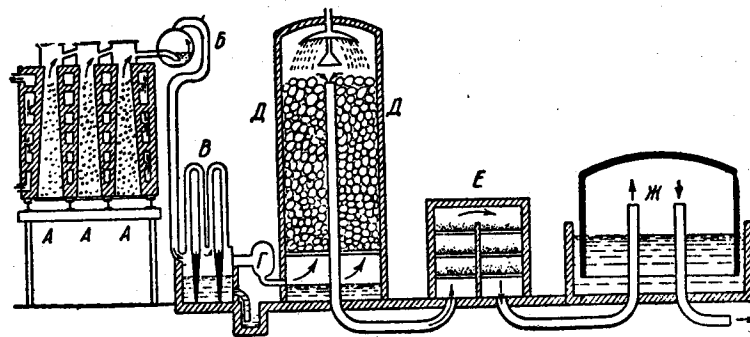
5) Осим непосредне употребе каменог угља као горива, знатне количине троше се за производњу кокса. Овај се добија јаким загревањем каменог угља без приступа ваздуха. Тада се из угља издвајају различити испарљиви производи, а у пећима остаје сивоцрна спечена маса кокса, чији принос износи 60—70% од тежине узетог угља. Услед претходног отстрањена испарљивих материја, кокс сагорева скоро без пламена, што га чини нарочито погодним за добијање метала из руда. Калорична моћ кокса износи око 7000 ккал/кг.

Важни споредни производи коксовања јесу катран каменог угља (који служи као сировина за добијање низа органских материја), амонијак и коксни гас. У састав овог последњег улази (по запремини) приближно 60% H_2 , 25% CH_4 , 2% других угљоводоника, 5% CO , 2% CO_2 , и 5—6% N_2 . Захваљујући великом садржају водоника, коксни гас је добар полазни материјал за техничко добијање водоника. У ту сврху гасна смеша се подвргава јаком хлађењу, при чему сви његови састојци, осим H_2 , прелазе у течност, док водоник остаје гасовит и може се лако одвојити.

6) Коксовању врло сличан процес јесте процес добијања светлећег гаса из каменог угља. Процес се изводи на нижој температури него коксовање, па зато светлећи гас, који се том приликом ствара, садржи више угљоводоника него коксни. У његов састав



Сл. 213. — Однос вредности светске производње корисних копова

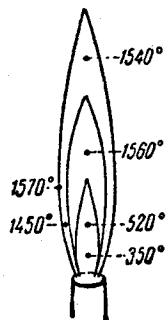


Сл. 214. Схема фабрикации светлећег гаса

обично улази око 50% H_2 , 30% CH_4 , 4% других угљоводоника, 9% CO , 2% CO_2 и 4—5% N_2 . Услед знатне садржине угљенмооксида светлећи гас је веома отрован. При сагоревању гаса поменутог састава ослобађа се 5500 ккал/м³. Споредни производи — катран каменог угља и амонијак — стварају се при фабрикации светлећег гаса у сразмерно великим количинама него при фабрикации кокса. Кокс је такође споредан производ газификације угља.

7) Светлећи гас се много употребљава за загревање различитих апарата у домаћинству (гасни штедњаци и т.д.) и у хемиским лабораторијама. Сваки већи град има обично своју гасару. Схема такве гасаре показана је на сл. 214. Камени угаљ се убацује у реторте А од ватросталног материјала, које се споља загревају до 1300°. Гасови и паре, који се издвајају из угља, иду прво кроз широку гвоздену цев Б („хидраулику“), где се скупљају тешко испарљиви састојци катрана, затим пролазе кроз хладњак В, где се задржавају лако

испарљиви течни дестилати. Од катрана ослобођен гас пребацује се пумпом Г даље у апсорпциони стуб Д („скрубер“), где одозго убризгана вода апсорбује амонијак, затим пролази кроз пречистач Е (где се ослобађа сумпорводоника) и најзад долази у гасометар Ж, одакле се већ упућује потрошачима. Од једне тоне каменог угља добијају се приближно 300 m^3 светлећег гаса, 50 л катрана и 3 кг амонијака.



Сл. 215. Пламен Бунзенове лампе

8) При сагоревању светлећег гаса у обичним лабораториским лампама, добијени „безбојни“ пламен, који не светли, састоји се из три конуса (сл. 215). Унутарњи постаје од струје смеше гаса и ваздуха и у овом конусу се уопште не врши сагоревање. У идућем конусу налази се вишак сагорљивих материја и мањак кисеоника. Зато у њему не бива потпуно сагоревање и пламен ове зоне има „редукционе“ особине. Најзад, у спољашњем конусу се остварује потпуно сагоревање при вишкуну ваздушног кисеоника, захваљујући чему пламен овде функционише као „оксидациони“. Приближна расподела температура појединих тачака пламена показана је на слици 215. Наведени бројеви могу се сматрати само као приближни (јер много зависе од састава гаса).

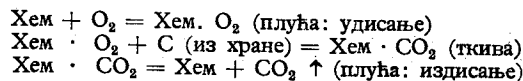
9) Пошто је експлоатација каменог угља чак и с обзиром на механизацију производње врло тежобан процес, велики значај имала је практична реализација идеје подземне газификације угља, коју је први изнео Менделјејев (1888 године), а затим независно од њега и Рамзеј. Њена суштина састоји се у добијању гасовитог горива на рачун непотпуног сагоревања угља под земљом, не извлачећи га на површину.

Прва у свету индустриска станица подземне газификације угља била је пуштена у рад у Горловки 1 децембра 1937 године. Шема усвојене методе рада показана је на слици 216. Као што се из ње види, три паралелна канала у правцу падања угљеног слоја везана су ходником који се пружа у правцу простирања, а у коме се затим и производи гас, на рачун сагоревања угља и његове суве дестилације. Ради експлоатације система, кроз средњи канал дува се ваздух обогатен кисеоником, а кроз два крајња излазак створени гас. Уколико угљал сагорева, утолико се линија пламена помера ка врху. Процес гасификације започет је био на дубини од 130 м , при чему је запаљен масив с резервом угља од 30 хиљада тона. Капацитет станице износио је 15 хиљада m^3 гаса на један час, са калоричном моћи једнаком 1000 ккал/м^3 .

Данас је подземна гасификација угља технолошки освојен процес. Њен нарочито велики значај лежи у могућности коришћења сиромашнијих слојева, који чине скоро три четвртине свих познатих залиха угља на земљи.

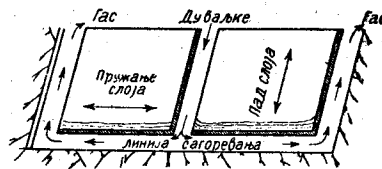
10) Егзотермна реакција оксидације угљеника до CO_2 дешава се у ткивима живог организма, у која угљеник доспева у виду органских материја асимиллованих из хране. За дисање неопходан кисеоник улази у човечији организам кроз плућа, чији танки ($0,004 \text{ мм}$), влажни зидови, огромне целокупне површине (до 90 м^2) допуштају да он продре у систем крвних судова, којима су проткана плућа. Овде кисеоник ствара непостојано хемиско једињење са сложенем органском материјом — хемоглобином — који се налази у црвеним крвним зрнцима и у таквом облику разноси се црвеном артерском крвљу по ткивима тела. У овима се кисеоник откида од хемоглобина и оксидише органске материје хране, при чему добијени угљендиоксид делимично гради непостојано једињење са хемоглобином, а делимично се просто раствара, после чега га, циркулацијом, плава венска крв поново одводи у плућа, где се CO_2 издваја из организма.

Уопште узев, процес дисања може се схематски претставити на овај начин (Хем = Хемоглобин)



На тај начин хемоглобин се понаша у процесу дисања као катализатор. При молекулској тежини од 68000 , његова честица садржи 4 атома Fe , од којих сваки може да веже један молекул O_2 .

11) Ваздух који удишемо садржи приближно 21% кисеоника (по запремини) и $0,03\%$ CO_2 , а онај који издишемо — 16% кисеоника и 4% CO_2 . За 24 часа човек издише око $0,5 \text{ м}^3$



Сл. 216. Шема подземне гасификације угља

угљендиоксида. Да се не би количина овога у ваздуху просторија за становање попела више од 0,1%, неопходно је да се ове проветравају, уводећи на сат око 20 м³ свежег ваздуха по особи и одводећи одговарајућу количину „поквареног“. Обично се таква вентилација остварује природним путем кроз пукотине, поре зидова, а и путем „проветравања“. У друштвеним просторијама, фабричким радионицама итд. употребљава се вештачка вентилација.

12) Вештачка вентилација постаје нарочито неопходна када се у ваздуху фабричких радионица могу нагомилати по човека штетне паре и гасови, например, угљенмоноксид. Овај гас реагује с хемоглобином крви аналогно кисеонику, стварајући при том знатно постојаније једињење (Хем · СО). Захваљујући томе, чак и при малим концентрацијама СО у ваздуху, знатан део хемоглобина везује се с њим и престаје да учествује у преносу кисеоника. Оглед је показао да већ при количини од 0,1% СО по запремини у ваздуху, тј. при односу СО према кисеонику као 1 : 200, хемоглобин везује под једнаке количине оба гаса. На тај начин при удисању угљенмоноксидом затрованог ваздуха смрт од угушавања може наступити без обзира на вишак кисеоника. Услед реверсивности реакције сједињавања хемоглобина, како с кисеоником тако и с угљенмоноксидом, удисање свежег ваздуха (још боље — чистог кисеоника), од стране отрованог, води ка обратном издвајању СО кроз плућа и постепеној замени кисеоника, што се испољава у оздрављењу пострадалог.

13) Као што се види из главног текста, најважнија улога при стварању нафте приписује се остацима најпростијих организама. За карактеристику невероватне брзине њиховог размножавања довољно је дати један пример. Зелена дијатомејска алга, под најпогоднијим условима, у стању је да за месец дана да 2 · 10¹⁹ тона материје, тј. масу једнаку тежини целог површинског слоја земљине коре у дебљини од 16 км. Мада је у ствари брзина размножавања најпростијих организама строго ограничена реалним условима средине (количином растворљивих гасова, елемената хране итд.), она је ипак веома велика.

Данашњи наши океани и мора садрже огромне количине оваквих најпростијих организама, у горњим слојевима воде до дубине од око 200 м (тзв. планктон) и у сасвим доњим слојевима не врло дубоких места (тзв. бентос). Целокупна постојећа маса, како планктона тако и бентоса, цени се на 10¹¹ тона, што претставља ипак само 1% од њиховог годишњег прираштаја. Служећи на крају крајева као главна храна свим вишим морским организмима, планктон и бентос једва да се могу нагомилавати сада у облику својих остатака. Друкчије су биле прилике у минулим епохама, када су услови за развијање најпростијих организама били погоднији и када је потрошача планктона и бентоса било знатно мање.

Није искључена ни могућност да је у појединим случајевима нафта постала од остатака високо организованих животиња (риба итд.), које су масовно угинуле услед разних узрока. Тако, огледима је било непосредно доказано, да, при загревању животињских масти без приступа ваздуха до високих температура и под великим притиском, од ње постају производи веома слични по својим особинама обичној нафти. Постоји такође и гледиште по коме је нафта постала не од животињских, већ од биљних организама плитких делова ранијих мора. Према неким подацима улогу катализатора у процесу стварања нафте могла је да игра глина.

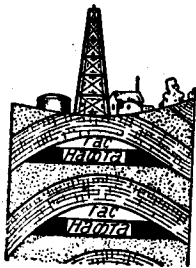
14) Осим наведене „органске“ теорије о пореклу нафте, која је сада скоро опште призната, постоје још две: „космичка“ и „минерална“. Према првој, нафта је постала кондензацијом угљоводоника који су се налазили у првобитној земљиној атмосфери. Ова теорија је врло мало вероватна и данас напуштена. Према „минералној“ теорији, коју су у своје време поставили Менделејев, Моасан и низ других познатих научника, нафта је створена услед дејства воде, која је продрла у унутрашњост земље, на усијане карбиде метана. Ова теорија сама по себи није невероватна, али брижљиво проучавање састава и својстава нафте говори против ње.

15) Обични услови налазишта нафте говоре, у корист „органске“ теорије. Налазишта нафте срећу се у седиментним стенама различите старости. Као што се види из сл. 217, акумулација нафте (црни слојеви) распоређена је испод купола глиновитих слојева или других стена које не пропуштају гас. Изнад нафте обично се налази тзв. „нафтин“ гас, испод ње — слој песка засићен сланом водом.

Сирова нафта је у води нерастворљива, зејтињаста, мрка или црна течност, зеленкастог отсјаја и специфичне тежине 0,75 до 0,95. Према елементарном хемиском саставу, нафта садржи 83—87% угљеника, 11—14% водоника и мале количине азота, кисеоника, сумпора (по неки пут и фосфора). Као што показују већ наведени подаци елементарне анализе, нафта се састоји углавном из смеше различитих угљоводоника. У неким врстама преовлађују чланови хомологног реда метана, у другим — циклични угљоводоници.

Нафта је изврсно гориво: 1 кг даје при сагоревању око 11000 ккал топлоте. Фракционом дестилацијом добија се у рафинеријама нафте низ за технику веома важних про-

извода: петролетар, бензин, лигроин, петролеум за осветљење, различита уља за подмазивање, вазелин, парафин и неки други. Сви ови производи су смеше различитих угљоводоника, од лако испарљивих (у петролетру) до чврстих под обичним условима (у парафину). Нафтин гас састоји се углавном од гасовитих угљоводоника и може се искористити као гориво, а и за добијање различитих производа (водоника, алкохола, формалдехида, и т.д.) каталитичким путем. Вода нафтних налазишта често садржи знатне количине јода и брома, и служи као изврсна сировина за њихово добијање.



Сл. 217. Схема изворишта нафте

рању угља дејством водоника на $450\text{--}500^\circ\text{C}$ под великим притиском (200 атм). Од тоне угља може се на тај начин добити $600\text{--}650\text{ кг}$ разних производа сличних нафти, који по својим својствима не отступају од оних који се добијају од природне нафте.

18) Знатне размере добила је у последње време каталитичка синтеза бензина из воденога гаса. Као полазна сировина при том служи смеша CO и H_2 (са знатним вишком водоника). Процес синтезе изводи се под обичним притиском на температури од око 200° у присуству катализатора (на пловућцу распршени метали групе гвожђа Fe , Co , Ni). Добијена смеша течних угљоводоника по особинама је блиска обичном бензину и искоришћава се као моторно гориво.

19) При оцени квалитета моторног горива велики значај има његов октански број. Он одређује режим рада мотора са датим горивом.

Рад мотора са унутрашњим сагоревањем заснива се на искоришћавању енергије периодичних експлозија смеше пара сагорљиве материје с ваздухом. Ове експлозије дешавају се у цилиндрима мотора где се гасна смеша, после претходне компресије помоћу клипа, пали електричном варницом. Уколико је јака компресија смеше пре експлозије, утолико је већа снага коју развија мотор. Али, практично, компресија се може остварити само до извесне границе, пошто би при даљој компресији настала детонација гасне смеше, тј. експлозија са веома великом брзином распадања. Допуштени степен компресије за дато гориво окарактерисан је његовим октанским бројем. Уколико је он већи утолико јаче може бити компримована гасна смеша пре експлозије и према томе утолико је бољи квалитет датог моторног горива.

При састављању скале за октанске бројеве, број 100 се приписује изооктану с формулом $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (чије паре помешане с ваздухом детонују само при врло високом степену компресије) и број 0 — нормалном хептану, који у облику паре врло лако детонује. Мешањем оба угљоводоника у одређеним односима добијају се течности које одговарају интермедијарним тачкама скале и с којима се експериментално и упоређују моторна горива.

Величина октанског броја течног горива веома зависи од састава и структуре једињења која улазе у његов састав. Савремени авионски мотори троше гориво са октанским бројем 100 и више, док обични бензински ретко прелазе 70. У вези са овим, веома се развија индустријска синтеза појединих високооктанских угљоводоника, који могу да се употребе било као самостално гориво, било као додаток обичним бензину. У вези с тим, ради повећања допуштених степена компресије, бензину често додају мале количине (око $0,3\%$) антидетонатора. Најпознатији од њих је тетраетилолово — $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$.

20) Храна потребна човеку троши се углавном у два правца:

а) на стварање или обнову ткива и регулисање измене материје,

б) на рад који врши организам и на одржавање топлоте тела.

За први правац главни значај имају беланчевине и различите материје, које су окарактерисане малом количином у храни („витамини“, минералне соли и сл.). Функцију „горива“ у организму врше углавном масти и угљени хидрати.

При оцени хранљивих особина било ког производа треба узети у обзир оба поменута фактора и њихов значај за организам. Осим тога, неопходно је имати на уму, да се ниједан од хранљивих производа не асимилује потпуно. Уопште узевши, човек боље вари хранљиве материје животињског порекла него биљног. При приближној оцени топлоте, која се даје

организму, можемо просечно рачунати да сваки грам беланчевине или угљених хидрата даје 4 ккал, сваки грам масти — 9 ккал. Хранљива вредност неких производа исхране са гледишта топлоте, која се развија при њиховом сагоревању у организму, дата је у табlici. Њени бројеви имају, разуме се, карактер просечних вредности.

Производ	Процентни састав					100 гр дају ккал
	Вода	Беланчевине	Масти	Угљени хидрати	Несвар. остатак	
Бели хлеб	33,7	5,5	0,4	56,6	3,8	253
Ражени хлеб	39,7	4,7	0,6	47,9	7,1	220
Говеђина	65,4	19,7	13,8	0,0	1,1	223
Риба (шаран)	79,6	17,9	0,5	0,0	2,0	91
Млеко	87,3	3,2	3,5	4,8	1,2	67
Маслац.....	13,4	0,7	81,2	0,5	4,2	761
Сланина (свињска)	0,7	0,2	95,1	0,0	4,0	885
Сир	34,7	22,3	29,5	5,0	8,5	403
Пиринач	13,7	0,6	0,0	82,6	3,1	333
Пасуљ (боб)	13,5	25,3	1,7	28,3	11,2	318
Кромпир	74,9	1,5	0,1	20,0	3,5	88
Јабука	84,4	0,3	0,0	12,6	2,7	25

Количина енергије коју човечји организам добија на рачун хране веома зависи од климе, врсте рада, тежине тела, пола, старости итд. Сасвим грубо одређена, њена вредност износи 3000 ккал за 24 часова. Са гледишта боље прераде од стране организма, просечни дневни оброк целисходно би требало расподелити на овај начин: 100 гр беланчевина, 60 гр масти и 500 гр угљених хидрата. Масти и угљени хидрати могу се без уштрба делимично замењивати један другим. Напротив, беланчевине се у знатној мери не могу заменити мастима или угљеним хидратима, јер је њихова основна улога битно друкчија.

За правилан рад организма врло је важно унети у њ довољне количине минералних соли и витамина. Прве улазе у састав скоро свих врста производа исхране, а осим тога делимично се уносе као додаток (сољење хране). Витамини су органске материје, које се у разној храни налазе у различитим количинама. При недовољном уношењу витамина у организам поремећује се измена материја и настају различита обољења.

Изузетно хранљиву вредност има млеко. Са гледишта опште калоричне моћи и структуре састава хране 1 литар млека замењује 6 јаја. Млеко је скоро једини производ који једновремено садржи све витамине и минералне соли неопходне организму. Нарочито се повећава хранљива вредност млека при биљној дијети.

Ради обезбеђења доброг варења хране неопходно је да она буде разноврсна, а тако исто и припремљена с различитим зачинама и миришљавим материјама, које изазивају повећано лучење сокова. Битна је чињеница да сваки човечји орган има свој карактеристичан режим исхране. Тако, мозак за нормалан рад захтева претежно шећер, слезина гликоген (животињски скроб) итд. Уопште се може рећи да храна даје максимални користан ефект само у случајевима ако је разноврсна по саставу и укусно спремљена.

21) Постепено смањивање угљеника у атмосфери, које траје већ много милиона година, довело је дотле да атмосфера сада у својим најнижим слојевима садржи просечно само око 0,03% CO_2 по запремини. Пошто угљендиоксид (и водена пара) пропушта на земљу топлотне зраке сунца, а обратно, у великој мери задржава топлотно зрачење земље, то је смањивање количине CO_2 у атмосфери један од узрока промене климе земљине површине. Израчунато је да ће се, кад CO_2 буде потпуно ишчекао из атмосфере, средња температура земље снизити у поређењу са садашњом за 21° . Напротив, кад би се удвојила количина CO_2 , она би се повисила за 4° . Пошто је у минулим геолошким епохама атмосфера задржавала више угљендиоксида (и водене паре), средња температура земље била је знатно виша него данас ($+15^\circ$).

Различно понашање молекула CO_2 који се налази у атмосфери, према топлотном зрачењу сунца и земље, условљено је различитошћу самог зрачења. Просечно, на ниво морске површине до земље допире око 75% од оне количине сунчеве енергије која би се добила при отсуству атмосфере. Од зрачења које допире до земљине површине знатно мањи део се одбија (море, на пример, одбија 10%, копно — од 3 до 25%, а само снег одбија 50—70%), док се највећи део апсорбује. Док главни део енергије коју сунце шаље земљиној површини припада зрацима таласних дужина 0,5—1 μ , дотле је, обратно, зрачење земље окарактерисано таласним дужинама од око 15 μ . Специфична апсорпција управо ових таласа од стране молекула CO_2 зависи од њихове структуре.

Слично атмосферском угљендиоксиду (и воденој пари) дејствује и обично стакло. При томе оно не само да апсорбује топлотно зрачење земље већ и изолује приземни слој атмосфере. Тиме се постиже могућност да се без примене вештачког загревања у стакленим баштама и топлим лејама одржава знатно виша температура него у околном ваздуху. Још боље резултате у том погледу дају, изгледа, провидне плоче од ацетата целулозе. Тражење материје и материјала који би се одликовали врло различитим понашањем према апсорбовању сунчевог и земљиног зрачења, јесте један од важних научно-техничких задатака, јер би то омогућило да се максимално искористи сунчева енергија и да се рационално реши читав низ проблема у привреди (распоред културних биљака по климатским појасима, боље загревање просторија у хладним земљама и хлађење у топлим, итд.).

22) Целокупна количина угљеника земљине коре (све три сфере) износи, изгледа, око $1 \cdot 10^{17}$ тона, при чему је већи његов део расејан свуда у природи, па је због тога тешко

Налазишта угљеника	Количина С (т)
Атмосфера	$2 \cdot 10^{12}$
Океан	$1 \cdot 10^{14}$
Жива материја	$1 \cdot 10^{14}$
Камени угљеви	$2 \cdot 10^{13}$
Кречњаци	$3 \cdot 10^{16}$

чак и приближно одредити поједине облике налажења. Подаци о приближном распореду мањег дела изнети су у табелици (по В. И. Вернадском). Већ из ових сасвим непотпуних бројева види се колико су огромне масе овог елемента у току његове земаљске историје биле изведене из кружења услед стварања камених угљева и кречњака. Стварна количина угљеника извучена из првобитне атмосфере мора бити далеко већа, пошто се велики део његових расутих једињења створило несумњиво на рачун угљендиоксида. На тај начин, атмосфера садржи данас само незнатан део оне резерве CO_2 ,

која је првобитно постојала у њој. Природна попуна ових залиха дешава се само делатношћу вулкана.

§ 4. Силицијум. — Најближа аналогија угљеника — силицијум — по распрострањености у природи трећи је елемент по реду после кисеоника и водоника): на њ долази 16,7% од укупног броја атома земљине коре. Ако се угљеник може сматрати као главни елемент целокупног органског живота, онда силицијум игра сличну улогу у односу на чврсту земљину кору, пошто се главни део њене масе састоји из силикатних стена, које су више или мање сложене смеше једињења силицијума с кисеоником и низом других елемената. Врло често се налази и слободни с и л и ц и ј у м д и о к с и д (SiO_2), углавном у виду обичног песка.^{1,2}

Природни SiO_2 служи као полазни материјал за добијање свих осталих силицијумових једињења. У елементарном стању силицијум се може издвојити редукцијом SiO_2 на високој температури помоћу метала као што су Mg или Al, а и угљеником. Реакција с магнезијумом почиње већ при простом сагоревању смеше танано спрашених материја и тече по схеми:



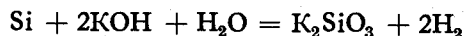
Да би се ослободио од MgO и вишка SiO_2 производ реакције се накнадно третира соном и флуороводоничном киселином.

Особине силицијума јако зависе од величине његових честица. Редукцијом SiO_2 помоћу магнезијума добијени аморфни силицијум је сив прах. Прекристалисавањем из неких растопљених метала (на пример Zn) може се силицијум добити у виду сивих, чврстих, али доста крхких кристала, спец. теж. 2,4. Силицијум се топи на 1415° , а кључа на 2360° .^{3,4}

Кристалини силицијум је материја хемиски доста инертна, док је аморфни, знатно реактивнији. Овај реагује с флуором већ под обичним условима, а с кисеоником, хлором, бромом и сумпором — на $400\text{--}600^\circ$. На веома високим температурама силицијум може непосредно да се једини са азотом и угљеником. Он се лако раствара у многим растопљеним металима, при чему у неким случајевима (Zn, Al, Sn, Pb, Au, Ag, итд.), са њима хемиски не-реа-

гује, док се у другим случајевима (Mg, Ca, Cu, Fe, Pt, Bi, итд.) стварају хемиска једињења између њега и метала (на пример, Mg_2Si), названа *силицидима*.⁵

Киселине не дејствују на силицијум под обичним условима (са изузетком смеше $HF + HNO_3$). Алкалије га преводе у соли силицијумове киселине (H_2SiO_3) издвајајући водоник по једначини, на пример:



Ова реакција се одиграва чак и са slabим базама.^{6,7}

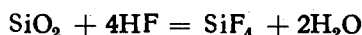
Најкарактеристичније и најпостојаније једињење силицијума је његов диоксид (SiO_2), који постаје из елемената, с врло великим издвајањем топлоте:



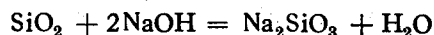
То је безбојна, чврста материја, која се топи тек на 1713° .

Слободни силицијумдиоксид (друкчије — кремен, анхидрид силицијумове киселине) налази се углавном у облику минерала кварца. Нечист кварц у виду обичног песка је један од главних производа распадања стена и у исто време један од најважнијих грађевинских материјала, чија светска производња износи око 300 милиона тона годишње. На део слободног силицијумдиоксида долази приближно 12% тежине целе земљине коре. Много веће количине SiO_2 (око 43% тежине земљине коре) хемиски су везане као саставни део различитих стена. Уопште узев, према томе, земљина кора се више од половине састоји од силицијумдиоксида.⁸⁻¹⁶

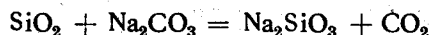
У води се силицијумдиоксид практично не раствара. Исто тако на њ не дејствују ни киселине, изузев HF , која реагује по схеми:



Алкалије постепено преводе SiO_2 у раствор, градећи одговарајуће соли силицијумове киселине (назване *силикатима*) по реакцији — на пример:



Веома иситњени силицијумдиоксид брзо се раствара при кључању у растворим алкалија, али се обично реакција добијања соли силицијумове киселине изводи путем *стапања* SiO_2 са алкалијама или одговарајућим карбонатама, из којих се на високој температури ослобађа CO_2 , на пример, по схеми:



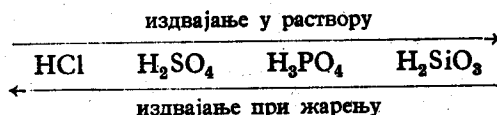
Реакција се, према томе, своди на ослобађање угљене киселине силицијумовом киселином.

Соли силицијумове киселине (на пример, природни силикати) по правилу су безбојне, тешко топљиве и практично нерастворљиве у води. У врло мали број растворљивих спада Na_2SiO_3 . У пракси, ова се со често назива „растворним стаклом“, а њени водени раствори „воденим стаклом“.¹⁷⁻²⁰

Пошто је силицијумова киселина изванредно слаба, раствор „воденог стакла“ показује услед хидролизе јако алкалну реакцију, а силикати слабих база у раствору су практично потпуно хидролизоване. Из истог разлога силицијумова киселина се лако издваја из раствора својих соли дејством других киселина (па и угљене).

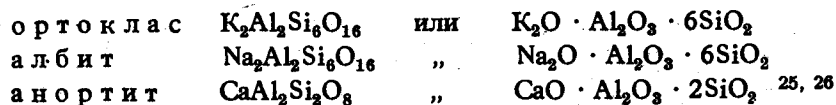
Иако у раствору угљена киселина издваја силицијумову киселину из њених соли, *прижарењу* се, као што је већ раније показано,

дешава обратни процес. Први правац условљен је мањом јачином (степеном дисоцијације) силицијумове киселине, други — њеном мањом испарљивошћу при загревању. Пошто се низ киселина по својој релативној испарљивости може јако разликовати од низа истих тих киселина поређаних по јачини, правци реакције издвајања у раствору с једне стране, и при жарењу, с друге — могу бити, такође, веома различити, као што се то види из приложене схеме дате као пример:

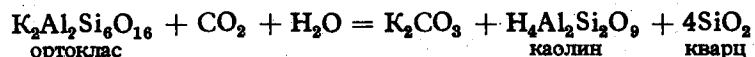


Слободна *силицијумова киселина* практично је нерастворна у води (у облику правог раствора). Међутим, она лако гради колоне растворе и зато се обично таложу само делимично. Талог има изглед безбојне пихтијасте масе, при чему његов састав не одговара једноставној формули H_2SiO_3 , већ општијој — $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, где се вредности за x и y мењају у зависности од услова таложења. За $x > 1$ добијају се различите полисилицијумове киселине, чији су деривати многи минерали.²¹⁻²⁴

Соли силицијумових киселина познате су као хидратни облици с различитим вредностима за x и y . Производи потпуне и делимичне замене њихових водоника каквим металом јесу тзв. *фосфи* природни силикати. Знатно су више у природи распрострањени *сложени* силикати, који се углавном изводе од киселина опште формуле $x\text{E}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$. Најважнија једињења овога типа су *алумосиликати* ($\text{E}=\text{Al}$), нарочито они који припадају групи *фелдспата*, на чији део долази више од половине тежине земљине коре. Њихови основни претставници су ови минерали:



Под заједничким дејством различитих природних фактора, углавном угљене киселине и воде, природни силикати, алумосиликати и т.сл. на земљиној површини постепено се распадају („*троше се*“) при чему растворљиве производе распадања односи вода у океане а нерастворљиви се делимично таложу одмах на месту, делимично у коритима река или одлазе у море. Као главни нерастворљиви производи распадања у природи најраспрострањенијих алумосиликата јесу: *кварц* (SiO_2) који се таложу у облику песка, и *каолин* ($\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), који је главни састојак обичних глина (обојених мрко услед примеса оксида гвожђа), и који у чистијем стању ствара каткад лежишта беле глине. Процес њиховог стварања при распадању алумосиликата може се претставити следећом схемом као примером:

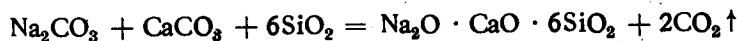


Песак и глина су основни минерални саставни делови свих врста обрадиве земље.²⁷

Од силиката нерастворљивих у води добијених *вештачким* путем најважније је *стакло* познато човечанству још од давнина. Састав „нор-

малног“ стакла изражен је формулом $\text{Na}_2\text{CaSi}_6\text{O}_{14}$ или $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. Доста близу овом саставу стоји обично прозорско стакло. Делимичном заменом Na, Ca и Si другим елементима могу се добити разне специјалне врсте, које се одликују жељеним особинама, ради посебних практичних примена.

Главне сировине фабрикације стакла јесу сода, кречњак и песак. Процес стварања „нормалног“ стакла може се изразити једначином:

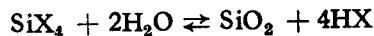


Смеша сировина загрева се у специјалним пећима приближно до 1400°C и маса се одржава растопљена до потпуног удаљења гасова, после чега се може даље прерађивати.

Мада је стакло као такво практично нерастворно у води, ипак га ова делимично разлаже по површини, испирајући углавном натријум. Слично води дејствују и киселине (осим флуороводоничне); стакло, које се неко време налазило у додиру с водом или киселинама, практично се даље више не раствара. Напротив, захваљујући јаком преовлађивању SiO_2 у саставу стакла, дејство алкалија на њ има трајан карактер. Зато алкалне течности које се чувају у стакленим судовима садрже увек примесе растворљивих силиката.²⁸⁻³⁶

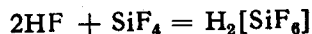
Халогениди силицијума опште формуле SiX_4 могу се добити непосредном синтезом по схеми: $\text{Si} + 2\text{X}_2 = \text{SiX}_4$. Флуор енергично реагује већ под обичним условима, остали халогени — тек при загревању. Сви халогениди SiX_4 су безбојни. Силицијумтетрафлуорид је под обичним условима гасовит, SiCl_4 и SiBr_4 су течности, SiI_4 је чврста материја.

Од хемиских особина халогенида Si најкарактеристичнија је њихова енергична реакција с водом по схеми:



У случају Cl, Br и I равнотежа је практично потпуно померена у десно, док је у случају F реакција приметно реверсивна. Услед стварања чврстих честица SiO_2 (тачније $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$) при хидролизи, паре силицијум халогенида диме се на влажном ваздуху.³⁷⁻⁴²

Реакцијом између SiF_4 и HF постаје комплексна *силикофлуороводонична* киселина:



У парном стању реакција је приметно реверсивна. Напротив, у воденом раствору равнотежа је практично потпуно померена у десно.

Слободна H_2SiF_6 је јака двобазна киселина. Већина њених соли (називних силикофлуориди или флуоросиликати) безбојна је и лако растворљива у води. Од соли обичних метала најтеже су растворљиве соли калијума, а нарочито баријума.⁴³⁻⁴⁵

Водонична једињења силицијума (силиководоници или силилаи) добијају се помешани једно с другим и с водоиком када се разблаженом HCl дејствује на магнезијумсилицид (Mg_2Si). По свом саставу и структурним формулама силиководоници (SiH_4 , Si_2H_6) итд., све до последњег познатог члана — Si_6H_{14}) аналогиче су угљоводоника метановог хомолошког реда. Велика сличност опажа се и у погледу физичких особина: слично угљоводонидима, силани су безбојни: први чланови хомолошког реда под обичним условима су гасовити, идући течни. Напротив, општа хемиска карактеристика обе групе једињења веома је различита: супротно веома

инертним угљоводоницима, силани су изванредно хемиски активна једињења. Тако се они на ваздуху лако пале и сагоревају у SiO_2 и воду, са веома великом ослобађањем топлоте ($308 \text{ ккал/мол SiH}_4$).⁴⁶⁻⁵⁴

Допуна

1) У слободном стању силицијум је први пут добивен 1811 године. Ипак његова елементарна природа била је утврђена тек 1823 г.

2) Силицијума има у свим биљкама, а нарочито много у љускама и у бамбусу. Животињски организми, по правилу, садрже мало силицијума. Тако, у организму човека има га мање од 0,01% (тежински). Биолошкога улога силицијума још није разјашњена.

3) У кристалном стању силицијум добро проводи топлоту. Његова електропроводљивост износи 0,001 део електропроводљивости живе. Она се не снижава при загревању (што је иначе карактеристично за метале) већ повишава.

4) У индустрији, силицијум се обично добија у виду легуре са гвожђем (феросилицијум), јаким загревањем смеше SiO_2 , руде гвожђа и угља. Легуре које садрже до 20% Si могу се на тај начин добити у обичним пламеним пећима, а са већим процентом у електричним. Феросилицијум се непосредно употребљава за израду предмета постојаних према киселинама, јер већ са 15% Si у гвожђу на њега не дејствују обичне киселине, изузев соне, а са 50% — престаје да дејствује и HCl. Најважнију примену феросилицијум налази у металургији, где се употребљава за увођење силицијума у разне врсте специјалних челика и ливеног гвожђа.

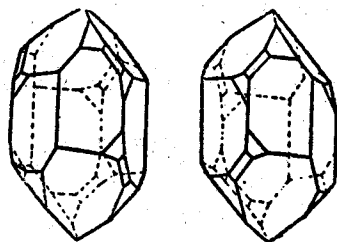
5) Слично карбидима, за силициде знамо за сада само најједноставније формуле. У неким случајевима они одговарају обичним валентностима одговарајућих метала и силицијума (на пример, Mg_2Si , Mn_2Si , MnSi , Cr_2Si_3), у другим — валентни односи су нејасни (на пример, VSi_2 , Cr_3Si , CrSi_2 , ReSi_2 , MnSi_2). По правилу, силициди се одликују великом тврдоћом и постојаношћу при загревању. Само силициди неких најактивнијих метала (на пример Li_3Si , CaSi_2 , Ca_3Si_2 , Mg_2Si) лако се разлажу водом и разблаженим киселинама; док је већина осталих врло постојана према овим реагенсима. Напротив, алкалије доста лако разлажу многе силициде (нарочито — с великим садржајем (Si).

6) На високим температурама гасовити флуороводоник делује на силицијум по схеми: $\text{Si} + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2$. За реакцију између силицијума и алкалија довољно је већ толико незнатна концентрација OH^- да реакција лагано иде већ с водом која садржи само трагове алкалија, које потичу из стакла. Пошто је добијена со врло слабе силицијумове киселине у разблаженом раствору практично потпуно хидролизована, концентрација јона OH^- у току реакције се не смањује. Због тога се овај процес практично своди на разлагање воде силицијумом, при чему у траговима присутна база игра улогу катализатора. За добијање на овај начин једног m^3 водоника, потребно је само 0,63 kg силицијума, док би, на пример, било потребно 2,5 kg гвожђа (не рачунајући још веће тежине киселине потребне за реакцију).

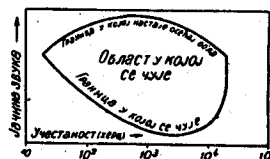
7) Слично слободном силицијуму, са алкалијама реагују и многи силициди, на пример силицид гвожђа. Нарочито је за брзо добијање водоника на бојном пољу погодна смеша спрашеног високопроцентног феросилицијума са сувим Ca(OH)_2 и NaOH. Потпаљена ова смеша почиње да се усијава с енергичним издвајањем H_2 по схеми: $\text{Si} + \text{Ca(OH)}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CaO} + 2\text{H}_2$. Ова смеша носи технички назив хидрогенит.

8) Истопљени силицијумдиоксид кључа тек на 2590° Осим кварца, (спец. теж. 2,65) слободан SiO_2 се јавља каткад и у облику веома ретких минерала тридимита (спец. теж. 2,3) и кристобалита (спец. теж. 2,3). Неке минеролошке модификације кварца имају засебна имена. Тако се велики, провидни, призматични кристали његови често зову горским кристалом, а обојени љубичасто — амегистом итд. У микрокристаласте модификације кварца помешане неким другим материјама спада ахат, јаспис итд.

9) Кристали кварца обрћу равну поларизацију светлости, при чему неки примерци скрећу надесно, неки налево. Једни и други разликују се по облику, као предмет од свог лика у огледалу (сл. 218). Овакве кристалне модификације зову се енантнорморфним.



Сл. 218. Кристали десног и левог кварца



Сл. 219

10) Кварц је основни материјал за конструкцију апаратуре која служи за изазивање *улићазвучних таласа*. Примена кварца у овој области заснива се на нарочитом понашању плочица исечених на специјалан начин из његових кристала, у електричном пољу високе фреквенце: под његовим дејством плочица почиње да врши осцилаторна кретања с фреквенцом једнаком фреквенцији електричног поља. Захваљујући томе, у средини која окружује плочицу стварају се таласи аналогни обичним звучним таласима, али који се од ових разликују другом фреквенцом.

Човечије уво прима звучне таласе фреквенца које се налазе у интервалу приближно од 20 до 20.000 херца (трептаја у секунди). Звучи с нижом фреквенцом (тзв. инфразвучи) и звучи с великом фреквенцом (тзв. ултразвучи) недоступни су нашем непосредном слушању. Из слике 219 се види, да најслабије звуке примамо у области око 3000 херца. Звучи изнад одређене јачине не примају се као такви, већ изазивају бол.

Неке животиње изгледају нам можда само зато „неме“ што употребљавају звучне фреквенце оног интервала који лежи ван границе човечијег слуха. Тако је, на пример, утврђено да је оријентација слепих мишева при летењу заснована на испуштању ултразвукова и њиховом пријему по одбијању од предмета. У секунди они испуштају од 5 до 60 звучних импулса, у границама од 35—70 хиљада херца. Занимљиво је да се може конструисати пиштаљка чије сигнале чује пас (који прима звуке фреквенције до 38 хиљада херца) али не и човек.

Данас се могу изазвати ултразвучни таласи фреквенце од неколико стотина милиона херца. Пошто брзина простирања звука у ваздуху ($V = 20 \sqrt{T}$ м/сек, где је T — апсолутна температура) под обичним условима износи 340 м/сек, то су дужине ултразвучних таласа једнаке дужинама таласа видљиве светлости. Слично последњим, ултразвучни таласи могу да се скупе и управе на одређене предмете помоћу рефлектора.

Кратки ултразвучни таласи имају низ врло интересантних особина. Они разарају многе сложене молекуле, убијају ситну рибу, повећавају клијање семена, допуштају лако добијање постојаних емулзија разог састава, убрзавају ток неких хемиских реакција. Главни узрок свих ових ефеката јесу оштре локалне осцилације притиска и температура, које су условљене брзим наизменичним постајањем и ишчезавањем кавитација (празнина) у средини подвргнутој дејству ултразвука.

Помоћу ултразвучних таласа може се лако и згодно контролисати хомогеност дебелих металних блокова, што већ налази техничку примену. Недавно је конструисан ултразвучни микроскоп који дозвољава да се добије лик предмета који се налази у непрозрачним срединама, са увеличавањем до неколико хиљада пута.

11) На бази SiO_2 израђује се важан ватросталан материјал — динас. Овај се добија печењем самлевеног кварца на температури од 1500° коме је додато 2—2,5% креча. Опеке од динаса омекшавају тек на око 1700° и служе, на пример, за израду сводова Мартенових пећи.

12) Поред диоксида познат је такође моноксид силицијума (SiO), који по саставу одговара угљенмоксиду. У природи се не налази, али се може добити, према реакцији: $\text{SiO}_2 + \text{Si} = 2\text{SiO}$. Под обичним притиском сублимација силицијуммоксида почиње на око 1700° (тј. када полазне материје још практично не испаравају). У стању паре SiO је мономеран, што се тиче пак чврстог стања, питање још није разјашњено. Силицијуммоксид добивен на 1800° у вакууму је жућкасто-мрка материја, чија је мономерна хемиска природа утврђена рендгенском анализом. При споријој кондензацији пара, изгледа, може да се постигне распадање на $\text{SiO}_2 + \text{Si}$ и при томе се добије присна смеша (растресит мрк прах). Силицијуммоксид се лагано оксидише ваздушним кисеоником и лако се раствара у алкалијама, са стварањем соли силицијумове киселине и издвајање водоника. Под техничким називом „монокс“ примењује се као изолациони материјал. Интересантна особина SiO је у томе што се изванредно лако може наелектрисати трењем, при чему силицијуммоксид добија јак негативан набој.

13) Супротно изванредно распрострањеним кисеоничним једињењима силицијума, његова *сумиорна* једињења у природи се не срећу. Силицијумдисулфид (SiS_2) постаје при стапању „аморфног“ Si с вишком сумпора и после сублимације под смањеним притиском издваја се у облику белих свиластих игала (т. топљ. 1090° , т. кљ. 1130°). Вода лагано разлаже SiS_2 на SiO_2 и H_2S , а са растворним сулфидима гради соли т и о с и л и ц и ј у м о в е киселине (H_2SiS_2). На врло високим температурама може се добити (на пример дејством пара CS_2 на Si) силицијуммоносулфид (SiS), жуте игле које вода разлаже с ослобађањем H_2S и водоника. Познат је и жути сулфооксид силицијума — SiOS .

14) Непосредно сједињавање силицијума с азотом, које води стварању н и т р и д а силицијума (Si_3N_4) бива само изнад 1300° , али је праћено доста знатним издвајањем топлоте (157 ккал/гр. мол). Силицијумнитрид је бео, лак прах, који сублимише на око 1900° . При кувању с водом лагано се хидролизује, при чему постаје SiO_2 и издваја се амонијак. По-

зната су такође силицијумова једињења аналогна цијанидима и цијанамиду, $\text{Ca}(\text{SiN})_2$ и CaSiN_2 , која се могу добити загревањем калицијумсилицида у атмосферј азота.

15) При загревању смеше SiO_2 с угљем у електричној пећи до 2000° ствара се *силицијумкарбид* (SiC) који се обично зове *карборундум*. Реакција тече по сумарној једначини: $\text{SiO}_2 + 3\text{C} + 122 \text{ ккал} = 2\text{CO} + \text{SiC}$. У чистом стању карборундум гради безбојне кристале (који се изнад 2200° разлажу на елементе), док је технички производ примесама обично обојен тамно. Од особина карборундума најважнија је практично његова тврдоћа, која само мало уступа тврдоћи дијаманта. У вези с тим, карборундум налази широку примену при обради тврдог материјала. На пример, од њега се обично праве тоцила.

С хемиске стране, карборундум се одликује својом потпуном индиферентношћу према киселинама (осим смеше концентроване HF са HNO_3). Напротив, при топљењу с алкалијама у присуству ваздуха доста се лако распада, градећи соли силицијумове и угљене киселине.

16) Карборундум доста добро проводи електрицитет и стога налази примену у изради електропећи. У ову сврху још чешће се употребљава такозвани *силит*, који се добије загревањем уобличене масе из смеше карборундума, елементарног силицијума и глицерина на 1500° (у атмосфери CO или N_2). Силит се одликује механичком отпорношћу, хемиском постојаношћу и добром електропроводљивошћу (која расте са повишењем температуре).

17) Упоредо са Na_2SiO_3 у растворном стаклу налази се обично и $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Могуће је да је ова промена у растворима силиката натријума условљена постепеним отцепљењем SiO_2 (замућење, а каткад и потпун прелаз у пихтијасту масу), које се обично опажа при дужем стајању. Ове растворе треба држати у судовима са гуменим чеповима (јер се стаклени и плутени веома јако лепе за грлић).

18) Хидролиза натријумметасиликата бива са стварањем диметасиликата по схеми: $2\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + 2\text{NaOH}$, при чему је у нормалном раствору хидролизовано 14%, у 0,1 n — 28% и у 0,01 n — 32%. Хидролиза диметасиликата већ је знатно слабија. Тако у нормалном раствору хидролизован део износи 2,4% у 0,1 n — 6%.

19) Фабрикација натријумсиликата достигла је веома знатне размере (стотине хиљада тона годишње), јер се „водено стакло“ употребљава за појачање тла код грађевинских радова и у низу различитих грана индустрије. Натапање бетонских аутопутева воденим стаклом знатно повећава њихову отпорност на абање. Услед тога што се „воденим стаклом“ натопљени предмети од дрвета и тканина врло тешко пале, оваквом натапању се подвргавају, на пример, материјали који служе за израду позоришних декорација. Свежа јаја потопљена у разблажени раствор натријумсиликата могу дуже време да се чувају на обичној температури.

20) Водено стакло се често употребљава као основа ватросталних премаза. Премаз једноставног састава, погодан такође за слепљивање стакла и порцелана може да се добије мешањем таложне креде са концентрованим раствором натријумсиликата до конзистенције теста. Смеша довољно брзо очвршћава у веома чврсту белу масу. Премаз начињен из воденог стакла и цемента брзо се стврдњава и погодан је за лепљење камена.

21) Растворни део силицијумове киселине веома је мало дисосован ($K_1 = 3 \cdot 10^{-10}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-12}$). Од појединих хидратних облика (који одговарају разним вредностима за x и y у формули поменутој у главном тексту) само за метасилицијумову киселину — H_2SiO_3 ($x = 1$, $y = 1$), диметасилицијумову — $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ($x = 2$, $y = 1$), ортосилицијумову — H_4SiO_4 ($x = 1$, $y = 2$) и за киселине опште формуле $\text{H}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ ($x = 2$, $y = 3$) и $\text{H}_{10}\text{Si}_2\text{O}_8$ ($x = 2$, $y = 5$) доказано је да постоје као одређена хемиска једињења. Хидратни облици другог састава су највероватније смеше побројаних киселина једне с другом, а и са честицама SiO_2 или воде.

22) Мада хидрати силицијумоксида са више од два молекула H_2O на сваки молекул SiO_2 као хемиске индивидуе, изгледа, не постоје, ипак су многе њихове соли познате. На пример, добијена су комплексна једињења хидрата $\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, у којима је кисеоник замењен радикалима Mo_2O_7 , W_2O_7 итд. Ова једињења као соли хетерополикиселина типа, на пример, $\text{H}_8[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ аналогна су одговарајућим дериватима P и As .

23) Природни хидратни облици силицијумдиоксида, у којима је $x \gg y$, налазе се као неорганске творевине — кремен, опал, итд., а такође као остаци љуштурса некадањих врло ситних морских организама *диатомеја* („инфузориска земља“). На изванредној порозности инфузориске земље заснива се њена индустријска примена за израду динамита, а и њена употреба као изолационог материјала и материјала за паковање. Кремен је један од најважнијих минерала у историји човечанства, јер је служио као главни материјал за израду алата у камено доба, а затим у току многих векова с њим је било неразводно везано добијање ватре.

24) Стварање пероксидних једињења није карактеристично за силицијум и деривати перкиселина овог елемента нису добијени. Ипак су познати кристални произ-

води адисије водониксупероксида са SiO_2 и солима силицијумове киселине, например, кристалохидрат састава $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ова материја је бели прах, који се лако раствара у води.

25) У зависности од типа полазног хидрата силицијумдиоксида прости силикати понекада се деле на метасиликате (деривати H_2SiO_3), ортосиликате (деривати H_4SiO_4) и силикате с другим односом x и y . Прости силикати су, например, и тако важни индустријски минерали као што су азбест ($\text{Mg}_3\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}$ или $3\text{MgO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$) и талк ($\text{Mg}_3\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ или $3\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$). Зелени нефрит ($\text{Ca}_2\text{Fe}_5\text{H}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}$ или $2\text{CaO} \cdot 5\text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 8\text{SiO}_2$, где је $\text{E}=\text{Mg}$ и Fe у променљивим количинама), минерал веома велике механичке отпорности, у каменом добу често је коришћен за израду оруђа.

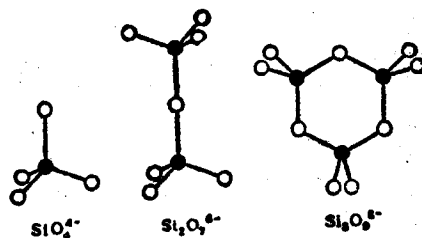
У веома распрострањене алумосиликати спадају, например, минерали групе лискуна, као што је мусковит (калијумов лискун) — $\text{K}_2\text{H}_4\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}$ или $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$. Велики технички значај има алумосиликат нефелин ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ или $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), чија су најбогатија лежишта нађена у СССР на полуострву Кола.

Занимљиву, посебну групу алумосиликата чине *зеолити*, чији се састав може изразити формулом $\text{MxEyO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где је $\text{M} = \text{Ca}, \text{Na}$ (ређе $\text{Ba}, \text{Sr}, \text{K}$), а $\text{E} = \text{Si}, \text{Al}$ у променљивом односу. Они имају растреситу кристалну структуру и способни су да замењују воду, коју садрже, другим течностима (алкохолном, амонијаком и т.сл.), а исто тако измењују катјоне M — различитим другим катјонима. Различито од конституционе воде (тј. оне која улази у структуру материје) азбеста, талка, мусковита и других минерала тзв. *зеолитна вода*, понаша се као сорбована. При пажљивом загревању *зеолита* она се постепено удаљује, при чему чак и потпуна дехидратација не води до рушења основне структуре минерала.

Стене су веома често смеше разних минерала, што се већ приметно види и по њиховом спољашњем изгледу. Например, *гранит* се састоји из смеше кристала кварца, фелдспата и лискуна, при чему целокупна количина SiO_2 износи око 70%.

26) Данас је просторна структура низа силиката проучена помоћу рендгенских зракова. При том се показало да се све испитане структуре могу поделити на сразмерно мали број типова, који се одликују један од другог карактером комбинација тетрадарских јона SiO_4^{4-} .

Неки од ових типова изграђени су од најпростијих силикатних аниона. Као што се из слике 220 види, овамо долазе пре свега случајеви попуњавања чворова простране решетке од стране индивидуалних јона SiO_4^{4-} . Други тип окарактерисан је тиме што се у чворовима решетке налазе јони $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ (који су постали од два тетраедра SiO_4^{4-} с једним заједничким теменом), трећи — тиме што се у чворовима решетке налазе циклични јони $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ (који су постали од три тетраедра SiO_4^{4-} са по два заједничка темена код сваког од њих).

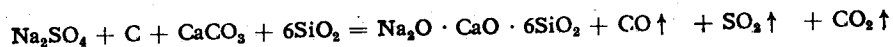


Сл. 220 — Структура најпростијих силикатних аниона.

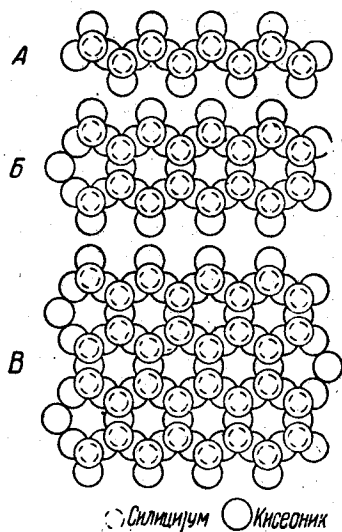
Други типови силикатних структура могу се назвати *групним*, јер се састоје из теориски бескрајног броја тетраедара SiO_4^{4-} . Ова комбинација (слика 221) може имати карактер простог низа (А), двојног низа (Б) или равни (В). Најзад, има типова *тродимензионалне* структуре. У свим групним решеткама један део јона Si^{4+} може бити замењен јонима Al^{3+} итд., а један део јонова O^{2-} — јонима OH^- итд. Уједно с тим, један део јона који улазе у састав силиката (K^+ , Na^+ , итд.) може се расподелити између низова или равни, а такође у међупростору тродимензионалне структуре.

27) Карактер створене обрадиве земље зависи, углавном, од услова температуре и влажности датог места (сл. 222).

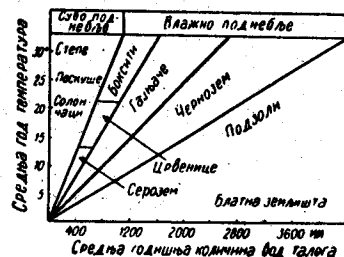
28) При изради стакла, сода се често замењује јефтинијом смешом *натријумсулфата* и угља. У том случају реакција иде по једначини:



29) Реакција између „нормалног“ стакла и HF може се изразити схемом: $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_7 + 28\text{HF} = 2\text{NaF} + \text{CaF}_2 \downarrow + 6\text{SiF}_4 \uparrow + 14\text{H}_2\text{O}$. Аналогно тече процес и при дејству HF на друга стакла, а и на природне силикате. Од ових, најближе стаклу, по свем општем карактеру, су неке вулканске лаве.



Сл. 221. — Схема групних силикатних структура.



Сл. 222. — Схема стварања земљишта.

30) Састав различитих врста стакла веома се мења, као што се то види из наведених података.

Врста стакла	Хемиски састав (% по тежини)											
	SiO ₂	Na ₂ O	H ₂ O	CaO	BaO	MgO	ZnO	PbO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃	As ₂ O ₃
„Нормално“	75,3	13,0	—	11,7	—	—	—	—	—	—	—	—
Прозорско	71	16	—	8	—	3,3	—	—	1,5	0,2	—	—
Стакло за боце (зелено)	70	15	2,8	10	—	—	—	—	3	2	—	—
Стакло за електричне сијалице	71	14	3	5	—	3	—	3,5	0,3	0,2	—	—
Лабораториско стакло	69,8	8,8	5,6	8,2	—	—	—	—	4,9	—	2,7	—
Цеви за дување стакла	70	12	6	6	—	—	3	—	3	—	—	—
Јенско	65,3	—	—	—	12,0	—	4,2	—	3,5	—	15,0	—
„Пирекс“	80,5	4,4	0,2	0,4	—	—	—	—	2,1	—	11,9	0,5

Анализа безбојног и прозачног староегипатског стакла, око 1500 год. пре наше ере, дала је следеће резултате (% по тежини): SiO₂ — 63,4; Na₂O — 22,4; K₂O — 0,8; CaO — 7,8; MgO — 4,2; Al₂O₃ — 0,6; Fe₂O₃ — 0,7; MnO — трагови.

Стакла јенско и пирекс одликују се својом великом постојаношћу према дејству воде и киселина, а такође релативно малим (нарочито — пирекс) коефицијентима ширења, услед чега добро подносе загревање. Од обе ове врсте израђује се хемиско лабораториско посуђе високог квалитета. Пошто се стакло пирекс осим тога одликује великом механичком отпорношћу, од њега се сада праве не само предмети за домаћинство већ и судови за извођење хемиских процеса у индустријском обиму. Услед малог коефицијента ширења, ови судови могу се загревати непосредно на голој ватри. Стакло пирекс, иако знатно постојаније од јенског према механичким и температурним утицајима, уступа овоме у погледу отпорности према дејству алкалија. Неке специјалне врсте стакла издржавају загревање до 2000° и имају изузетну механичку отпорност.

Стаклена вуна, која се добија продувањем водене паре (под притиском) кроз стопљену стаклену масу изврстан је материјал за изолацију топлоте. Овом особином, а такође и особином изолације звука и великом механичком отпорношћу одликује се нов грађевински материјал — „пенастакло.“ Оно се ствара постепеним загревањем до $700\text{--}800^\circ$ смеше стакленог праха са материјалима који могу да издвоје гасове. Овакав материјал је, уствари, као сунђер испуњен гасом, спец. теж. 0,2 до 0,5. Од врло танких ($2\text{--}100\ \mu$) стаклених нити, добијених на специјалним машинама, израђују се данас тканине, које се употребљавају како за читав низ техничких потреба тако и за израду специјалне одеће.

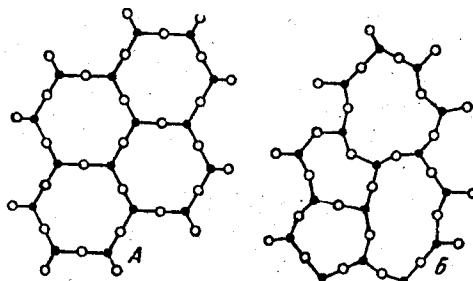
31) Осим главних саставних делова, у састав већине врста стакала често улазе примесе разних других елемената. Неки од њих доспевају заједно са полазним сировинама. Други се уносе свесно са циљем да се стаклу да каква специјална особина. У примесе првог типа долазе, например, једињења двовалентног гвожђа, која стаклу дају зелену боју. Да би се ова боја уклонила, маси се обично додаје мала количина MnO_2 , при чему се стакло обезбоји, јер су створени силикати тровалентног Fe и Mn обојени комплементарним бојама (жутом и љубичастом). Место MnO_2 често се употребљава Se , чији раствори у стаклу имају ружичасту боју, комплементарну зеленој, проузроковану двовалентним гвожђем.

Каткад се вештачки уносе примесе ради добијања обојеног стакла. Тако, једињења Co боје стакло плаво, Cr_2O_3 — смарагдно-зелено, једињења Mn — љубичасто, итд. У другим случајевима, увођењем примесе постизава се промена било-којих специјалних особина стакла. Например, стакло које садржи у свом саставу оксиде ванадијума практично потпуно задржава ултраљубичасте зраке.

Знатан део ових ултраљубичастих зракова задржава и обично прозорско стакло, што је његова врло велика мана, јер ултраљубичасти зраци уништавају штетљиве бактерије и истовремено благотворно утичу на човечији организам. Због тога би замена обичног прозорског (и сијаличног) стакла, тзв. „увиолским“, које пропушта ултраљубичасте зраке, имала изванредно велики хигијенски значај. Покушаји да се добије такво стакло већ су били изведени, али велика индустријска израда још није остварена.

32) Већи део стаклених израда изводи се дувањем при чему се полази од веће или мање капи истопљеног стакла ухваћене крајем специјалне „стакларске дуваљке“. Да би се стакленој маси дала довољна вискозност, она се претходно охлади до $700\text{--}800^\circ$. Сам процес дувања изводи се или помоћу специјалних калупа или без њих. У последњем случају од радника у индустрији стакла — дувача стакла — тражи се нарочита вештина. Тежак рад дувача стакла у садашње време све се више замењује радом специјалних, често веома компликованих машина. Напореда са дувањем, велику примену има ваљање стаклених производа.

33) У брзо охлађеном стаклу стварају се јака унутарња напрезања, услед чега оно лако прска. Због тога се готове стаклене израде стављају у специјалне пећи, где се постепено хладе. Као стврднута смеша различитих силиката, стакло их под обичним условима рада не издваја у кристалном стању и зато остаје провидно: У већ охлађеном стаклу, процес кристализације иде толико споро да се кристализација може приметити само на неким старинским израђевинама. Али ако загрејемо стакло, не доводећи га до омекшавања и ако га доста дуго држимо на тој температури, услед јаког убрзања процеса кристалисања настаје тзв. „растакљивање“, тј. издвајање кристала појединих силиката и стакло постаје непровидно. Овим се каткад човек служи при изради неких стаклених предмета, али у већини случајева за добијање непрозрачних („млечних“) стакала уносе се специјално у истопљену масу неки минерали, који лако искристалисавају при хлађењу (апатит, криолит и др.).



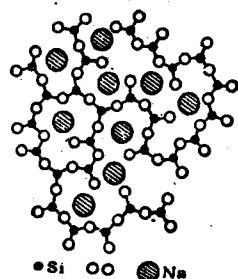
Сл. 223. — Схеме структура Al_2O_3 у кристалном (А) и стакластом (Б) стању.

34) Испитивања помоћу рендгенских зракова показала су да се стакласто стање материје (слично течном) разликује од кристалног непотпуно правилно шћу међусобног распореда појединих структурних елемената просторне решетке. На сл. 223, дате су схеме структура Al_2O_3 у кристалном (А) и стакластом (Б) стању. Као што се види из тих схема, шестоугаоници карактеристични за кристалу решетку Al_2O_3 у стакластом стању се деформишу, али општи карактер распореда честица ипак је сличан ономе у кристалу.

На сл. 224, показана схема структуре натријумовог стакла, даје појам о распореду металних јона у решетки: ови су без икаквог видљивог поретка распоређени у празнинама силикатне мреже. Пошто у овој мрежи не постоји строго правилно понављање структурних елемената, то су поједине њихове везе окарактерисане по правилу неједнаком енергијом. Зато стакло, супротно кристалу, нема одређену температуру топљења и у процесу загревања постепено омекшава.

35) Релативно скоро, почела је производња кварцног стакла, које је по хемском саставу скоро чист силицијумдиоксид (SiO_2). Процес његове израде у принципу је веома прост пошто се састоји једноставно у топљењу кварца, (обично — горског кристала), Али одржавање за ово неопходно високе температуре претставља низ техничких тешкоћа, што чини, да су израде од кварца врло скупе.

Специфична тежина кварцног стакла износи 2,2, тј. мања је но код свих кристалних модификација силицијумдиоксида. Изнад 200° кварцно стакло приметно пропушта водоник и хелијум, а изнад 1000° и друге гасове. Интересантна особина топљеног кварца је потпуно одсуство еластичности после прераде, што чини да су нити и спирале начињене од овог материјала незамењиви у производњи низа прецизних мерних инструмената.



Сл. 224. — Схема структуре натријумовог стакла.

Најдрагоценије преимућство кварцног стакла над обичним јесте изванредно незнатан коефицијенат температурног ширења, приближно 15 пута мањи него код обичног стакла. Захваљујући томе, кварцни суд издржава без прскања врло нагле промене температуре: њега можемо, например, загрејати до црвеног усијања и одмах затим умочити у воду. С друге стране, кварцно стакло скоро нимало не задржава ултраљубичасте зраке и зато налази примену у апаратима за њихово вештачко добијање. Ако истопљени кварц обожимо солима никла онда се добија црно стакло, које задржава све видљиве зраке, али које пропушта ултраљубичасте. Вода и киселине (осим HF и H_3PO_4) практично не дејствују на кварцно стакло; док га алкалије доста лако нагризају. Друга мана кварцног стакла је његова већа кртост у поређењу са обичним.

36) За силицијумдиоксид је веома карактеристично једињење са фосфорпентоксидом, $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$. Ова материја се ствара при загревању мешавине и позната је у неколико облика, који се разликују кристалном структуром и понашањем према води. Ова разлаже модификације добивене на релативно ниским температурама (реда 300°), а не дејствује на облике добивене на високим температурама. Изнад 1100° ствара се модификација коју не разлаже чак ни флуороводонична киселина. Нискотемпературни облици стварају се, изгледа такође при реакцији кварца са растворима H_3PO_4 , чиме је условљено и нагризајуће дејство ове киселине на кварцно стакло.

С гледишта унутрашње структуре, наведено једињење још није проучено. Могуће је да га треба сматрати метафосфатом силицијума (SiO^{2+}). Мада други деривати овог радикала, који одговара појави силицијума са базним особинама, још нису сасвим поуздано познати, ипак су добивени безбојни кристали једињења састава SSiCl_2 (т. топљ. 75°) и SSiBr_2 (т. топљ. 92°), која би се могла да сматрају солима т и о с и л и ц и л а (SSi^{2+}). Вода лако разлаже оба ова једињења на H_2S , SiO_2 и на одговарајући халогеноводоник. Реакцијом SiSBr_2 са амонијаком може се добити силикотикарбамид — $\text{SiS}(\text{NH}_2)_2$.

37) Неке константе силицијумхалогенида дате су ниже.

Материја	SiF_4	SiCl_4	SiBr_4	SiI_4
Топлота стварања (ккал/мол) ..	360	150	94	30
Температура топљења ($^\circ\text{C}$)	-77 (прит.)	-68	+5	124
Температура кључања ($^\circ\text{C}$)	-90 (субл.)	+57	155	290

Знатне количине SiF_4 добијају се као споредан производ при фабрикацији суперфосфата. Силицијумтетрафлуорид је веома отрован.

38) Силицијумтетрахлорид се обично добија дејством хлора на усијану смешу SiO_2 и угља: $\text{SiO}_2 + 2\text{C} + 2\text{Cl}_2 + 5 \text{ ккал} = 2\text{CO} + \text{SiCl}_4$. Суштина процеса битно зависи од типа полазне модификације силицијумдиоксида.

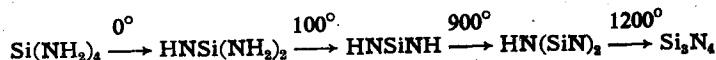
39) Бромид и јодид силицијума могу се лако добити реакцијом између гасовитих HBr и HI и пара SiCl_4 , при загревању. Ако се замена хлора бромом или јодом не изведе потпуно, онда постају мешовити халогениди силицијума SiCl_3Br , SiCl_2Br_2 , SiCl_2I , SiBr_2I и т.сл. Реакцијом између SiCl_4 и SbF_3 , при загревању, могу се добити аналогни флуорохлориди — SiFCl_3 , SiF_2Cl_2 , SiF_3Cl . На високим температурама се успоставља неки

равнотежни однос између молекула разнога типа. На пример, при загревању SiF_2Br_2 до 700° смеша једновремено садржи: SiBr_4 (4%), SiFBr_3 (25%), SiF_2Br_2 (40%), SiF_3Br (23%), SiF_4 (8%). Својства мешовитих халогенида обично претстављају средину у односу на својства одговарајућих простих халогенида. Силицијумтетрајодиду је близак по особинама р о д а н и д силицијума $[\text{Si}(\text{NCS})_4]$, који се може добити реакцијом између SiCl_4 и $\text{Pb}(\text{NCS})_2$ у бензолу раствору. То су безбојни кристали (т. топљ. 144° , т. кљ. 313°), које вода лако разлаже. Познат је, такође, силицијумхлорид састава $(\text{SiCl})_x$ чија жута боја на око 190° прелази у наранџастоцрвену, и понова се успоставља при хлађењу.

40) Од халогенида силицијума најбоље је проучен SiCl_4 . Реакција ове материје, при загревању с оксидима неких метала, иде аналогно реакцији с водом (у неким случајевима тече врло енергично). На пример, реакција са Al_2O_3 иде по схеми $3\text{SiCl}_4 + 2\text{Al}_2\text{O}_3 = 3\text{SiO}_2 + 4\text{AlCl}_3 + 28 \text{ ккал}$. Замена хлора кисеоником лако се врши такође када се на оксиде неких неметала дејствује са SiCl_4 . На пример, силицијумтетрахлорид преводи P_2O_5 у POCl_3 , а SO_3 у $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$. Пропуштањем смеше пара SiCl_4 с ваздухом кроз јако усијану цев, добијају се безбојни, испарљиви и мало постојани оксихлориди силицијума, састава Si_2OCl_6 , $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ итд. Познати су, такође, по саставу и особинама аналогни оксидомиди. Неки од деривата одговарајућих флуорида налазе се и у природи. Овамо долази, на пример, минерал т о п а з — $\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{F}, \text{OH})_2$. Занимљиво је да са металним натријумом SiCl_4 реагује (при чему постаје NaCl уз издвајање аморфног силицијума) — само на температури црвеног усијања, док у случају SiBr_4 и SiI_4 аналогна реакција тече знатно лакше. Нарочита особина SiI_4 , јесте лака запаљивост његових загрејаних пара на ваздуху.

И SiCl_4 и његове аналогije у стању су да с молекулима неких других материја граде производе адидије, на пример, $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{SiCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{SiBr}_4 \cdot 2\text{NH}_3$. Већина оваквих комплексних једињења силицијума мало је постојана. Важан изузетак чини низ врло постојаних деривата SiF_4 и соли флуороводоничне киселине, који ће бити доцније поменути.

41) Дејством течног амонијака на SiCl_4 ствара се силицијум тетраамид $[\text{Si}(\text{NH}_2)_4]$, који при загревању прелази у разне друге азотне деривате силицијума, а према следећој схеми:



Крајњи производ је већ раније поменути силицијумнитрид.

42) Осим најпростијих халогенида SiX_4 , позната су још и халогенска једињења Si_2X_6 . Општи начин њиховог добијања састоји се у дејству пара SiX_4 на високој температури на аморфни Si , према реверсивној реакцији: $3\text{SiX}_4 + \text{Si} \rightleftharpoons 2\text{Si}_2\text{X}_6$. Халогениди Si_2X_6 су безбојне, течне или чврсте материје (на пример, Si_2Cl_6 , т. топљ. 3° , т. кљ. 147°). Са хлором и бромом су позната једињења и са дужим низовима атома силицијума, укључујући $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$ и $\text{Si}_8\text{Br}_{10}$. Такође су описани производи састава $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ (вискозна течност) и $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{32}$ (пластична маса).

Вода лако разлаже све сложене халогениде силицијума што коначно води ка образовању $\text{Si}(\text{OH})_4$ и одговарајуће халогеноводоничне киселине. Ако се реакција изводи на хладно и без вишка воде, могу да се издвоје непостојани интермедијарни производи хидролизе, који још увек садрже везе $\text{Si} - \text{Si}$ у свом саставу. Тако, Si_2Cl_6 под тим условима даје тзв. силикооксалну киселину $(\text{SiOOH})_x$. Ова се издваја као бео прах нерастворан у води без киселинских својстава. При грењу или загревању разлаже се с експлозијом, а у алкалијама се раствара с издвајањем водоника.

43) У стању паре H_2SiF_6 је дисосована више од 50% и то већ на обичним температурама. Хлађењем концентрованих водених раствора може да се издвоји у облику безбојних кристала, састава $\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (т. топљ. 19°). Са другим халогенима се не стварају аналогне комплексне киселине H_2SiX_6 . Специфично понашање флуора, изгледа, у вези је са знатно мањом запремином F^- у поређењу са Cl^- , Br^- , I^- . За реакцију стварања H_2SiF_6 у разблаженим воденим растворима имамо $K = \frac{[\text{SiF}_4][\text{F}]^2}{[\text{SiF}_6]^{2-}} = 7 \cdot 10^{-7}$.

Слободна H_2SiF_6 употребљава се у пиварству (као дезинфикујуће средство), а слабо растворни флуоросиликати Na и Ba — у борби против биљних штеточина (као инсектициди). Лако растворни флуоросиликати Mg , Zn , и Al , под техничким називом „флуати“, налазе примену у грађевинарству (чине цементне површине непропустљивим за воду).

44) При жарењу, сви се флуоросиликати разлажу на SiF_4 и флуорид одговарајућег метала. Тако, термичка дисоцијација Na_2SiF_6 по схеми: $\text{Na}_2\text{SiF}_6 \rightleftharpoons 2\text{NaF} + \text{SiF}_4$ почиње да бива приметна на 450° . На сличан начин распадају се флуоросиликати и при растварању у течной HF . Реакција иде по схеми, на пример: $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + 2\text{HF} = 2\text{NaHF}_2 + \text{SiF}_4$. Дејством амонијака, флуоросиликати се распадају с издвајањем слободне силицијумове киселине, на пример, по схеми: $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + 4\text{NH}_4\text{OH} = 2\text{NaF} + 4\text{NH}_4\text{F} + \text{Si}(\text{OH})_4$. Аналогно иде процес и при дејству јаких алкалија (NaOH или KOH), али у том случају при вишку

алкалија ствара се силикат одговарајућег метала и због тога се силицијумова киселина не издваја као талог.

45) Услед стварања H_2SiF_6 , општа схема хидролизе халогенида силицијума дата у главном тексту, у случају SiF_4 уствари је нешто сложенија и изражава се једначином: $3SiF_4 + 2H_2O = SiO_2 + 2H_2SiF_6$. На овај начин се обично и добија силикофлуороводонична киселина. H_2SiF_6 постаје, такође, кадгод се на SiO_2 или на стакло дејствује раствором HF. Сама H_2SiF_6 не дејствује на SiO_2 и стакло.

46) Стабилност силана брзо се смањује с повећањем броја силицијумових атома у молекулу. У истом правцу брзо се смањују и њихове релативне количине, које се добијају дејством соне киселине или раствора NH_4Br у течном амонијаку (што даје много бољи принос силана) на Mg_2Si . Јаким хлађењем гасовите амеше и њеном фракционом дестилацијом у отсуству ваздуха издвојени су поједини силиководоници, све до Si_6H_{14} . Неке константе првих чланова низа дате су ниже:

Материја	SiH_4	Si_2H_6	Si_3H_8	Si_4H_{10}
Температура топљења (°C)	-185	-129	-117	-91
Температура кључања (°C)	-112	-14	+53	107

Сви силани имају карактеристичан мирис и веома су отровне материје. При загревању њихови виши чланови се распадају, дајући SiH_4 , Si и H_2 . При даљем загревању SiH_4 (приближно до 400°) се распада на силицијум и водоник. Оксидационим средствима силани се преводе у H_2O и SiO_2 . Са слободним халогенима реагују аналогно угљоводоницима, замењујући халогеном један атом водоника за другим. С водоникхалогенидима (на пример HCl) у присуству катализатора ($AlCl_3$) дешава се слична реакција (али која нема своје аналогije у хемији угљеника) супституције водоника халогеном по схеми, на пример: $SiH_4 + HCl = H_2 + SiH_3Cl$.

С концентрованом H_2SO_4 силани (слично угљоводоницима) не реагују. Вода их разлаже по схеми, на пример: $SiH_4 + 2H_2O = 4H_2 + SiO_2$. Али с брижљиво пречишћеном водом, у судовима од кварца, реакција иде толико лагано да је практично не приметна. У присуству трагова киселина и нарочито алкалија, она се знатно убрзава и под обичним условима вода разлаже у току 24 сата већ око 20% узете количине SiH_4 .

47) Од незасићених силана, аналогних незасићеним угљоводоницима, мањевише је проучен засада само *полисилан* — $(SiH_2)_x$, који постаје разлагањем $CaSi$ глицералом сирћетном киселином. То је светломрка чврста материја, која се сама од себе пали на ваздуху. Загревањем до 380° $(SiH_2)_x$ разлаже се с издвајањем силицијума и смеше силана.

48) Реакција вишка пара SiH_3Cl (т. топљ. -118° , т. кљ. -39°) са амонијаком тече по схеми: $3SiH_3Cl + 4NH_3 = 3NH_4Cl + N(SiH_3)_3$. Створени три силламин је течност (т. топљ. -106° , т. кљ. $+52^\circ$), која се на ваздуху спонтано пали и бурно разлаже водом.

49) Од производа делимичне замене водоника у силанима халогеном најзанимљивији је силикохлороформ $(SiHCl_2)_x$. Овај се може добити дејством хлороводоника на испитвени елементарни силицијум на 380° . То је безбојна, лако покретљива течност (т. т. -128° , т. кљ. $+32^\circ$). Вода врло лако хидролизује силикохлороформ. Када га загревамо са SnF_4 у затопљеној цевчици, можемо добити силикофлуороформ $(SiHF_2)_x$, безбојни гас (т. топљ. -131° , т. кљ. -97°). Познат је, такође, $SiHBr_2$ течан под обичним условима (т. кљ. 115°) и $SiHJ_2$ (т. т. 8°).

50) Хидролизом силиководоника, делимично субституисаних халогеном, добијен је низ кисеонично-водоничних једињења силицијума названих *силоксанима*, чији се молекули одликују групом $\equiv Si - O - Si \equiv$. Аналогни етрима силоксани $[(SiH_3)_2O, (Si_2H_5)_2O]$ и сл. су безбојне, гасовите или течне материје, које се лако пале на ваздуху, брзо разлажу алкалијама и лагано (градећи интермедијарне производе) — водом. Познат је низ халогено-субституисаних силоксана, а такође и низ производа у којима је водоник замењен органским радикалима.

51) Низ других кисеонично-водоничних једињења Si изводи се од *силоксена* $[(Si_2H_5O_2)_x]$, који се добија када се на $CaSi_2$ дејствује алкохолним раствором соне киселине. То је бела чврста материја, јаким редукционим особина, која се брзо разлаже врућом водом. Има цикличну структуру и на ваздуху се спонтано не пали. Водоникови атоми силоксена могу да се замене халогенима (а такође хидроксилном или амино-групом), на пример, према реакцији: $Si_2H_5O_2 + HBr = H_2 + Si_2H_5O_2Br$. Супротно самом силоксену, одговарајући супституциони производи су обично више или мање интензивно обојени. Напротив, кидање веза Si—Si (на пример, под дејством слободног хлора) доводи до образовања безбојних производа распадања.

52) Познат је велики број различитих силицијуморганских једињења, у многоме аналогних одговарајућим производима угљеника. На пример, етилестри ортосилицијумове и ортоугљене киселине $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ и $[\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ су безбојне течности које кључају на 166° , оди. 158° . Кувањем првог једињења са водом може да се добије колоидни раствор SiO_2 , слободан од електролита.

Силицијуморганска једињења су по правилу постојана на ваздуху и нерастворна у води. Синтеза високомолекуларних производа овога типа открила је могућност њихове широке практичне примене за израду лакова и смола, које се одликују високом термичком постојаношћу и низом других цењених особина. Занимљива особина неких сличних производа (тзв. силикона) јесте изванредно мала промена вискозитета у веома широком интервалу температура. Полазна материја за синтезу силицијуморганских једињења је обично SiCl_4 .

53) Средње енергије различитих веза силицијума дате су у следећој табlici:

Веза	Si—Si	Si—H	Si—O	Si—S	Si—C	Si—F	Si—Cl	Si—Br	Si—J
Енергија везе										
(ккал/гр атом)		42	75	89	61	58	143	86	69	51

54) Битна разлика између хемије силицијума и хемије угљеника састоји се пре свега у релативно малој јачини везе Si—Si: нивои Si-атома много се лакше кидају но угљеникови, нарочито ако постоји могућност да се створи за силицијум најкарактеристичнија веза с кисеоником. Непосредна последица овог је много мањи број постојаних силицијумових једињења у поређењу с угљениковим. Ово се са своје стране непосредно одражава на релативно разноврсности органског и минералног света; док је описано више од једног милиона појединих врста живих организама, дотле је познато само око двадесет различитих минерала.

Велика постојаност везе Si—O оставља свој отисак на целој хемији силицијума. Супротно угљенику, код којег је једини хидратни облик виших оксида угљена киселина (H_2CO_3), код силицијума је познат читав низ најразличитијих хидрата силицијумдиоксида. Сама разноликост ових једињења, природних силиката, условљена је управо стабилношћу везе Si—O—Si, која у хемији силицијума игра исто тако битну улогу као веза C—C у органској хемији. У савременој етапи развитка науке, неорганска хемија силицијума налази се још у почетном стадијуму. Убудуће она ће вероватно бити издвојена у засебну област, исто толико важну за геологију, колико је органска хемија важна за биологију.

Општи правац кружења C и Si у природи управо је супротан: за угљеник је карактеристично постепено везивање слободног CO_2 са стварањем соли H_2CO_3 , а за силицијум разлагање соли силицијумових киселина (природних силиката) издвајањем слободног силицијумдиоксида.

§ 5. Колоиди. — Силицијумова киселина, коју смо проучавали у претходном параграфу, типичан је претставник материја које се одликују веома израженом склоношћу за стварање колоидних раствора. Због тога се, при њеном ослобађању из соли помоћу јачих киселина, као талог обично издваја само један део добијеног хидрата силицијумдиоксида. Мењајући на одговарајући начин концентрацију раствора можемо створити такве услове, да се талог уопште не образује, већ да сва силицијумова киселина остане у колоидно раствороном стању.¹

Као што је већ раније показано (V § 1), с обизром на димензије честице, колоидни раствори стоје између суспензија, с једне стране, и молекулских раствора, — с друге. У грубим цртама, као границе колоидног стања материје можемо узети величине честице од 1 до 100 μ . Ако бисмо молекуле увеличали милион пута, онда би они изгледали као веће или мање тачке, а честице тананих суспензија имале би димензије велике јабуке, док би све величине између ових крајњих случајева одговарале различитој градацији колоидних честица.

Дисперзни систем колоидних честица диспергованих у било каквој средини носи назив колоидног раствора или сола. Од различитих сола највећи практични значај имају хидросоли, тј. колоидни системи у којима као средина служи вода.

Слично молекулима правог раствора, колоидне честице обилазе се у непрекидном хаотичном кретању. Мада се интензивност овог кретања брзо смањује с повећањем димензија честица, она је ипак у случају колоидних раствора још доста велика да се може супроставити сили теже. Зато се колоидне честице из оне средине у којој су дисперговане не издвајају саме од себе. Напротив, такво спонтано издвајање под дејством силе теже карактеристично је за крупније честице суспензија, по чему се ове по спољњем изгледу разликују од колоидних раствора.

Од молекулских раствора, колоидни се у већини случајева могу разликовати по својим друкчијим оптичким особинама. Ако кроз пехар с колоидним раствором пропустимо јак сноп светлосних зракова, то ће се услед дисперзије светлости од стране колоидних честица стварати у њему светли конус (Тендалов конус), који се лепо може видети у замраченој соби. Напротив, под тим истим условима постављен прави раствор понаша се као „оптички празан“, јер честице молекулских димензија које се у њему налазе не расипају светлост у неком приметном степену. С дисперзијом светлости стоји у вези и опалесценција која се често опажа код колоидних раствора, тј. мутан изглед ових у одбијеној светлости.

Упоредо с оптичким, јако се разликују једне од других и многе друге особине колоидних и молекулских раствора. Пошто су колоидне честице несразмерно веће од појединих молекула, њихов број у јединици запремине (при једнакој моларној концентрацији дисперговане материје) биће много мањи. Услед тога промена особина раствора, које су у вези са бројем растворених честица (осмотске појаве, снижење температуре мржњења итд.) код колоидних раствора испољавају се само у сасвим незнатном степену.²⁻³

Најбитнија особина колоидног стања материје, која непосредно стоји у вези с малим димензијама честица, јесте огромно повећање њихове целокупне површине. Ако замислимо коцку са ивицом дужине од 1 см, то ће њена запремина износити 1 см³, а целокупна површина — 6 см². Ако се ова коцка подели на ситније, целокупна запремина остаје иста, али њихова целокупна површина, као што се то види из приложене таблице, изванредно се брзо повећава.

Дужина ивице коцке	Број коцки у 1 см ³	Целокупна површина у см ²	Дужина ивице коцке	Број коцки у 1 см ³	Целокупна површина у м ²
1 см	1	6	1 м	10 ¹²	6
1 мм	10 ³	60	100 мμ	10 ¹⁵	60
100 μ	10 ⁶	600	10 мμ	10 ¹⁸	600
10 μ	10 ⁹	6000	1 мμ	10 ²¹	6000

Код колоидних честица (100μ — 1μ) *свејен дисперзије* материја (тј. однос површине према запремини) огроман је. У вези с тим, за колоиде су нарочито карактеристични сви процеси који теку на граничној површини две фазе, например, адсорпција.⁴

Пошто по својим димензијама колоидне честице леже између честица суспензија и молекула, то се за добијање материја у колоидном стању могу приметити два начина: или ситњење крупних честица, или, обрнуто, стварање агрегата од појединих молекула. Методе добијања колоида по првом начину зову се дисперсионе, по другом — кондензационе. По замисли, најпростија дисперсионна метода била би механичко ситњење

полазне материје. На овај начин помоћу специјалних колондних млинова могу се добити честице пречника до 10 μ . Колондни млинови се употребљавају у фармацеутској индустрији, индустрији животних намирница и другим гранама индустрије.⁵

Још чешће се примењују кондензационе методе, засноване на различитим хемиским реакцијама, које воде стварању матерња практички нерастворљивих у изабраној средини. Регулишући услове тока процеса, можемо постићи да се матерња издвоји у облику колоидних честица било којих димензија.⁶⁻⁹

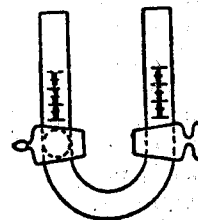
По понашању према течној фази у којој су дисперговане, колоидне честице можемо поделити у две велике групе. Претставници једне од њих добро атсорбују на својој површини молекуле матерње средине која их окружује и граде с њима стабилне комплексе солватног типа. Такви колоиди зову се *лиофилни* (у случају воде — *хидрофилни*). Свака честица лиофилног колоида обложена је течном опном, која се не раскида потпуно чак ни при спајању појединих честица једне с другом. Услед тога, при образовању крупнијих агрегата, у саставу ових улази и течна фаза.

Претставници друге групе колоида не атсорбују молекуле течне фазе. Такви колоиди зову се *лиофобни* (у случају воде — *хидрофобни*). У њиховим сблима поједине честице нису обложене опном течне фазе и ова при стварању крупнијих агрегата не улази у њихов састав. Као пример за хидрофобни колоид може да послужи сулфид арсена, као пример хидрофилног — силицијумова киселина и оксид гвожђа.¹⁰

Осим материје оне средине у којој су дисперговане, колоидне честице могу атсорбовати и друге молекуле који се налазе у течној фази, а такође — што је од нарочите важности — јонс. У последњем случају они сами постају наелектрисани. Пошто је карактер површине код истих колоидних честица један ист, то се ове све наелектришу и с т о н м е н и м електрицитетом: оне које претежно атсорбују катјоне — позитивним (*позитивни* колоиди), а оне које атсорбују углавном анијоне — негативним (*негативни* колоиди). Позитивни су под обичним условима добијања, например, хидросоли оксида метала, негативни — хидросоли сумпорних једињења (а такође силицијумове киселине).¹¹⁻¹³

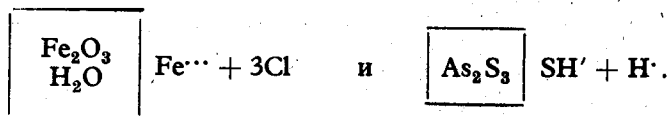
Знак набоја колоидних честица може се одредити огледом, јер под дејством једносмислене електричне струје позитивни колоиди крећу се ка катода, негативни — ка аноди. При проучавању ове појаве (зване *електрофорезом*) хидросол, који се испитује, ставља се у доњи део цеви облика U (сл. 225), снабдевеној славинама, затим се обе славине затворе, горњи део апарата се испере а затим испуни водом и у њ уроне електроде. Пошто се отворе обе славине и укључи једносмислена струја, у цевн почиње електрофореза. Кретање колоидних честица од једног пола ка другом нарочито се може лако посматрати код обојених сола непосредно по промени нивоа обојених слојева течности у оба крака цевн.

Данас електрофореза налази низ техничких примена. На пример, у фабрикацији порцуланских израда помоћу ње се ослобађа глина од примеса оксида гвожђа. Метода се заснива на томе што се честице у води размућене глине наелектрисавају негативно, а честице оксида гвожђа — позитивно. При пропуштању електричне струје кроз суспензију, на аноди се скупља веома чиста глина.¹⁴



Сл. 225
Апарат за проучавање
електрофорезе

Из горе изложеног произилази да у састав колоидних честица, осим материје од које су оне непосредно створене, могу да уђу такође с њом тесно повезани молекули течне фазе и адсорбовани јони. Осим тога, у околној средини око честица морају се неизбежно налазити и јони супротног знака. Овако посматрана колоидна честица са свим тим допунама зове се *мицела*, а део ове који се састоји само од молекула и јона непосредно везаних с колоидном честицом зове се *гранула*. На пример, у састав мицеле хидросбла оксида гвожђа добијеног хидролизом FeCl_3 , осим Fe_2O_3 , улази још вода, адсорбовани јони Fe^{\cdots} и јони Cl' који окружују честицу у течной фази. Општа формула такве мицеле изгледа: $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O} \cdot z\text{Fe}^{\cdots} + 3z\text{Cl}'$, а гранула — $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O} \cdot z\text{Fe}^{\cdots}$. На сличан начин општа формула мицеле хидрофобног сбла As_2S_3 има облик $x\text{As}_2\text{S}_3 \cdot z\text{SH}' + z\text{H}^{\cdot}$, а гранула — $x\text{As}_2\text{S}_3 \cdot z\text{SH}'$. Схематски се ово обично изражава овако:



Сличне схематске формуле мицела и гранула изражавају састав и једних и других само квалитативно, тј. показују њихове саставне делове, али не дају претставу о релативној количини ових делова.

Мада између појединих честица сваког сбла постоји узајамно привлачење по Њутновом закону, ипак су те силе веома мале. Несравњено већи значај за могућност привлачења честица једне другој има узајамно дејство њихових површинских слојева (в. сл. 141). Али оно се може приметно испољити само на растојањима мањим од 1μ тј. при таквом интимном додиру, који настаје само услед непосредног судара честица у њиховом хаотичном кретању. Колико су велике овакве површинске силе, може се видети из огледа са пресовањем металних прахова: ако се повећањем притиска (на пример за бакар до 5000 *атм*) омогући појединим честицама праха да дођу у довољно интиман додир, оне се слепљују у један компактан комад метала.

Услед појаве сила привлачења настаје *коагулација* сбла, тј. спајање њихових честица једне с другом и стварање сложених агрегата. Када достигну извесну величину, ови више не могу да се одрже у суспензији и издвајају се из средине у којој су били суспендовани — настаје *седиментација* колоида. Као што се из изложеног види, коагулација је процес повећања честица сбла, а седиментација — крајњи резултат овог процеса. Ипак под појмом коагулације веома често се подразумевају обе појаве.

Најважнији фактор, који спречава коагулацију, јесу електрични набоји колоидних честица. Услед истоимености ових, честице које се крећу једна другој у сусрет само у сасвим ретким случајевима могу да дођу једна другој тако близу да би се између њих могле појавити довољно јаке силе привлачења. Према томе, сбл који садржи јако наелектрисане колоидне честице, приметно не коагулује чак ни при дугом стајању, тј. он је веома постојан.

Очигледно је да се одузимањем електричног набоја колидним честицама (бар делимично) мора смањити постојаност сбла и помоћи његова коагулација. Такво пражњење у случају хидросбла може се најпростије извести додавањем електролита колоидном раствору. Мада се при томе уноси подједнак број позитивних и негативних набоја, ипак у „јонској атмосфери“ која непосредно окружује колоидну честицу, увек донекле преовлађују њој супротно наелектрисани јони, које због тога честице претежно и адсорбују.

Пошто уношење електролита јако повећава општу концентрацију јона у раствору, услови за адсорпцију постају веома повољни и првобитни набој честица брзо се неутралише, услед чега настаје коагулација сола. Природни процес коагулације помоћу електролита остварен је у великим размерама на ушћима река, где се колоиди и суспензије које реке носе таложе под дејством соли морске воде.

У случају хидрофобних колоида, коагулација се помоћу електролита остварује обично лако и, да би се постигла седиментација, довољна је већ релативно мала концентрација јона. Напротив коагулација хидрофилних колоида, чије су честице покривене слојем адсорбованих молекула воде, иде знатно теже и њихова седиментација настаје само при веома великим концентрацијама електролита.¹⁵⁻²¹

Талози колоида (*коагулати*) имају различиту структуру. Лиофобни колоиди при седиментацији не повлаче за собом течну фазу и издвајају се у виду тананог праха или пахуљица. Напротив, лиофилни колоиди повлаче за собом више мање знатне количине течне фазе, што и условљава пиктијант карактер талога. Сбли неких лиофилних колоида (на пример, желатина) чак се потпуно стину у пиктијасту масу (желе, пиктије). Овакви коагулати, који у свом саставу садрже и са собом повучену течну фазу, зову се обично гели (у случају да је вода течна фаза — хидрогели).²²⁻²⁴

По понашању талога који се стварају при седиментацији према води (или одговарајућој другој течној фази), колоиди се деле на *иоврајине* и *неиоврајине*. Талози првих, при додиру са чистом водом поново спонтано прелазе у раствор, градећи сбли. Тако се понаша, на пример, гумарабика. Напротив, талози неповратних колоида при простом додиру са течном фазом спонтано се у њој не растварају. Као пример неповратних колоида могу да послуже силицијумова киселина, оксид гвожђа, As_2S_3 итд.²⁵⁻²⁶

Мада при простом додиру талога неповратних колоида са чистом водом не постају сбли, ипак се понекад они могу добити ако се води дода незнатна количина електролита. Јони ових, адсорбујући се на честицама талога, наелектрисавају их истоименим електрицитетом, услед чега честице почињу да се одбијају једна од друге и да се распоређују по целој запремини течне фазе. Процес стварања сбла дејством врло малих концентрација електролита на талог материја које припадају неповратним колоидима зове се *иетилизација*. То је једна од најважнијих дисперсионих метода за добијање сола.²⁷⁻²⁸

Осим до сада поменутих хидросола, све већи практични значај почињу да добијају дисперсни системи у гасовитој средини, створени из честица чврстих материја (*димови*) или из кашљика течности (*магле*). Ако су постали у ваздуху, они се обично зову *аеросблима*. Најпростији пример аеросбла је дувански дим (средњи пречник честица 0,25 μ).

У електричном пољу високог напона, честице аеросбла подлежу електрофорези, при чему, доспевши до електрода, губе свој набој и таложе се. Електрофореза аеросбла налази низ најважнијих практичних примена за пречишћавање гасова од суспендованих чврстих и течних честица. У неким случајевима овакво пречишћавање неопходно је да би се могли извести индустријски процеси (на пример, пречишћавање SO_2 код контактне методе добијања H_2SO_4), у другим — помоћу ње се хватају различити скуповени производи које гасови односе собом у виду прашине. Најзад, електрофореза аеросбла веома је важна и са санитарско-хигијенског гледишта, јер омогућава да се гасови који се пуштају у атмосферу пречисте од штетних састојака.²⁹

Брзи развој, који је карактеристичан за хемију колоида, последица је великог значаја појава и процеса које ова наука проучава за најразличитије гране човечије делатности. Питања, рекло би се потпуно различита, као што су животни процеси у организмима, стварање неких минерала у природи, структура и родности обрадивог земљишта итд. тесно су повезани с колоидним стањем материја. Колоидна хемија је такође научна основа за многу индустријску производњу (вештачко влакно, пластичне масе и лакови, каучук, итд.).

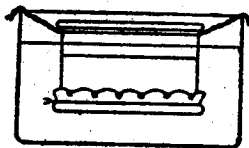
Допуне

1) Разлика у низу особина материја као што су шећер, соли и слично, с једне стране, и туткала, желатина и т.сл., с друге, например, јасно изражена способност стварања кристала код првих и очигледно одсуство такве способности код других, послужила је као база за поделу свих материја на две групе — на кристалоиде и колоиде (од грчке речи „кола“ — туткало).

Ову поделу увео је Грахам још при самој појави учења о колоидима шездесетих година прошлог столећа. Међутим, тада је већ било изражено мишљење, према коме је могуће „постојање једне те исте материје у облику кристалоида и колоида, и прелаз из једног стања у друго“ (И. Г. Боричов, 1869 г.).

У току времена показало се да „кристалоиди“ и „колоиди“ не постоје као такви, већ да се једна иста материја у зависности од услова заиста може добити и у „кристалном“ и у „колоидном“ стању. Например, сапун даје у води колоидни раствор, а у алкохолу — прави. Чак и тако типичан „кристалоид“, као што је кухињска со може да да колоидни раствор, ако се као растворно средство узме например бензол. Сасвим исто тако, под специјалним условима, у облику колоидних честица могу се издвојити и све остале материје. С друге стране, иако за сада не још сви, у сваком случају врло многи типични „колоиди“ добијени су под одговарајућим променама услова у несумњиво кристалном облику. На тај начин, под колоидима се данас не подразумева поједина група материја већ нарочито стања материје које се пре свега одликује одређеним димензијама својих честица.

2) Мада су колоидне честице много веће од молекула, ипак лако пролазе кроз поре обичне хартије за цеђење. Напротив, многе животињске и биљне мембране (воловска бешика, пергамент, итд.) пропуштају поједине молекуле и јоне, али задржавају колоидне честице. На томе се заснива метода д и а л и з е, која се често примењује за ослобађање колоидног раствора од примеса материја које се налазе у стању правог раствора. Ако колоидни раствор, који садржи неке соли, ставимо у цилиндар затворен мембраном и затим га спустимо у суд с чистом водом (сл. 226), растворене соли слободно ће проћи кроз мембрану, док она неће пропустити колоидне честице. Мењајући често воду у спољном суду, може се колоидни раствор практично потпуно ослободити соли коју је првобитно садржавао.



Слика 226. — Најпростији дијализатор

3) Пошто пречник пора обичне хартије за цеђење износи 10.000 до 3000 μ , кроз њу лако пролазе честице не само свих колоидних раствора него и финих суспензија. То се исто односи и на „густа“ цедила с пречником пора до 1000 μ , која се употребљавају понекад при хемиским анализама. Стаклена цедила обично имају пречник пора између 100.000—10.000 μ , специјална порцеланска и глинена — до 100 μ . Ове последње већ потпуно задржавају суспензије, али још пропуштају честице колоидних раствора. Осим животињских и биљних мембрана, ове честице могу бити задржане и вештачким мембранама неких материја (например колоидијума), које се употребљавају за израду такозваних ултрацедела. Најгушћа ултрацедела имају пречник пора до 1 μ и задржавају већ не само све колоидне честице него и поједине, нарочито волуминозне молекуле правих раствора.

4) Ако се при прелазу од суспендованих на колоидним честицама, с повећањем степена дисперзности, примењује само постепена квантитативна промена особина, при даљем ситњењу материје до посебних молекула квантитативне разлике прелазе у квалитативне. Честице суспензија и колоида састоје се из више или мање крупних агрегата (група) молекула. Особине пак агрегата нису с а м о збир особина појединих честица које сачињавају агрегат, него упоредо с њима искрсавају неке нове (например површински напон), које припадају агрегату као таквом. Специфичне особености колоида и суспензија учиниле су да се у извесној етапи развоја физичке хемије (у почетку овога столећа) издвоји из ње самостална дисциплина — колоидна хемија.

5) Схема главног радног дела колоидног млина приказана је на сл. 227. Састоји се из два котура са малим зазором, који се веома брзо обрћу у супротном смеру. Материјал, који је већ претходно што је могуће више иситњен, ставља се у млин заједно с течносту (и додацима који повећавају постојаност колоидних честица) кроз отвор на оси горњег котура, а излази из зазора између котура. Једну исту количину полазног материјала треба поново обрадити све док се не постигне жељени степен ситњења.

6) Карактер хемиског процеса који се искоришћује за добијање колоидног раствора по кондензационој методи, може да буде веома различит. На пример, да се добије хидросол As_2S_3 , додају се раствору As_2O_3 уз мешање у малим обротама сумпорводонична вода до појаве жутог обојења течности. У датом случају не сме се применити загревање. Напротив, да би се направил тамно-мрки хидросол оксида гвожђа, треба додати кап по кап разблажени раствор $FeCl_3$ у кључалу воду.

7) Понекад се процес стварања колоидних честица може временски пратити. Тако, дејством HCl на „водено стакло“ издвојена слободна силицијумова киселина одмах после свог стварања лако пролази кроз пергамент, док при стајању постепено губи ову способност. Одређивањем снижавања тачке мржења раствора добијеног хидролизом $SiCl_4$ (у присуству Ag_2O ради везивања HCl) могло се установити, да молекулска тежина свеже сталожене силицијумове киселине скоро одговара њеној најједноставнијој формули (96 за H_4SiO_4). При стајању течности, огледом одређена молекулска тежина постепено се повећава и већ кроз 5—6 дана превазилази 1000. Показало се да брзина стварања колоидних честица силицијумове киселине из посебних молекула, који су се првобитно налазили у раствору, веома зависи од киселости средине. Она је најмања при $pH = 2,5$. Овакви лагани процеси повећавања већ створених колоидних честица дешавају се и у другим случајевима („старење“ сола).

8) Одређивање димензија колоидних честица може се извести на разне начине. Један од њих је непосредно израчунавање њиховог просечног броја у одређеној, веома малој, запремини колоидног раствора, помоћу ултрамикроскопа, који је удељен специјално за то. Кад се истовремено зна целокупна концентрација дисперговане материје, лако је израчунати просечну димензију колоидних честица. У неким случајевима степен дисперсии може грубо да се оцени по боји сола у пролазној светлости. На пример, високодисперсни обли металног злата обојени су дивно црвено, мање дисперсни — љубичасто. При увећавању димензија колоидних честица расте и опалесценција сола, чиме се такође можемо користити за грубу оцену степена дисперсии.

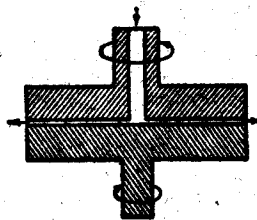
9) Резултати испитивања сола оптичким методама показали су да колоидне честице у већини случајева имају не лоптаст облик већ облик штапића или плочице. Резултати испитивања њихове унутарње структуре, помоћу рендгенских зракова, говоре да су то по правилу микрокристаласте творевине. Ово вреди чак и за материје као што су силицијумова киселина, скроб, каучук итд.

10) Поделом колоида на лиофилне и лиофобне тело се само обележити крајњим случајевима између којих може постојати низ прелазних ступњева. На пример, у низу — арапска гума, желатин, — силицијумова киселина, оксид гвожђа — сулфид арсена, — имамо постепено слабљење хидрофилног карактера и повећања хидрофобног. Осим избројаних, хидрофилни колоиди су такође оксиди већине других метала, беланчевинасте материје итд., хидрофобни — други сулфиди, слободни метали итд.

11) Површина колоидних честица обично најбоље апсорбује оне јоне који граде најтеже растворљива једињења са супротно наелектрисаним јонима, који улазе у састав самих тих честица (VII, § 3, допуна 9). У оним случајевима када, при добијању честица по кондензационим методама постоји вишак једног од јона, који улазе у њихов сопствени састав, такви јони се претежно и апсорбују, дајући честицама свој набој. Ако, на пример, добијемо хидросол AgJ , по реакцији двогубе измене између $AgNO_3$ и KJ , онда ће, при вишку $AgNO_3$, од свих оних разних јона (Ag^+ , NO_3^- , K^+), који се налазе у раствору, колоидне честице AgJ најбоље апсорбовати Ag^+ . Напротив, при вишку KJ од свих разних јона (K^+ , J^- , NO_3^-), који се налазе у раствору, најбоље ће се апсорбовати J^- . У вези с тим, AgJ је у првом случају позитиван колоид, у другом — негативан.

Треба приметити да честице AgJ знатно боље апсорбују J^- него Ag^+ . Према томе, при истој концентрацији оба јона у раствору, AgJ је негативан колоид.

12) Осим апсорпције јона могу, уопште говорећи, постојати и други разлози који проузрокују наелектрисавање колоидних честица. Тако, у неким случајевима могућа је њихова сопствена електролитичка дисоцијација на већи или мањи



Сл. 227. — Схема колоидног млина

број јона одређеног набоја, при чему сама колоидна честица, која у овом случају игра улогу јона — гиганта, добија супротни набој. Сличан начин постојања наелектрисаног јона вероватан је, например, код многих органских боја.

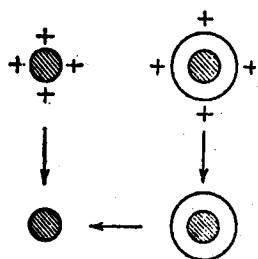
13) Други узрок постојања наелектрисане честице може бити контактно наелектрисавање, које се обично опажа на границама две фазе, које се интимно додирују једна с другом и које је проузроковано прелазом једног дела електрона једне материје у погранични слој друге. Резултат овога је да се фаза с мањом диелектричном константом наелектрише негативно, с већом — позитивно. С тим општим правилом добро се слаже чињеница да се многи колоиди, који су у води ($\epsilon = 81$) наелектрисани негативно, у органским растварачима, који имају мале диелектричне константе, наелектришу позитивно. Аналогно наелектрисавање, такође, се дешава када се разне чврсте материје тару једна о другу (например, стакло о вуну).

Наелектрисавање трењем узрок је, например, стварању муња. При падању надолу, крупне кишне капљице услед отпора ваздуха спљоштавају се и разбијају у ситније, при чему се саме капљице наелектришу позитивно, а ваздух — негативно. Услед даљег падања капљица између виших и нижих слојева облака (а тако исто и између ових и земље) ствара се разлика у потенцијалу, која на крају крајева достиже такве размере да настаје електрично пражњење. Овакво наелектрисавање трењем може бити узрок спонтаном паљењу нафтиних извора.

14) Проучавајући брзину кретања колоидних честица приликом електрофорезе, може се оценити величина њиховог набоја. Вредности добијене како по овој тако и по другим методама, слажу се уопште међу собом, показујући пре свега да су набоји већине колоидних честица знатно већи него код посебних јона. С повећањем димензија честица расте обично и њихов набој: ако за честице пречника 1 μ он износи 2—3 јединице елементарне количине електрицитета (једнаке набоју електрона), онда се за честице пречника 100 μ набој повећава за неколико стотина и хиљада таквих јединица. Поред све огромности ове величине, она је у поређењу с бројем атома или молекула, који образују колоидну честицу, ипак врло мала. Због тога се при електрофорези преноси много више материје него што би то одговарало Фарадејевом закону

15) Коагулационо дејство електролита веома јако зависи од валентности оног јона чији је набој супротан по знаку набоју самих колоидних честица. Уколико је валентност оваквог јона већа, утолико је мања концентрација потребна да би се постигла седиментација.

16) Промена температуре различито утиче на постојаност обла. Док неки од њих (например As_2S_3) при загревању лако коагулишу, дотле се други (например Fe_2O_3) не мењају чак ни при дужем кључању. Уопште се може рећи да код већине неорганских колоида загревање приметно помаже коагулацију. Један од најважнијих узрока овоме јесте смањење адсорпције јона при загревању од стране колоидних честица, што повлачи за собом смањење њиховог набоја.



Сл. 228. — Схема коагулације хидрофилног и хидрофобног колоида

17) Ако је за седиментацију хидрофобног колоида довољно да се углавном постигне електрично неутралисање његових честица, код честица хидрофилног колоида неопходно је да се отстрани још и слој молекула воде који их окружује (сл. 228). Захваљујући овим слојевима, хидрофилни колоид, чак и пошто буде разелектрисан, остаје у многим случајевима веома постојан. Седиментација оваквог обла може се постићи само више мање потпуним уклањањем молекула воде које су ове колоидне честице држале. Ово се постиже знатним концентрацијама електролита у раствору, чији јони услед хидратације одузимају воду честицама обла и тиме изазивају његову коагулацију. Овакво дејство електролита на хидрофилне колоиде (а такође и на праве водене растворе многих органских материја) условљено хидратацијом јона, зове се *исољавање*. Оно се врло често употребљава при добијању разних органских материја. Најпознатији случај јесте примена изољавања у индустрији сапуна, где се издваја сапуна из његовог колоидног раствора постиже додавањем

знатних количина $NaCl$. Очигледно је да ће електролити при изољавању дејствовати утолико енергичније уколико се јаче хидратишу њихови јони.

18) Мада, као што је раније речено, при коагулацији електролита најважнију улогу игра валентност јона, ипак се приметно осећа утицај и њиховог индивидуалног хемиског карактера. У многим случајевима таква специфичност дејства јона стоји у вези са електричним пражњењем колсидних честица, услед стварања мало дисосованих или тешко растворљивих једињења на њиховој површини. Например, за брзу седиментацију негативни обла

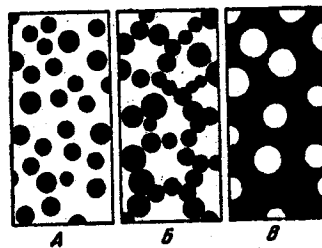
As_2S_3 , потребне концентрације HCl и KCl односе се једна према другој као 3 : 5. Јаче коагулационо дејство HCl проузроковано је електричним пражњењем колоидних честица, које се под утицајем вишка водоничних јона врши услед стварања недисосованих молекула H_2S у њиховом адсорпционом слоју. Исто тако јаче коагулационо дејство јона OH' на позитиван хидросол оксида гвожђа у поређењу, на пример, с јоном Cl' потиче услед стварања тешко растворљивих молекула $Fe(OH)_3$ у адсорпционом слоју. Пошто се јон OH' троши на неутралисање јона Fe^{+++} не самих честица већ само оних које су ове а т с о р б о в а л е, то се при седиментацији издваја као талог много више материје него што би одговарало еквивалентним односима. На пример, 1 гр амонијака може да издвоји из хидросола до 2000 г хидратисаног оксида гвожђа ($xFe_2O_3 \cdot yH_2O$).

19) У неким случајевима, додавањем електролита солу настаје промена знака електричног набоја колоидних честица. Ова појава проузрокована је специфичном адсорпцијом једног од додатних јона после постигнућа изоелектричне тачке, тј, стања система које изазива разелектрисавање колоидних честица. На пример, ако се позитивно наелектрисани хидросол оксида гвожђа сипа у раствор $NaOH$, онда настаје појачана адсорпција јона OH' од стране колоидних честица, при чему вишак ових јона (изнад количине неопходне за разелектрисавање) даје честицама негативан набој. Састав мицела таквог негативног хидросола оксида гвожђа може се изразити општом формулом: $xFe_2O_3 \cdot yH_2O \cdot zOH' + zNa^+$. Услед промене врсте набоја честице, многи колоиди, који лако коагулишу када им се додаду сразмерно мале количине електролита, у присуству великих концентрација истих тих електролита не коагулишу.

20) Електрично пражњење колоидних честица може се постићи додатком не само електролита већ и супротно наелектрисаних колоида. На пример, ако се негативног солу As_2S_3 дода позитивни сол оксида гвожђа, онда настаје узајамно разелектрисавање честица и њихова заједничка коагулација. Таква коагулација колоида колоидима има у неким случајевима велики практични значај.

21) Постојаност сола хидрофобних колоида према дејству електролита, често може јако да се повећа додавањем сола неких хидрофилних колоида, који се у датом случају зову заштитни. Суштина појаве *колоидне заштитне* састоји се у адсорпцији честица додатог заштитног колоида на површини честица хидрофобног. При томе се честица хидрофобног колоида окружује слојем течне фазе тесно везаним с њом, тј. добија структуру хидрофилног типа, која је постојанија према електролитима и карактеристична за хидрофилни колоид. Услед тога коагулација заштићених колоида иде знатно теже него незаштићених. Сличан стабилизациони утицај показују заштитни колоиди и на суспензије. Један од типичних и у пракси често употребљаваних заштитних колоида јесте желатин. Колоидна заштита често се примењује у индустрији (на пример у фотографској) и игра велику улогу у неким природним процесима.

22) Количина течне фазе која је повучена при прелазу сола (сл. 229, А) у гел може бити веома велика. На пример, огледом је утврђено да свеже спремљен хидрогел силицијумове киселине садржи више од 300 молекула воде на сваки молекул SiO_2 . Од ове количине, изгледа, само мањи део везан је посредно или непосредно за SiO_2 , а већи део испуњава празнине које постоје у структури гела (бела места на схеми сл. 229, Б). При дугом стајању обично се опажа постепено згушњавање структуре гела (сл. 229, В), које стоји у вези са издвајањем једног дела течне фазе првобитно повучене њиме. Ова се појава зове *синерезис*. Прелаз сола у гел не врши се ни са приметним топлотним ефектом, ни са изменом опште запремине система.



Сл. 229. — Поступне фазе стварања гела

23) Када се на њих механички делује (на пример при трескању) неки гели лако прелазе у соле, који затим постепено поново прелазе у геле. Ова појава се назива *тиксотроп* и ја. Она је, на пример, карактеристична за пихтијасте гел оксида гвожђа, добивеног дејством електролита на његов концентровани сол. Као пример природног тиксотропног система може да нам послужи живи песак, који се растресе под дејством притиска.

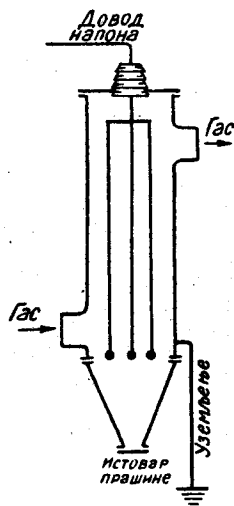
24) При вештачкој дехидратацији хидрогела (на пример држањем у ексикатору изнад сумпорне киселине или загревањем) опажа се постепено опуштање течне фазе, праћено јаким смањењем запремине гела (али само до извесне границе, после чега се запремина даље приметно не мења). Последњи делови течне фазе, које гел најупорније задржава могу се удаљити обично само на високим температурама. Дехидратацијом хидрогела силицијумове киселине добијени производ — *сикагел* — много се примењује за адсорпционе сврхе (на пример, за хватање бензина из нафтних гасова).

25) Колоид може бити повратан само ако су силе привлачења између његових честица и молекула течне фазе веће него између самих сопствених честица, тј. ако је он карактерисан доста јасно израженим лиофилним особинама (у односу према води такви су, например, гумарабика и желатин). Колоиди као што су силицијумова киселина и оксид гвожђа мада су и хидрофилни, ипак су то у недовољном степену и већ нису повратни. Утолико пре, нису повратни сви лиофобни колоиди.

26) Многи повратни колоиди пре него што пређу у обл упијају велику количину материје течне фазе, јако повећавајући при том запремину. Овакво бубрење дешава се, например, при додиру желатина с водом или каучука с бензином. У неким случајевима (каучук у бензину) одмах после бубрења настаје непосредно стварање обла (гумени лепак), док је код других (желатина у води) за добијање обла неопходно загревање.

27) Очигледно је да међусобно одбијање честица може довести до стварања обла само у случају ако поједине колоидне честице у талогу нису сувише јако везане једна с другом. Због тога се помоћу пептизације не могу добити ни издалека обли свих материја. Такође се врло често дешава да се свеже издвојени колоидни талог лако пептизује, али после извесног стајања, услед јачег спајања појединих честица, пептизација постаје већ немогућа. С друге стране, очигледно је да ће пептизација ићи тим лакше што је већи набој појединих колоидних честица талога, који су оне добиле на рачун атсорпције јона. У вези с тим што поједини талози неједнако атсорбују различите јоне, врло велики значај за пептизацију има природа употребљеног електролита. Количина овога, неопходна за пептизацију, обично је мала. Например, један тежински део NaOH може да пептизује 200 делова гела силицијумове киселине.

28) С пептизацијом као нежељеном појавом често се сусрећемо приликом испирања талога. После цеђења електролитима богатог раствора, у талогу остају атсорбовани катјони и анјони у еквивалентним количинама. При даљем додиру талога с водом за испирање, слабије атсорбовани јони делимично одлазе у течну фазу. Услед тога се колоидне честице талога наелектришу истоименим електрицитетом, почињу да се одбијају једна од друге и стварају обл, који лако пролази кроз цедило. Да би се ово избегло, треба створити услове повољне за коагулацију, тј. треба испирати овакве талоге који се лако пептизују, не чистом водом већ раствором електролита. Избор његов при том мора се учинити тако да не смета даљим операцијама које се изводе с талогом.



Сл. 230. Схема електрофилтера

29) Схема „електрофилтера“, који служи да се одлазни гасови очисте од прашине, показана је на сл. 230. (Котрел). Њен главни радни део је метални цилиндар, кроз чију осу пролазе жице изоловане од зидова и затегнуте теговима. Ове жице везане су с негативним полом извора једносмислене струје, при чему се, између жица и уземљених зидова цилиндра, ствара разлика потенцијала реда 100000 волти. Под овим условима са жица за све време излази млаз електрона, који честицама прашине што су суспендоване у гасу, даје негативан набој. Наелектрисане честице брзо се крећу ка зидовима цилиндра и предају им свој набој, после чега падају у доњу комору апарата, одакле се прашина затим периодично вади. Осим оваквих цилиндричних електрофилтера постоје и мрежасте. Као електроде за таложење служе у том случају пљоснате металне мреже, између којих су затегнуте жице које се налазе под напоном. На сваком од изграђених електрофилтера цементних, металуршких и тсл. предузећа, свакодневно се хватају десетине тона прашине, коју носе излазни гасови.

§ 6. Подгрупа германијума. — Количина сваког елемента ове подгрупе у земљиној кори само се незнатно мења у низу Ge ($2 \cdot 10^{-4}\%$) — Sn ($6 \cdot 10^{-4}\%$) — Pb ($1 \cdot 10^{-4}\%$). Германијум спада у веома расејане елементе и за њега није карактеристично стварање рудних лежишта. Главна руда калаја је каситерит (SnO_2), а олова галенит (PbS).¹⁻²

Добијање германијума у индустријским размерама још се не изводи. Мање количине (обично у виду GeO_2) добијају се као споредни производ при преради неких цинкових руда. Калај се добија редукцијом каситерита

помоћу угља. Обичан начин прераде галенита је превођење у PbO жарењем на ваздуху и редуковањем добијеног оксида олова у метал помоћу угља.³

По физичким особинама Ge , Sn и Pb су типични метали. Неке њихове константе дате су у следећој табlici:

О с о б и н е	Ge	Sn	Pb
Боја	сивобела	сребрнасто-бела	плавичасто-бела
Специфична тежина	5,4	7,3	11,3
Температура топљења ($^{\circ}C$)	959	232	327
Температура кључања ($^{\circ}C$)	2700	2360	1740
Електропроводљивост ($Hg = 1$)	0,001	8	5

Тврдоћа и кртост ових елемената брзо се смањује у низу $Ge-Sn-Pb$: док је германијум доста тврд и врло крт, олово се лако пара ноктом и може се исковати у танке листиће. Калај заузима средњи положај. Сви елементи подгрупе германијума лако дају легуре међу собом и са многим другим металима. У неким случајевима, при легирању могу настати хемиска једињења (на пример, типа Mg_2E)⁴.

Калај и олово су веома важни за савремену технику. Знатну примену налазе, такође, нека њихова једињења. Сва једињења олова су изванредно отровна.⁵⁻⁸

Под дејством ваздушног кисеоника германијум и калај се не мењају, а олово се оксидише. Због тога су оловни предмети увек покривени слојем оксида и немају сјајни метални изглед. Покожица оксида на обичној температури штити метал од даље оксидације, али при загревању ова иде даље и олово се постепено потпуно оксидише. При загревању на ваздуху почиње да се оксидише и калај. Германијум се једини с кисеоником тек изнад 700° . Сва три елемента се непосредно једине са халогенима и сумпором.

Вода не дејствује на германијум и калај. Са олова она постепено скида заштитну оксидну покожицу и тиме помаже његову даљу оксидацију. Најбољи растварач за олово је разблажена азотна киселина, а за германијум и калај — царска вода. У напонском реду Ge стоји између бакра и сребра, Sn и Pb непосредно испред водоника. Зато их лако истискују из њихових соли многи метали (на пример, цинк).⁹⁻¹⁰

За германијум и његове аналогije је карактеристична позитивна валенца — 4 и 2. Према томе постоје два низа једињења ових елемената. За германијум су много типичнија једињења у којима је четворовалентан. Код калаја разлика је већ знатно мања, мада су под обичним условима једињења четворовалентног Sn постојанија. Напротив, код олова су много типичнија једињења у којима је оно двовалентно. У вези с тим, једињења двовалентних Ge и Sn су редукциона средства (и то врло јака), док су једињења четворовалентног Pb — оксидациона (исто тако врло јака). Али прелаз од ниже ка вишој позитивној валентности, по правилу, лакше иде у базној средини, док обратни прелаз — у киселој. Због тога су редукционе особине двовалентних Ge и Sn у базној средини изражене јаче, него у киселој, а четворовалентно Pb , које је врло јако оксидационо средство у киселој средини, у базној то није.

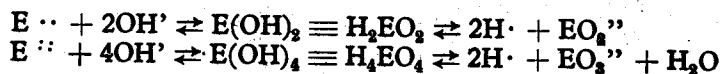
За све елементе подгрупе германијума познати су оксиди типа EO и EO_2 . Први се обично зову оксиди, други — диоксиди. У сагласности с најтипичнијим валентностима, при жарењу Ge и Sn на ваздуху постају њихови

в и ш и оксиди, док при жерењу Pb — н и ж и (PbO). Остали се могу добити само посредним путем.

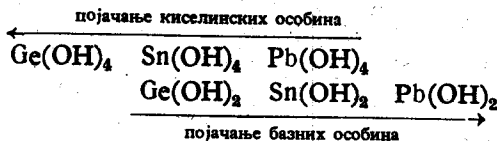
Сви поменути оксиди су чврсте материје. Оксиди германијума и калаја су црне боје, PbO — жућкастоцрвене, GeO₂ и SnO₂ — беле, PbO₂ — тамно-мрке. У води су скоро нерастворни.¹¹⁻¹⁴

Пошто се оксиди ових елемената непосредно скоро не једине с водом, одговарајући хидроксиди добијају се обично посредним путем (дејством јаких алкалија на растворе одговарајућих соли). Ови хидроксиди су аморфни талози беле боје (осим тамног Ge(OH)₂ и мрког Pb(OH)₂). У води су једињења германијума приметно растворљиви, док је растворљивост осталих врло мала.

По својим хемиским особинама сви поменути хидроксиди су типична а м ф о т е р н а једињења. Дисоцијација њиховог раствореног дела збива се у крајњој линији (ако се не води рачуна о њеној поступности) по схемама:



Који је од праваца дисоцијације карактеристичан код појединих претставника, види се из следећег упоређења:



Најјаче киселе особине има хидроксид четворовалентног германијума, који је, ипак врло слаба киселина. Базна својства су најјаче изражена код Pb(OH)₂, који води даје знатну алкалну реакцију.

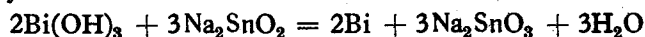
Услед свог аморфног карактера, наведени хидроксиди растварају се и у jakim алкалијама и у киселинама. У првом случају постају соли киселина типа H₂EO₃ или H₂EO₂, које садрже Ge, Sn или Pb у саставу а н ј о н а, док у другом — постају соли ових елемената с к а т ј о н и м а E^{··} или E^{····}.¹⁵⁻¹⁷

Од хидроксида PbO₂ као киселине и Pb(OH)₂ као базе, изводе се два м е ш о в и т а оксида олова — Pb₂O₃, наранџасте боје и Pb₃O₄ (минијум) отвореноцрвене боје. Први оксид је оловна со мета оловне киселине (H₂PbO₃), други — о р т о оловне киселине (H₄PbO₄). Према томе, оба оксида — PbPbO₃ и Pb₂PbO₄ — једновремено садрже атоме олова различите валентности. У води су практично нерастворни.¹⁵⁻¹⁹

Соли киселина типа H₂EO₃ које постају када на диоксиде или њихове хидроксиде дејствујемо jakim алкалијама, зову се германати, одн. ст а н а т и, одн. п л у м б а т и. Већина ових једињења је безбојна, а само неке од њих (на пример, соли Na н K) лако се растварају у води. Пошто су киселине типа H₂EO₃ слабе, то раствори њихових соли услед хидролизе показују јако алкалну реакцију. Кристаласт натријумстанат (Na₂SnO₃ · 3H₂O) употребљава се при бојењу тканина.²⁰⁻²²

Соли киселина типа H₂EO₂ зову се германити, одн. станити, одн. п л у м б и т и. По особинама оне су уопште сличне германатима, станатима и плумбатима, али се одликују знатно мањом постојаношћу и још нису добијене у кристалном стању. Пошто су изванредно слабе, киселине H₂EO₂ граде соли врло јако хидролизоване у раствору. Дејством оксидационих средстава оне лако прелазе у соли одговарајућих киселина типа H₂EO₃. Ово се нарочито односи на германите и станите, који су врло јака редуку-

циона средства. Например, станил редукује хидроксид тровалентног бизмута у метал:



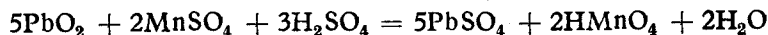
Ова се реакција примењује у аналитичкој хемији.²³⁻²⁴

Због слабих базних особина хидоксида Ge, Sn, Pb у четворовалентном стању, соли које гради с катјонима E⁴⁺ јако се хидролизују у растворима. Од свих ових једињења најзначајнији су халогениди типа EX₄, који су познати за све поменуте елементе и халогене (осим PbBr₄ и PbJ₄). По физичким особинама они (изузев SnF₄ и PbF₄) скоро нису типичне соли већ аналогije једињења Si и C. Например, SnCl₄ је безбојна течност.

Карактеристична особина халогенида EX₄ је њихова јако изражена склоност за адцију. Например, SnCl₄ лако гради комплексе с H₂O, NH₃, оксидима азота, PCl₅ итд., као и са алкохолима, етрима и многим другим органским једињењима. Врло су постојана комплексна једињења већине халогенида EX₄ с халогеноводоничним киселинама (углавном типа H₂[EX₆]), као и соли које се изводе од оваквих комплексних киселина. Например, из смеше раствора SnCl₄ и NH₄Cl кристалише комплексна со састава (NH₄)₂[SnCl₆], чији раствор показује неутралну реакцију на лакмус. У доста великим концентрацијама, она се приметно не хидролизује чак ни при кључању.²⁵⁻²⁹

Соли кисеоничних киселина за четворовалентне Ge, Sn и Pb нису карактеристичне. Добивени су, например, сулфати E(SO₄)₂ и ацетати E(CH₃COO)₄. Све се оне лако хидролизују.³⁰

Једињења четворовалентног олова су искључиво јака оксидациона средства. Тако, при кувању са 30% сумпорном киселином, PbO₂ оксидише двовалентни Mn у перманганову киселину, без обзира на то што је већ и ова сама врло јако оксидационо средство. Реакција иде по једначини:



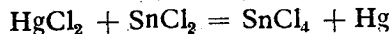
Оксидациона својства четворовалентног олова искоришћују се у пракси за израду оловних акумулатора.³¹

Супротно халогенидима EX₄, халогенски деривати двовалентних Sn и Pb имају већ потпуно јасно изражен карактер соли. Сви они лако кристалишу, топе се само на релативно високим температурама и хидролизују се у раствору у знатно мањем степену него одговарајући халогениди EX₄. Унеколико ближе овима по особинама стоје мало постојани још рђаво проучени халогениди двовалентног германијума.³²⁻³³

У вези са слабљењем базних особина у низу хидоксида Pb(OH)₂ — Sn(OH)₂ — Ge(OH)₂, хидролиза одговарајућих соли увећава се у истом том реду: док су соли двовалентних Pb хидролизоване само незнатно, дотле вода скоро потпуно разлаже једињења двовалентног германијума у разблаженим растворима. Соли Sn^{..} стоје у средини.

Већина соли Sn^{..} безбојна је и лако се раствара у води. Услед тежње Sn^{..} да пређе у Sn⁺⁺, једињења двовалентног калаја (а такође, али у још јачем степену — германијума) јесу јака редукциона средства. Њихови раствори постепено се оксидишу већ ваздушним кисеоником. Под утицајем светлости оксидација се приметно убрзава.

Практично највећи значај од соли Sn^{..} има станохлорид (SnCl₂), који се у трговини налази у облику безбојних кристала састава SnCl₂ · 2H₂O. Он се примењује углавном као веома јако редукционо средство. Например, он редукује соли живе до метала:



Соли кисеоничних киселина двовалентног калаја (и германијума) мало су познате. Од њих SnSO_4 се употребљава при електролитичком лужењу (тј. покривању других метала калајем). Слично свим осталим производима двовалентног калаја, ова со је отровна.

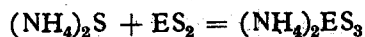
Супротно аналогним једињењима калаја соли двовалентног олова немају редукционих особина. Већина их је безбојна и тешко растворна у води. Од оних који се често срећу у пракси добро се растварају само нитрат $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ и ацетат $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$.³⁴⁻³³

Сулфиди који одговарају типовима ES и ES_2 могу се добити (изузев PbS_2) како сувим путем (полазећи од елемената) тако и дејством сумпорводоника на растворе одговарајућих соли, који садрже јоне E^{2+} или E^{4+} . У последњем случају они дају талогне следећих боја:

GeS_2	SnS_2	GeS	SnS	PbS
бео	жут	мрко-црвен	мрк	црн

У води и разблаженим киселинама поменути сулфиди се практично не растварају. Изузетак чини GeS_2 , који се приметно раствара и хидролизује у води.

Сулфиди типа ES и ES_2 битно се разликују један од другог по свом понашању према амонијумсулфиду. Док на прве овај не дејствује, догле други лако прелазе у раствор, градећи амонијумове соли т и о г е р м а н и ј у м о в е (H_2GeS_3) и т и о к а л а ј н е (H_2SnS_3) киселине по схеми:



Услед непостојаности ових тиокиселина у слободном стању, приликом закисељавања раствора њихових соли поново се талогне одговарајући сулфиди ES_2 .³⁹⁻⁴⁵

Донекле као изузеци у хемији Ge , Sn и Pb стоје њихова водонична једињења. За двовалентно стање елемената ова нису карактеристична а у четворовалентном — њихова постојаност у низу Ge—Sn—Pb смањује се толико брзо да је постојање PbH_4 могло бити само констатовано (по испарљивости олова при додиру са атомским водоником), у чистом стању, међутим, није добијен. Хидриди германијума и калаја постају поред водоника као незнатне примесе, када се легуре ових елемената с магнезијумом разлажу киселинама. Од водоника се могу одвојити хлађењем смеше гасова течним ваздухом.

Просторна структура хидрида EH_4 одговара правилном тетраедру са атомом E у центру. По физичким особинама GeH_4 и SnH_4 врло су слични аналогним једињењима Si и C . То су, такође, безбојни гасови с ниским температурама топљења и кључања, као што се то види из таблице.

Материја	CH_4	SiH_4	GeH_4	SnH_4
d (ЕН) (Å)	1,09	1,49	1,54	1,72
Температура топљења (°C)	—184	—185	—166	—150
Температура кључања (°C)	—162	—112	—88	—52

При стајању, хидриди германијума и калаја постепено се разлажу на одговарајући слободан елемент и водоник. Овакво распадање у случају GeH_4 врши се брзо изнад 280° , у случају SnH_4 — већ на око 150° . Вода, а тако исто и разблажени раствори киселина и алкалија разлажу их релативно лагано. Оба хидрида су по својој токсичности блиска арсеноводонику.⁴⁶⁻⁵²

Допуне

1) Још 1871 године Д. И. Менделеев је претсказао постојање германијума, који је тек 1886 године пронашао Винклер (VI, § 1). Калај и олово спадају у елементе најраније познате човечанству. На пример, још Египћани су топили Sn и Pb из руда већ 3000 година пре наше ере.

2) Германијумом богати минерали — германит ($\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{CuS} \cdot \text{GeS}_2$) и аргиродит ($4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$) — налазе се веома ретко. Напротив, трагови германијума доказани су у свим силикатима, који су испитивани на његов садржај. Знатно веће количине овог елемента (до 1%) понекад се налазе у пепелу камених и мрких угљева.

Калај се налази скоро искључиво у облику каситерита (SnO_2). Прерада калајних руда је рентабилна (тј. економски повољна) већ при садржају 0,2% Sn. Индустриски најважнија руда олова је галенит (PbS). Мањи индустриски значај има минерал церусит — PbCO_3 . Олово се концентрише у неким биљкама, при чему тај садржај може да достигне и до 3% од тежине.

3) Пречишћавање металног олова најбоље се може извести електролизом. Као електролит служи притом раствор PbSiF_6 ; у својству аноде узима се плочица техничког метала, а на катоди се таложи веома чисто олово (99,99%).

4) Савијање калајних шипки праћено је карактеристичним пуцкетањем, проузрокованим међусобним трењем појединих кристала. Осим обичног калаја (спец. теж. 7,3), познате су још две алотропске модификације овог елемента. Испод $+13^\circ$ постојана је сива прашкаста модификација (спец. теж. 5,8). Брзина прелаза обичног калаја у ову модификацију на температурама мало нижим од $+13^\circ$ врло је незнатна. Зато се такав прелаз, при коме би се предмет од калаја распао у сиви прах, обично и не дешава. Ипак се он примећује на старинским музејским предметима и медаљама од калаја.

Брзина прелаза у сиву модификацију јако се повећава снижавањем температуре, достижући максимум на -33° . Прелаз се знатно лакше одиграва при додиру обичног калаја с већ промењеним. Због тога је могуће да се калајни предмети „заразе“ један од другог и да на тај начин прошире „болест“, врло оштроумно названу „калајном кугом“. Ова је неки пут достигала знатне размере у средњем веку, када се домаће посуђе имућних слојева грађанства израђивало претежно од разних легура на бази калаја. Најчешће су страдале цеви оргуља рађене од чистог калаја. Године 1912 услед распадања калајем лемљених судова са течним горивом настрадала је експедиција Скота на јужном полу. Са калајном кугом треба нарочито рачунати при чувању залиха калаја.

Границе постојаности обичне модификације калаја, који кристалише у тетрагоналној системи, крећу се од $+13$ до $+161^\circ$. Изнад ове температуре калај прелази (на 200° доста брзо) у ромбичну модификацију, специфичне тежине 6,6 окарактерисану великом кртошћу. Због тога се калај загрејан изнад 200° може лако ступати у ситан прах.

5) Метални германијум има за сада само веома ограничену практичну примену у (радиотехници). Калај се употребљава углавном за калаисање гвожђа у циљу чувања од рђања („бели лим“ за индустрију конзерви). У облику врло танких листића (тзв. ста-
о л а) употребљава се за израду кондензатора у електротехничкој индустрији. Олово се употребљава за израду акумулаторских плоча, облога електричних каблова, метала и сачме, као заштита од рентгенских и γ зракова, а такође као материјал за израду апаратуре у хемиској индустрији (цевоводи итд.). Врло велике, количине оба метала троше се за израду низа технички важних легура.

6) Најважније легуре Sn и Pb су различите бронзе (легура Cu и Sn), легуре за лежишта осовина (б а б и т и, израђени обично на бази Pb или Sn и који садрже од других метала Sb и Cu), типографске легуре (5—30% Sn, 10—20% Sb, остало Pb) и обична легура за лемљење (30—70% Sn, 70—30% Pb). Добра замена легуре за лемљење је јефтинија легура састава: 90% Pb, 6% Sn, 4% Sb. У последње време све већи значај добијају и легуре за лежишта осовина приближног састава 98% Pb, 1% Ca, 1% Ni.

7) Светска производња калаја износила је 1800 год. 4 хиљ. тона, 1900 — 85 хиљ. тона, 1940 — 250 хиљ. тона. Светска производња олова износила је 1800 год. 30 хиљ. тона, 1900 — 875 хиљ. тона и 1940 — 1700 хиљ. тона.

8) Стално уношено у организам, чак и у врло малим дозама, олово се не излучује из њега, већ се, нагомилава (заменујући делимично калцијум у $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ коштаног скелета), при чему се његово отровно дејство постепено појачава. Тровање оловом јавља се понекад као професионална болест оних радника који стално имају посла с легурама или препаратима олова (типграфски словослагачи). Први симптоми хроничног тровања јесу стварање сиве превлаке на деснима и болови у стомаку. Затим настају различити поремећаји нервног система. Максимална допуштена количина Pb у ваздуху индустриских предузећа износи 0,00001 мг/л. Акутно тровање оловним препаратима изазива тешке поремећаје органа за варење. Као средство прве помоћи при јаком тровању примењује се разблажени раствор H_2SO_4 .

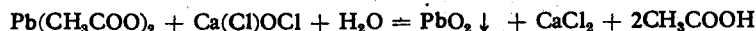
9) Понашање елемената подгрупе германијума према појединим киселинама битно је различито. Со на киселина не дејствује на германијум. Калај се само веома лагано раствара у разблаженој HCl, док с концентрованом (нарочито при загревању) реакција иде

по схеми: $\text{Sn} + 2\text{HCl} = \text{SnCl}_2 + \text{H}_2$. Када се на олово делује са HCl , онда се оно покрива заштитним слојем тешко растворљивог PbCl_2 , који спречава његово даље растварање. Аналогно је дејство с у м п о р н е киселине на олово, али само дотле док њена концентрација не пређе 80%. При већим концентрацијама H_2SO_4 ствара се лако растворљива кисела со $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$, која више не штити олово од даљег дејства киселине. На германијум разблажена сумпорна киселина не дејствује, на Sn — скоро не дејствује. У врелој јакој H_2SO_4 оба елемента се растварају с издвајањем SO_2 и стварањем соли типа $\text{E}(\text{SO}_4)_2$. Дејством а з о т н е киселине на Ge постаје талог од хидрата диоксида — $x\text{GeO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Аналогно дејствује концентрована азотна киселина и на калај. Напротив, у јако разблаженој хладној HNO_3 калај се лагано раствара, градећи $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$. Водоник се притом не издваја, већ се троши на редукцију азотне киселине. При дејству HNO_3 на олово ствара се $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Ова со је нерастворна у конц. HNO_3 и штити метал од даљег дејства киселина. Напротив, у води се лако раствара и зато се у разблаженој азотној киселини олово лако раствара.

Раствори алкалија скоро не делују на германијум (међутим, при једновременом присуству H_2O_2 лако се раствара). Калај и олово се споро растварају у jakim алкалијама с издвајањем водоника и стварањем соли типа Na_2EO_2 . Растворљивост калаја у алкалијама искоришћује се за скидање овога са старих кутија за конзерве, после чега се метал електролитички издваја из раствора. Због високе цене калаја његова регенерација има велики економски значај.

10) На постојаност олова према в о д и врло јако утиче количина у води раствореног угљендиоксида. Мале концентрације овог чине олово постојаним услед стварања на његовој површини практично нерастворног PbCO_3 . Напротив, при вишим концентрацијама CO_2 ствара се кисели карбонат олова $[\text{Pb}(\text{HCO}_3)_2]$, који лако прелази у раствор. Употреба воде за пиће, која га садржи, води постепеном хроничном тровању оловом. У древном Риму, где су се за водовод употребљавале оловне цеви, такво тровање било је, изгледа, веома распрострањено. То доказују резултати анализа земних остатака старих Римљана.

11) Технички се SnO_2 (т.т. 1900°) и PbO (т.т. 886° , т.кљ. 1470°) добијају жарењем метала на ваздух. Стано оксид (т.т. 1040° , т.кљ. 1700°) добија се загревањем раствора SnCl_2 са алкалијама. У интервалу од $400\text{—}1040^\circ$ он се разлаже по схеми: $4\text{SnO} = \text{Sn}_2\text{O}_4 + \text{Sn}$. За добијање PbO_2 најчешће се примењује реакција оловоацетата и хлорног креча која тече по схеми:



При загревању PbO_2 долази до постепеног стварања нижих оксида олова:



12) Од свих оксида германијума и његових аналогнија у води је донекле растворан само GeO_2 (око 4 *g/l* на 20°). Нижи оксиди (типа EO) доста се лако растварају у киселинама, док се виши (типа EO_2) у њима тешко растварају. Ово се нарочито односи на SnO_2 , који прелази у раствор тек при дугом загревању с концентрованом H_2SO_4 . У jakim алкалијама оксиди германијума су доста лако растворљиви: PbO_2 , SnO и PbO — знатно теже, SnO_2 је — практично нерастворан. Напротив, т о п љ е њ е м са сувим алкалијама калајдиоксид се може лако превести у растворно стање.

13) Германијумдиоксид (т.т. 1115° , т.кљ. 1200°) има велики значај за индустрију оптичког стакла, пошто се при делимичној замени силицијумдиоксида њиме добију веома прозачна стакла која јако преламају светлост. Калајдиоксид се употребљава у керамичкој индустрији за спремање различитих емајла и глазура, а и за брушење стакла. Оловодиоксид (понекада неправилно назван пероксид) употребљава се у индустрији шибца. Стано-оксид се примењује у индустрији стакла (за добијање рубинског стакла) и при десиновању тканина (као редукционо средство). Оловооксид је познат у двема модификацијама: жути („масикот“) и црвени („глећ“). Испод 489° као постојани облик јавља се глећ. Оловооксид се употребљава у низу различитих индустрија и за справљање смеше са глицерином као кит за метале, стакло и камен.

14) Оловно-глицерински кит се справља пажљивим мешањем добро осушене глећи са безводним глицерином (у тежинском односу 5 : 1). Он почиње да везује кроз 30—40 минута, а за неколико часова очвршћава (услед стварања глицерата олова). Створена чврста маса непропустљива је за гасове и воду, има високу механичку отпорност и издржава загревање до 300° .

15) У главном тексту поменути хидроксиди — $\text{E}(\text{OH})_2$ и $\text{E}(\text{OH})_4$ — су најпростији. Уствари, талози хидоксида садржавају променљиве количине воде и њихов састав се

претставља општијим формулама $x\text{EO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ и $x\text{EO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. За неке хидратне облике позната су одговарајућа комплексна једињења. Таква једињења су, на пример, у случају хидрата $\text{SnO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ соли комплексне калајно-молибденове киселине типа $\text{M}_3[\text{Sn}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$, где је M — једновалентни метал. Аналогна хетерополикиселина позната је и за германијум.

16) У процесу постепене неутрализације разблажених (0,01—0,1 M) киселих раствора соли двовалентног калаја и олова $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и $\text{Pb}(\text{OH})_2$ таложе се при $\text{pH} = 2$ и $\text{pH} = 6$. Константа првог ступња базне дисоцијације $\text{Pb}(\text{OH})_2$ једнака је $1 \cdot 10^{-8}$. Константе другог ступња базне дисоцијације ($\text{EOH} \rightleftharpoons \text{E} \cdot + \text{OH}^-$) за $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и $\text{Pb}(\text{OH})_2$ једнаке су $1 \cdot 10^{-12}$ одн. $2 \cdot 10^{-8}$. Киселине које се изводе из германијумдиоксида постоје у два облика — H_2GeO_3 ($K_1 = 8 \cdot 10^{-10}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-13}$) и $\text{H}_2\text{Ge}_5\text{O}_{11}$ ($K_1 = 6 \cdot 10^{-7}$, $K = 2 \cdot 10^{-9}$). За олово-хидроксид позната је само вредност прве константе киселинске дисоцијације: $K_1 = 4 \cdot 10^{-10}$.

17) Хидроксид четворовалентног калаја има јасно изражен карактер гела. Свеже сталожен (на пример дејством NaOH на SnCl_4), он садржи велике количине воде и при испитивању рендгенским зрацима не показује кристалну структуру. При стајању у раствору или при загревању настаје постепено старење. Процес се, изгледа, састоји у полимеризацији молекула $x\text{SnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, која се дешава с издвајањем воде. Као резултат добијају се све крушније и водом сиромашније честице. У одређеном стадијуму старења анализа помоћу рендгенских зракова показује већ у гелу микроструктуру (која одговара структури SnO_2). Овакви гели са јасно израженом унутрашњом кристалном структуром могу се добити и непосредно — они се стварају када концентрована HNO_3 дејствује на метални калај.

Паралелно са старењем гела SnO_2 дешавају се промене не само његових физичких него и хемиских особина. Разлика у хемиским особинама ова два крајња случаја, — свеже сталоженог и јако остарелог гела — толико је велика да се морају засебно проучавати. Из обила свеже таложени облик зове се обично α -калајна киселина, док се дејством концентроване HNO_3 на калај добијени облик зове β -калајна киселина. Док прелаз α -облика у β облик постепено иде спонтано, обрнут прелаз може се извести само стапањем β -облика са алкалијама и накнадним растварањем у киселинама. У табlici је дат упоредни преглед понашања оба облика према HCl и KOH .

α -калајна киселина	β -калајна киселина
<p>Концентрована HCl лако је раствара, градећи SnCl_4.</p> <p>У раствору KOH (како јаком тако и разблаженом) лако се раствара градећи K_2SnO_3. Ова се со може добити и у кристалном стању ($\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).</p>	<p>Под дејством концентроване HCl с талогом се не дешава никаква приметна промена. Ако се затим разблажи водом, талог се пептизује и ствара се бистар сол. Додајући овоме концентровану HCl, настаје коагулација и поновно таложјење β-калајне киселине.</p> <p>У јаком раствору KOH ова се не раствара. Ако се затим јако разблажи водом талог се пептизује и ствара се бистар сол. Из овог последњег не могу да се добију кристалне соли. Упаривање соли води стварању гела SnO_2 који садржи адсорбоване алкалије.</p>

Изоелектрична тачка свеже сталоженог гела $x\text{SnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ лежи на око $\text{pH} = 10$.

18) Структуре оба поменута оксида олова могу се доказати дејством разблажене азотне киселине. При том се, на пример, из минијума растварају две трећине целокупног олова које прелази у $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, док трећи део остаје као PbO_2 . Овим је доказано да се у молекулу минијума налазе два атома двовалентног олова и један атом четворовалентног. На сличан начин доказана је и структурна формула оксида олова (Pb_2O_3).

19) Како Pb_2O_3 тако и минијум могу се добити ако се помешају алкални раствори $\text{Pb}(\text{OH})_2$ и $\text{Pb}(\text{OH})_4$. При том се у присуству релативно малих концентрација алкалија у вишку таложи Pb_2O_3 (као хидрат $\text{Pb}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), а при већим концентрацијама — минијум. Овај се у техници добија загревањем PbO на ваздуху до $450\text{—}500^\circ$, при чему се кисеоник сједињује с PbO . Прах минијума помешан с ланеним уљем понекад се употребљава као кит за цеви, да не би пропуштале гас или воду на саставима.

20) Осим метало-соли, које се изводе од хидратног облика H_2EO_3 (тј. $\text{EO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), познате су такође соли ових елемената, које одговарају о р т о-киселинама H_4EO_4 (тј. $\text{EO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и комплексним хексаоксо-киселинама $\text{H}_2[\text{E}(\text{OH})_6]$ (тј. $\text{EO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Солима

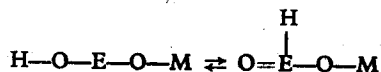
последњег типа припада, например, натријумстанат ($\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$), као и многи други станати. Овај тип једињења, изгледа, главни је тип (бар у раствору) и за плумбате и за германате. Тако, $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ на 110° отпушта воду, прелазећи у Na_2PbO_3 , а овај лако адире воду прелазећи поново у $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$. Термичка постојаност многих плумбата знатно је већа, него PbO_2 . Према томе они могу да се добију загревањем на ваздуху смеше PbO са оксидом (или хидроксидом) одговарајућег метала.

21) Бојење тканина остварује се било непосредно услед јаке апсорпције боје на површину влакана, било услед таложења честица боје у самим порима влакана, што се постиже помоћу различитих метода. У неким случајевима тканина се натапа колоидним раствором боје (какви су у ствари водени раствори многих органских боја) и затим се дејством електролита изазива коагулација тог раствора у самим порима; у другим — тканина се натапа раствором неке материје која још сама није боја, али се одговарајућом хемиском обрадом (на пример, дејством оксидационих средстава) може затим превести у нерастворљиву боју која остаје у капиларима влакана. Међутим, доста често (нарочито при бојењу памука) не може се применити ниједан од поменутих начина. Тада се примењује тзв. бојење мочилом, при чему се на тканинама претходно сталожје материје које се чврсто упију у влакна, затим боје које се добро апсорбују. Пошто у овакве материје долазе и многи хидроксиди (на пример, $x\text{SnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$), то се као мочило употребљавају врло често соли које их дају при хидролизис (на пример Na_2SnO_3).

22) Супротно силицијуму, германијум се одликује стварањем пероксидних једињења. Тако су добијене соли перкиселина састава $\text{Na}_2\text{GeO}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{M}_2\text{Ge}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (где је $\text{M} = \text{Na}$ или K), потпуно постојане само испод 0° . Код калаја позната је само пероксидна со састава — $\text{Na}_2\text{Sn}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; недавно су такође добивени пероксиди $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Sn}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Код олова пероксидна једињења нису позната.

23) Ради спречавања хидролизе станита њихови раствори морају садржавати вишак алкалија. Ако је њихова концентрација мала, у раствору се лагано врши реакција распадања по схеми: $\text{NaHSnO}_2 = \text{NaOH} + \text{SnO}$. Услед ове реакције раствор станита при дугом стајању (брже при загревању) добија црну боју. У присуству већег вишка алкалија, реакција распадања иде по схеми: $2\text{NaHSnO}_2 = \text{Na}_2\text{SnO}_3 + \text{Sn} + \text{H}_2\text{O}$. Захваљујући издвајању финих честица Sn , раствор се услед овог процеса такође боји црно. Аналогна реакција је карактеристична и за германите, али у јако алкалној средини преовлађује процес распадања према схеми: $\text{NaHGeO}_2 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{GeO}_3 + \text{H}_2$. Основни облик у коме се у алкалном раствору налазе германити, станити и плумбити, вероватно је $\text{M}[\text{E}(\text{OH})_3]$, где је M — једновалентни метал.

24) За соли типа MHEO_2 елемената четврте групе могућа је, уопште узевши, таутомерија по схеми:



У низу елемената $\text{Pb}-\text{Sn}-\text{Ge}-\text{Si}-\text{C}$ једињењима Pb (плумбитима) без сумње одговара прва од ових структура, једињењима C (солима мравље киселине) — друга. Што се тиче осталих елемената, за Si је такође карактеристична друга структура, док у случајевима Ge и Sn вероватно практично постоји равнотежа између оба облика.

25) Нека физичка својства халогенида EX_4 изнета су у табlici:

Материја	GeF_4	GeCl_4	GeBr_4	GeJ_4	SnF_4	SnCl_4	SnBr_4	SnJ_4	PbF_4	PbCl_4
Боја	б е з б о ј н и	ж у т	ж у т	б е з б о ј н и	ж у т	ж у т	ж у т	б е з б.	ж у т
Тач. топ. ($^\circ\text{C}$)	-15	-50	+26	146		-32	+31	144	600	-15
Тач. клъ. ($^\circ\text{C}$)	-36	+86	186	375	705	114	202	341		

Флуорид четворовалентног олова може да се добије дејством флуора на PbF_2 на 250° . Оловотетрахлорид се ствара реакцијом PbO_2 и јаке HCl на хладно. Он је крајње непостојан и брзо се распада на PbCl_2 и Cl_2 под дејством светлости и већ у присуству трагова влаге.

26) Практично најважнији од свих поменутих халогенида EX_4 је калајтетрахлорид (SnCl_4). У техници се обично добија дејством сувог хлора на кутије конзерви. Суви хлор не дејствује на гвозђе, међутим, са танким слојем калаја лако гради SnCl_4 . Калајтетрахлорид се пуши на ваздуху (услед хидролизе на рачун атмосферске влаге). Лако се меша с многим слабо поларним растварачима, а и сам је добар растварач за многе неелектролите (J_2 , P , S итд.). Из воденог раствора калајтетрахлорид се издваја обично (у интервалу темпер. $19-56^\circ$) у виду безбојног кристалохидрата $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

27) У случају германијума (као и са силицијумом) познати су германофлуороводонична киселина (H_2GeF_6) и њене соли, на пример, термички постојани K_2GeF_6 (т.т. 730° , т. клъ. 835°). Ипак, за германијум је познат слабо постојан Cs_2GeCl_6 ,

а са Sn и Pb добијене су аналогне соли са свим халогенидима EX_4 , па чак и оних киселина које у слободном стању нису познате. Такве су соли олова $H_2[PbBr_6]$ и $H_2[PbJ_6]$. У облику кристалохидрата издвојене су и неке слободне комплексне киселине, например $H_2[SnCl_6] \cdot 6H_2O$ (т. т. 20°). Са Sn и Pb познате су такође соли киселина типа $H_4[EF_6]$. Комплексни флуориди четворовалентног олова интересантни су у том погледу што се њиховом термичком дисоцијацијом може добити слободан флуор. Тако, при загревању $K_2H[PbF_6]$ изнад 250° распадање иде по једначини: $K_2H[PbF_6] = HF + 3KF + PbF_2 + F_2$.

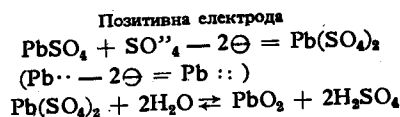
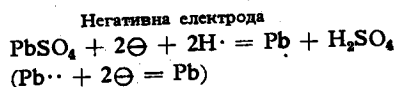
28) Стварање киселина типа $H_2[EX_6]$ у раствору чини да је хидролиза халогенида EX_4 непотпуна. Узимајући у обзир ову чињеницу, једначина хидролизе, например $SnCl_4$, изгледа: $3SnCl_4 + 4H_2O \rightleftharpoons Sn(OH)_4 + 2H_2SnCl_6$. На тај начин, хидролизи се подвргава само једна трећина целокупне количине $SnCl_4$ која се налази у раствору, али хидролиза те трећине практично је потпуна, тј. до слободне базе.

29) Од једињења ових елемената, који садрже једновремено и кисеоник и халоген, интересантан је аналоган по саставу фосгену оксид хлорид германијума ($GeOCl_2$). Ова материја је безбојна, зетнићава, у обичним растворачима нерастворљива течност (т. топљ. -56°). Вода разлаже брзо $GeOCl_2$, при чему не постаје германијумова киселина, већ $Ge(OH)_2$. Производи термичког разлагања су хлор и оксид германијума. Овај последњи се добија у жутој модификацији, која изнад 650° прелази у обичну црну.

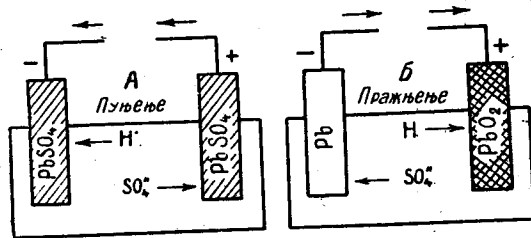
30) Сулфат четворовалентног калаја $[Sn(SO_4)_2]$ постаје када на метални Sn дејствује врела јака H_2SO_4 . Он се издваја из раствора у виду безбојних игала састава $Sn(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Жут кристаласт прах $Pb(SO_4)_2$ може се добити електролизом 80% H_2SO_4 са оловним електродама. Са сулфатима K, Na и сличних метала, дисулфат олова гради жуте двојне соли става $M_2[Pb(SO_4)_2]$. Вода потпуно хидролизује $Pb(SO_4)_2$ издвајајући PbO_2 . Аналогно хидролизи подлеже и $Ge(SO_4)_2$, који се може добити загревањем смеше $GeCl_4$ са SO_3 у затопљеној цеви.

Оловотетраацетат $[Pb(CH_3COO)_4]$ постаје када дејствује топла сирћетна киселина и хлор на минијум по реакцији: $Pb_3O_4 + 8CH_3COOH + Cl_2 = 2Pb(CH_3COO)_4 + PbCl_2 \downarrow + 4H_2O$. При хлађењу раствора $Pb(CH_3COO)_4$ кристалише у облику белих игала (т. т. 175°). Сличан карактер имају кристали $Ge(CH_3COO)_4$ (т. т. 156°) и $Sn(CH_3COO)_4$ (т. т. 253°). Са четворовалентним оловом познате су соли и низа других органских киселина.

31) Оловни акумулатор (сл. 231) састоји се из решеткастих оловних плоча напуњених пастом од PbO и воде и замочених у 30% сумпорну киселину (спец. теж. 1,2). По реакцији $PbO + H_2SO = PbSO_4 + H_2O$ на површини плоча ствара се слој тешко растворљивог оловосулфата. Ако сада кроз цео систем пропустимо једносмислену електричну струју у правцу показаном стрелицом (сл. 232, А), онда у плочама теку следеће реакције (процеси при пуњењу):



На тај начин, при пуњењу акумулатора негативна електрода се претвара у сунђерасту масу металног олова, позитивна електрода — у PbO_2 , док се концентрација сумпорне киселине у раствору повећава.



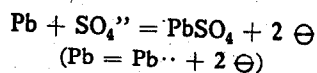
Сл. 232. — Схема рада оловног акумулатора



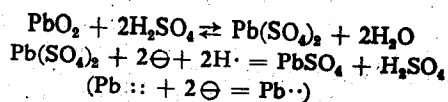
Сл. 231. — Оловни акумулатор

Ако оба пола нису спојена један с другим проводником, акумулатор се може у напуњеном стању чувати врло дуго. Напротив, ако се затвори коло, онда ће кроз исто почети да иде електрична струја од једног пола ка другом у правцу показаном стрелицом (Б, слику 232). Струја се ствара услед следећих реакција, које се дешавају на половима (процеси при пра-жњењу):

На негативној електроди



На позитивној електроди



Ови су процеси супротни онима при пуњењу акумулатора. Док се суштина процеса пуњења састојала у реакцији предаје електрона једног $\text{Pb} \cdot$ другом, која се дешавала уз утрошак енергије, дотле су при пражњењу јони $\text{Pb} \cdot$ привлачили електроне неутралног атома олова, што се вршило спонтано уз ослобађање енергије. Електрична струја при пражњењу оловног акумулатора има напон од 2 V. Спајањем низа таквих акумулатора једног с другим могу се добити батерије довољно моћне да покрећу електрична возила итд.

32) Неке особине халогенида Sn^{2+} и Pb^{2+} дате су у таблица:

Со	SnF_2	SnCl_2	SnBr_2	SnI_2	PbF_2	PbCl_2	PbBr_2	PbI_2
Топлота стварања (ккал/гр-екв)		41	32	19	80	43	33	21
Боја	безбојни		жут	црвени	б	е	з	б
Температура топљења ($^{\circ}\text{C}$)		247	216	320	855	501	337	412
Температура кључања ($^{\circ}\text{C}$)		652	639	714	1290	950	916	954

У стању паре наведени халогениди су мономолекулски, њихови молекули имају троугласту структуру.

Халогениди двовалентног германијума — безбојни GeF_2 и GeCl_2 , жути GeBr_2 и наранџасти GeI_2 — при загревању се лако разлажу по схеми $2\text{GeX}_2 = \text{GeX}_4 + \text{Ge}$. Вода их веома јако хидролизује.

33) Слично халогенидима EX_4 , халогенске соли двовалентних Ge , Sn и Pb могу градити комплексна једињења, али која ни издалека нису тако разноврсна и знатно су мање постојана. Најкарактеристичнији су комплекси типа $\text{M}[\text{EX}_3]$ и $\text{M}_2[\text{EX}_4]$. У разблаженом воденом раствору сви су они скоро потпуно разложени на одговарајуће просте јоне. Напротив, у јачим растворима (или при вишкуну јона X^-) постaje приметна количина комплексних јона. Овим је условљена боља растворљивост халогенских соли Pb у јачим растворима одговарајућих халогеноводоничних киселина или њихових соли у поређењу са чистом водом. За константу непостојаности комплексног јона $[\text{PbI}_4]^{2-}$, наведена је вредност $K = 6 \cdot 10^{-7}$.

34) Како нитрат, тако и ацетат олова („оловни шећер“) добијају се обично растварањем олова у одговарајућим киселинама. Прва од њих служи углавном као полазни материјал за добијање других једињења Pb , друга — у бојарству и медицини („оловни фластер“ итд.). Раствором $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ натопљена и затим осушена хартија не гори када се унесе у пламеи него тиња као труд. Тешка растворљивост PbI_2 , PbSO_4 и PbCrO_4 у води искоришћује се у хемиским анализама за доказивање и квантитативно одређивање олова. Оловохромат се исто тако примењује као жута минерална боја („хромно жуто“).

35) Ниже су наведени подаци о растворљивости неких оловних соли на 20° (гр безводне соли на 100 гр воде):

Анији	NO_3^-	CH_3COO^-	Cl^-	Br^-	NCS^-	F^-	J^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	CrO_4^{2-}
Растворљивост соли	34	31	1	0,8	0,5	0,07	0,06	0,004	0,0003	0,000005

Занимљива особина оловојодида је његова осетљивост према светлости. На влажном ваздуху PbI_2 се разлаже на светлости, градећи PbO и I_2 .

36) Практично важна база на со двовалентног олова је карбонат приближног састава $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, који служи за израду беле уљане боје — оловног белог. Ова боја употребљава се како сама за себе тако и у меши с другим бојама.

Преимущество оловног белог јесте његова велика моћ покривања, а озбиљан недостатак — постепено помрчавање обојених предмета на ваздуху који садржи трагове H_2S (какав је, на пример, градски ваздух), услед прелаза белог базиог карбоната у црни PbS . Због отровности оловног белог, његова употреба је сада забрањена.

37) Како олово бело тако и друге уљане боје справљају се утрљивањем неке обојене чврсте материје с биљним уљима која се суше на ваздуху (обично — ланеним или конопљаним). Сушење ових уља проузроковано је оксидацијом ваздушним кисеоником. Ово се знатно убрзава ако се у уљу налазе мале количине неких оксида (PbO , MnO_2 и т.сл.), који служе као катализатори. Сикативис биљно уље, које садржи такве оксиде, зове се ф и р и с („кувано уље“).

Уљана боја справљена с фирнисом, осим обојене материје (тзв. „пигмента“), садржи увек и иски фини бео прах, који чини да боја постане непрозрачна и који не допушта

да се створе поре при сушењу уља. Као једна таква „основа“ боје служи, на пример, и базни карбонат олова. Он даје боји велику моћ покривања, што омогућава да се на предмет нанесе само врло танак слој боје.

38) Скоро све слике старих мајстора рађене су бојама спрењеним на бази оловног белог. Услед помривања у току времена многе од ових слика већ су у великом степену изгубиле првобитне тонове. Ове слике се могу рестаурирати пажљивим деловањем разблаженим раствором водониксупероксида, јер дејством овог реактива при PbS прелази у бели $PbSO_4$, који се по боји скоро не разликује од базног карбоната олова.

39) Док амонијумсулфид не дејствује на SnS (т.т. 870° , т.к. 1280°), а на GeS скоро не делује, полисулфид их оксидише (на рачун свог сувишног сумпора) до сулфида ES_2 , који затим прелази у раствор. При закисељавању оваквог раствора таложе се сулфиди ES_2 . Супротно SnS (и GeS), оловосулфид се не раствара ни у амонијумполисулфиду. Ова околност је врло важна за аналитичку хемију, јер омогућава да се SnS и PbS одвоје један од другог. Са германијумом, поред тиосоли добивене су и селеносоли типа $M_3[Ge_2Se_7] \cdot 9H_2O$, где је $M = Na$ или K .

40) Непосредну практичну примену од наведених сулфида има углавном само кристални SnS_2 , чији прах под именом „мусивног злата“ улази у састав боја за позлаћивање. Мусивно злато се обично израђује постепеним загревањем до 300° смеше амалгама калаја са сумпорним цветом и NH_4Cl , при чему се SnS_2 добија у виду златножутих љуспица.

41) Нерастворљив у води и органским растварачима црвенотаман PbS_2 може се добити када се на органска једињења олова састава $Pb(SR)_2$ дејствује сумпором у бензолном раствору. Овај сулфид се сам од себе разлаже већ под обичним условима. Пошто се под дејством јаке HCl издваја H_2S_2 , то се он има сматрати као дериват водоникдисулфида и двовалентног олова.

42) Од свих елемената подгрупе најкарактеристичнија једињења са азотом даје германијум. Његов тамно обојени нитрид (Ge_3N_4) може се добити дејством NH_3 на метални германијум (или GeO_2) на 700° . Вода, алкалије и разблажене киселине не дејствују на германијумнитрид, а његово распадање на елементе збива се тек на око 1000° . По саставу аналог мрки нитрид калаја (Sn_3N_4) распада се на елементе већ на 360° .

Осим поменутог, са Ge (и Sn) познат је такође и нитрид састава Ge_3N_2 , у коме је Ge двовалентан. То је тамномрк прах који се лако хидролизује. Распадање Ge_3N_2 на елементе почиње око 500° .

43) Једињења Pb само са азотом непозната су. Наранцасто-црвени имид олова ($PbNH$) може се добити дејством PbI_2 и KNH_2 у течном амонијаку. Ова материја је изванредно непостојана и лако експлодује при загревању или при додиру са водом. Водена пара га разлаже на $Pb(OH)_2$ и амонијак. Познати су производи замене водоника $PbNH$ металом, а такође и трохлорид олова — $PbNCl$.

44) При реакцији $GeCl_4$ с течним амонијаком ствара се германијум димид у облику белог аморфног праха, који загревањем до 150° а затим до 300° , прелази у нитрид према следећој схеми: $Ge(NH)_2 \rightarrow HN(GeN)_2 \rightarrow Ge_3N_4$. Имидни дериват двовалентног германијума ($GeNH$) може да се добије у облику жутог праха дејством течног амонијака на GeI_2 . Вода лако хидролизује ово једињење до $Ge(OH)_2$ и NH_3 .

45) Имид двовалентног калаја ($SnNH$) је мрка аморфна материја, која при загревању (у вакууму до 340°) прелази у Sn_3N_2 с издвајањем амонијака. За четривалентни калај је карактеристична реакција стварања комплексног калијум амидостаната у течном амонијаку, према реакцији $SnI_4 + 6KNH_2 = 4KJ + K_2[Sn(NH_2)_6]$. Последњи се издваја у облику микрокристаличног талога.

46) Станометан (SnH_4) може да се створи у кутијама конзерви услед дејства органских киселина на калај. Могуће је да баш с тим у вези стоје случајски тешких тровања, који су се десили при употреби давно спрењених конзерви за исхрану. Граница допуштене концентрације калаја у њима чини $0,02\%$.

47) Чист моногерман (GeH_4) може се добити дејством амонијумбромида раствореног у течном амонијаку на Mg_2Ge . Осим GeH_4 , познате су и његове најближе хомологије — Ge_2H_6 (т.т. -109° , т.кљ. $+31^\circ$) и Ge_3H_8 (т.т. -106° , т.кљ. 111°). Ове материје постају дејством киселина на Mg_2Ge једновремено са GeH_4 , од кога се могу одвојити фракцијом дестилацијом (под смањеним притиском). Оба једињења су још мање постојана него GeH_4 .

48) Слично силанима, хидриди германијума могу постепено заменити своје водоникове атоме халогенима помоћу халогеноводоника према једначини, на пример: $GeH_4 + HX = GeH_3X + H_2$. Као резултат стварају се одговарајући халогеносупституциони производи.

Од њих је најбоље проучен тзв. германоклороформ (GeHCl_2), који се згодније може добити када се изнад слабо загрејаног спрашеног германијума спроведе гасовит водоникхлорид (по схеми: $\text{Ge} + 3\text{HCl} = \text{GeHCl}_2 + \text{H}_2$). Германоклороформ је безбојна течност, (т.т. -71° , ткљ. 75°). С јодом реагује по схеми $\text{GeHCl}_2 + \text{I}_2 = \text{GeI}_2\text{Cl}_2 + \text{HI}$, а при дејству веће количине воде разлаже се, издвајајући као талог хидроксид двовалентног германијума. Ова чињеница, а такође постојање соли као што је на пример CsGeCl_3 , несумњиво указују на то да германоклороформу одговара комплексна формула $\text{H}[\text{GeCl}_2]$. Међутим, по својим физичким особинама он је веома сличан хлороформу, у коме је угљеник четворовалентан. На тај начин, у германоклороформу имамо интермедијарни тип једињења између молекула са слабо поларним везама (CHCl_3 , SiHCl_3) и типично комплексним једињењима ($\text{H}[\text{SnCl}_2]$, $\text{H}[\text{PbCl}_2]$). Интересантно је да GeHBr_2 и GeH_2 стоје ближе комплексним једињењима него германоклороформ: прва од ових материја почиње да се разлаже на GeBr_2 и HBr већ на $+10^\circ$, док је друга изнад 0° постојана само у присуству вишка H_2 .

49) Различно од CH_4 и SiH_4 , германијумхидрид релативно лако гради дериват у којима је водоник замењен металом. Тако се дејством GeH_4 на раствор металног натријума у течном амонијаку може добити натријумхидрогерманид састава NaGeH_2 . То је чврста, према ваздушном кисеонику непостојана, бела материја, која се разлаже при повишавању температуре, издвајајући водоник. Од других реакција супституције водоника GeH_4 металом занимљива је реакција између њега и раствора AgNO_3 , која тече по једначини: $\text{GeH}_4 + 4\text{AgNO}_3 = \text{GeAg}_4 + 4\text{HNO}_3$. Раствор AgNO_3 разлаже и SnH_4 . Овај се брзо разлаже и при додиру са чврстим алкалијама, концентрованом H_2SO_4 и металним калајем.

50) Изузеци од поменутих донекле су хидриди германијума састава $(\text{GeH}_2)_x$ и $(\text{GeH})_x$. Први се ствара када се калцијумгерманид (CaGe) разлаже разблаженом HCl . То је хемиски веома активна чврста материја жуте боје, која се при загревању распада на елементе. Познато је, такође, бело једињење истог састава, постојано само на ниским температурама. Хидрид $(\text{GeH})_x$ може се добити као чврста мрка маса дејством раствора NH_4Br у течном амонијаку на натријумгерманид (NaGe). Загревањем изнад -33° разлаже се на елементе.

51) По својој атомској структури непосредне аналогије C и Si , елементи подгрупе германијума граде уопште једињења истих типова. Ипак се особине ових једињења мање више правилно мењају у вези с променом хемиског карактера самих елемената.

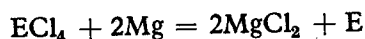
Например, у низу $\text{C} - \text{Pb}$ брзо се смањује постојаност везе $\text{E} - \text{E}$; док су код угљоводоника познати ланци од 70 атома, максимална позната дужина ланца код силицијума износи само 6 (у Si_6H_{14}), код германијума — 3 (у Ge_3H_8). Код калаја, међутим, водонична једињења с ланцима од више атома уопште нису позната. С друге стране, у низу $\text{C} - \text{Pb}$ повећава се координациони број елемената. Например, у случају флуорових једињења максимални координациони број угљеника износи 4 (у CF_4), силицијума и германијума — 6 (у солима H_2EF_6), калаја и олова — 8 (у солима H_4EF_8). Како смањивање постојаности веза $\text{E} - \text{E}$, тако и повећање координационог броја у низу $\text{C} - \text{Pb}$ стоји у непосредној вези с повећањем у истом низу диманзије одговарајућих атома и јона.

52) Једнакост величина координационог броја и валентности угљеника има изванредно велики значај за целу хемију његових једињења, јер то води повећању постојаности многих од њих према разним хемиским дејствима. Ово стоји у вези с чињеницом што се код многих хемиских процеса (нарочито између молекула с везама слабо поларног типа) као први стадијум јавља адисија једне честице на другу и тек после настаје измена атома (или јона) уз стварање нових једињења. Очевидно је да је у овим случајевима када се координациони број елемената поклапа с његовом валентношћу, унутрашња сфера већ цела попуњена и присаједињавање централном атому неког страног молекула, или јона, је отежано. Градитељ комплекса на тај начин је забарикадиран, тј. некако „заштићен“ околним атомима од спољнег утицаја, што чини да процеси у целости теку споро или се практично уопште не дешавају, без обзира на то што би по суштини ствари требало да се дешавају. Управо тако, изгледа, треба објаснити многе карактеристичне разлике угљеникових једињења од аналогних деривата Si , например, велику постојаност CCl_4 према води, растворима алкалија и другим реактивима који лако разлажу SiCl_4 . Нема сумње да је изузетна хемиска инертност угљоводоника у извесном степену условљена једнакошћу валентности и координационог броја угљеника.

§ 7. Подгрупа титана. — Титан је један од елемената који је веома распрострањен у природи. На његов део долази око 0,2% целокупног броја атома земљине коре. Удео његових аналога износи $3 \cdot 10^{-3}\%$ (Zr) и $5 \cdot 10^{-6}\%$ (Hf).

Мада је количина чак и хафнијума у земљиној кори већа него например J, Sb, Bi, ипак титан и његове аналозије још се релативно мало срећу у пракси и често се третирају као „ретки“ елементи. Ово потиче пре свега услед њихове расутости у природи, због чега се налазишта, погодна за индустријску прераду, налазе само на неколико места земљине лопте. Други веома важан чинилац је тешкоћа издвајања ових елемената из њихових природних једињења.¹⁻²

У слободном стању елементи подгрупе титана обично се добијају редукцијом хлорида ECl_4 металним магнезијумом према схеми:



Реакција се одиграва при загревању полазних материја до 900° у атмосфери инертног гаса (под притиском).³

По својим физичким особинама елементи подгрупе титана су типични метали, по изгледу слични челику. У следећој табlici дате су њихове карактеристичне физичке константе:

Особине	Ti	Zr	Hf
Спец. тежина	4,5	6,5	13,3
Температура топљења ($^\circ\text{C}$)	1725	1900	2230
Температура кључања ($^\circ\text{C}$)	3260	5050	5300
Електропроводљивост ($\text{Hg} = 1$)	1	2	3

Сва три метала у чистом стању добро се механички обрађују. Њихови прахови могу да упију веома велике количине водоника.⁴⁻⁵

Под обичним условима елементи подгрупе титана постојани су потпуно према ваздуху и води. Само титан реагује са соном, сумпорном и азотном киселином, док Hf и царска вода растварају сва три метала.⁶

На високим температурама Ti, Zr и Hf хемиски су врло активни. Под тим условима они се енергично једине не само са халогенима, кисеоником и сумпором него и са угљеником и азотом.⁷

Практични значај Ti и Zr нарочито је велики за металургију. Кад се додају при изради челика, могу се кисеоник и азот потпуно удаљити из стопљене масе, захваљујући чему лив-постаје веома хомоген и не садржи шупљина. Хафнијум се употребљава, за сада, скоро искључиво у електротехници и рендгенотехници. Једињења ових елемената (изузев још врло мало проучених једињења хафнијума) налазе доста разноврсну примену у различитим гранама индустрије.⁸⁻⁹

У свим својим најважнијим и најкарактеристичнијим једињењима елементи подгрупе титана су четворовалентни. Сам титан релативно лако гради једињења у којима је тровалентан. Једињења двовалентног титана су малобројна и веома непостојана. Ово се исто тако односи и на једињења тровалентног и двовалентног цирконијума и вероватно хафнијума, чија су једињења по хемиским особинама веома блиска одговарајућим једињењима цирконијума. На тај начин у низу Ti—Zr—Hf иде снижавање постојаности једињења нижих степена валентности, тј. дешава се управо обротно ономе што се јавља код подгрупе германијума.

При жарењу елемената подгрупе титана у атмосфери кисеоника, они сагоревају градећи беле диоксиде (EO_2). Ови су веома тешко топиви, прак-

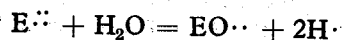
точно нерастворљиви ни у води ни у разблаженим растворима киселина и алкалија. При загревању с концентрованом сумпорном киселином TiO_2 и ZrO_2 прелазе у раствор само лагано, али се лако могу превести у растворно стање дејством HF или топљењем с алкалијама.

Диоксиди Ti и Zr налазе разноврсну практичну примену. На пример, титандиоксид служи за фабрикацију веома добре беле уљане боје („титаново бело“).¹⁰⁻¹³

Услед нерастворљивости диоксида EO_2 у води, одговарајући хидроксиди могу се добити само посредним путем, (на пример, дејством алкалија на једињења типа ESl_4). То су бели, пихтијасте талози, скоро нерастворљиви у води, али који лако граде колоидне растворе. Титанхидроксид има амфотерни карактер, при чему су како базне тако нарочито киселе особине његове изражене веома слабо. При прелазу ка Zr и Hf киселе особине све више слабе, а базне се повећавају. У вези с преовлађивањем базних особина, сви хидроксиди $E(OH)_4$ растварају се у јаким киселинама, а алкалије скоро не дејствују, чак ни на $Ti(OH)_4$.¹⁴

Услед изванредно слабо-киселих особина хидроксида четворовалентних Ti и Zr , њихове одговарајуће соли с металима — титанати и цирконати, могу се добити скоро искључиво стапањем TiO_2 или ZrO_2 са оксидима метала или алкалија. При том су добијене соли најобичнијег типа M_2EO_3 и M_4EO_4 (M — једновалентни метал). Већина титаната и цирконата не раствара се у води, а они који се растварају подлежу практично потпуној хидролизи.¹⁵⁻¹⁷

Пошто су базне особине хидроксида четворовалентних Ti и Zr изражене јаче него киселе, то су соли безбојних катјона Ti^{4+} и Zr^{4+} у воденом раствору постојаније од титаната и цирконата. Хидролиза свих ових веома је знатна и већ у јаким растворима води ка стварању двовалентних радикала титанила ($TiO\cdot$) и цирконила ($ZrO\cdot$) по схеми:



Многе соли титана и цирконијума су једињења управо ових радикала, а не самих јона E^{4+} . Такве су $(TiO)SO_4 \cdot 2H_2O$, $(ZrO)Cl_2 \cdot 8H_2O$ итд. Њихова даља хидролиза иде већ у мањем, али ипак у веома јаком степену (нарочито код једињења титана).¹⁸⁻²⁰

Највећи значај од других једињења Ti , Zr и Hf имају халогениди типа EX_4 . Обично се добијају жарењем смеше одговарајућих диоксида са угљем у атмосфери халогена. Реакција тече по схеми:



Карактер халогенида у низу $Ti-Hf$ битно се мења. Док је, на пример, $TiCl_4$ под обичним условима течност, догле је $HfCl_4$ типична со. Изузев ZrF_4 (и HfF_4), халогениди EX_4 лако су растворљиви у води.

За сва поменута једињења веома је карактеристично стварање комплекса са одговарајућим халогеноводоничним киселинама, а нарочито с њиховим солима. Најтипичнија су комплексна једињења опште формуле $M_2[EX_6]$ (где је M — једновалентни метал). Ова добро кристалишу и несравњено мање хидролизују од полазних халогенида EX_4 . Ово указује на постојаност комплексних јонова $[EX_6]^{2-}$ у раствору.²¹⁻²³

Без обзира на то што елементи подгрупе титана по својој атомској структури нису аналогичне силицијума, ипак се њихова једињења карактеристичне валентности лепо усклађују у један ред са одговарајућим силицију-

мовим једињењима. На пример, врло се правилно мењају особине виших оксида при прелазу од Si ка Hf. Напротив, у низу Si—Pb ова правилност већ не постоји, као што се то, на пример, види из топлота стварања изнетих у табlici (ккал на мол EO_2):

Pb	Sn	Ge	Si	C	Si	Ti	Zr	Hf
65	138	127	203	94	203	219	258	272

Допуне

1) Цирконијум је пронађен 1789 год., титан — 1791 год. Откриће хафнијума уследило је тек 1923 год.

2) Насlage титана срећу се углавном у виду минерала илменита (FeTiO_3) и рутила (TiO_2). Знатне количине титана садрже и неке гвоздене руде, на пример уралски титаномагнетити. Цирконијум се налази углавном у облику минерала циркона (ZrSiO_4) и бадалита (ZrO_2). Минерали у којима би хафнијум био главни састојак за сада нису нађени. Као примеса (око 1%) хафнијум се увек налази у рудама Zr.

3) Најчистији узорци Zr и Hf добивени су путем термичког разлагања одговарајућих пара тетрајодида на усијаној волфрамовој жици, под јако сниженим притиском. За титан су познате две алотропске модификације, са тачком трансформације на 885° .

4) Под обичним условима сваки граматом Ti и Zr упија до 2 грамата водоника, међутим, са повишењем температуре сорпција се јако смањује (до 0,2 грамата на 1100° за Ti). Карактер сорпције изнад 1000° указује на то да се велики део упијеног водоника налази под тим условима у атомском стању. Испод 1000° карактер сорпције се мења, али ипак нека количина атомског водоника, изгледа, заостаје у металу. На ово указује чињеница, што при додиру у струји водоника ижареног титана с ваздухом десорбовани водоник спонтано експлодује, сагоревајући у воду. После сорпције водоника сива боја прашкастог Zr мења се у црну, при чему се издваја знатна количина топлоте. Обе ове последње чињенице говоре за то да се приликом сорпције стварају одређена хемиска једињења. Али кад би то у ствари и било, ова једињења морају бити изванредно непостојана, пошто се металом апсорбована количина водоника мења у зависности од температуре и притиска.

5) При загревању Ti и Zr могу да сорбују такође кисеоник (до 30 атомских процената), при чему се овај процес одиграва са незнатним повећањем запремине метала. У мањим количинама могу да сорбују и друге гасове (N_2 итд.). Већ незнатне количине сорбованих гасова чине метале кртим.

6) Титан разлаже кључалу воду лагано с издвајањем водоника. У разблаженим киселинама теже се раствара од гвожђа, при чему се стварају одговарајући производи тровалентног титана. Концентрована HNO_3 оксидише титан (слично калају) до нерастворне титанове киселине. У растворима алкалија он се раствара с издвајањем водоника и стварањем соли титанове киселине. На сличан начин реагује цирконијум али тек стапањем са алкалијама. Смеша HF и HNO_3 је најактивнији растварач метала подгрупе титана.

7) Непосредна реакција титана са флуором почиње већ на око 150° , а са другим халогенама на $350\text{—}400^\circ$. Титан сагорева у кисеонику изнад 600° , а у азоту — изнад 800° . Слично се понаша и цирконијум.

8) У металургији се титан и цирконијум употребљавају у виду легура са гвожђем — у виду феротитана и фероцирконума које садрже 20—40% Ti или Zr. Ове легуре се израђују обично жарсењем природних минерала Ti и Zr са угљем у присуству руде гвожђа.

9) Већ додаток од 0,1% титана даје челику тврдоћу и еластичност, што чини да је овакав материјал одличан за прављење шина, вагонских осовина, точкова итд. Додатак од 0,1% Zr јако повећава тврдоћу и жилавост челика што је нарочито цењено при изради оклопних плоча и штитова. И Ti и Zr често такође улазе у различите легуре Cu и Al. Цирконијум у праху улази понекада у састав меша за иницијално паљење (скраћује временски интервал између удара игле и изласка зрна). Исти тај прах у мешци са цирконијумнитратом употребљава се за справљање светлећих сигнала, који при сагоревању дају већу количину светлости скоро без дима. Титан се понекада употребљава као катализатор разних реакција које се одигравају уз учешће слободног азота и водоника. Трљањем титана о стакло остаје на овоме веома танка компактна превлака метала, што се може искористити у електроиндустрији за израду јаких отпорника.

10) При загревању TiO_2 (т.т. 1825°) изнад 2200° долази до делимичног издвајања кисеоника са стварањем плавог Ti_3O_5 — (т.т. $\text{TiO}_2 \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$), а затим тамнољубичастиог Ti_2O_3 .

У индустрији стакла титандиоксид служи за израду тешко топљивог стакла; у керамичкој он је често састојак емајла, глазури и порцеланске масе. Прозрачни кристали рутила, добивени вештачким путем у електричној пећи имају већи индекс преламања (2,7) од дијаманта (2,4) и према томе могу да служе за израду драгих каменова лепших од брилијаната. Титандиоксид служи такође као добар катализатор при неким органским реакцијама.

Веома тешко топљив (т.т. 2680°) и у стопљеном стању изванредно постојан према разним хемиским утицајима, циркондиоксид се углавном употребљава за израду ватросталних предмета (лонци за топљење кварца и тсл.). Додатак ZrO_2 емајлу даје овоме велику отпорност и еластичност, а и велику постојаност према температурама и хемиским утицајима. Стакла, која садрже ZrO_2 , нарочито су постојана на дејство алкалија. Хафнијумдиоксид је још теже топљив (т.т. 2770°) него ZrO_2 .

11) Вишим оксидима аналогни *сулфиди* типа ES_2 могу да се добију непосредним узамним дејством елемената при загревању. Титандисулфид се јавља у жутиим кристалима металног сјаја, ZrS_2 — као тамномрк прах или као челик сиви кристали. Оба сулфида се веома тешко топе. Постојани су према ваздуху, води и разблаженим растворима HCl и H_2SO_4 , док их азотна киселина разлаже. При загревању на ваздуху сулфиди ES_2 сагоревају, стварајући одговарајуће диоксиде. Са титаном познати су такође селениди и телуриди типа TiE_2 .

12) На врло високим температурама елементи подгрупе титана лако се једине с угљеником, градећи одговарајуће *карбиде*. Реакција тече са знатним издвајањем топлоте (110 *ккал/мол* за TiC , 44 *ккал/мол* за ZrC). Карбиди Ti , Zr и Hf опште формуле EC јесу кристали металног изгледа, веома тврди и тешко се топе (одговарајуће т.т. 3140°, 3530° и 3890°). Легура састава 20% HfC и 80% TaC се од свих познатих материја најтеже топи (т.т. 4215°). Супротно карборундumu, сви они добро проводе електричну струју, са чиме стоји у вези и употреба карбида титана за израду угљева лучних лампи. Услед своје велике тврдоће TiC и ZrC употребљавају се као материјал за глачање, а осим тога овај последњи као замена дијаманата за резање стакла. Оба карбида су доста активне материје, при загревању лако реагују с халогенима, кисеоником и азотом. Карбидима врло сродни и аналогним начином добијени с l и l и $ц$ и $д$ и Ti и Zr имају састав који одговара општој формули ESi_2 . Са титаном, осим тога, познат је силицид састава Ti_2Si .

13) Аналогно реакцији с угљеником, елементи подгрупе титана лако се на високим температурама једине и са азотом. При том добијени *нитриди* Ti , Zr и Hf , металног изгледа, имају састав који одговара општој формули EN . Они постају из елемената са знатним издвајањем топлоте (око 80 *ккал/мол*). То су врло тврде, тешко топљиве (т.т. 2930°, 2950° и 3310°) и под обичним условима хемиски индиферентне материје, које доста добро проводе електричну струју. Загревањем $ZrCl_4$ до првеног усјања у струји амонијака може се добити нитрид састава Zr_3N_4 . Титан под тим условима гради TiN . Овај је златно жуте боје и због своје изванредне тврдоће употребљава се (уместо дијамантског праха) за глачање драгог камења итд.

14) Позната су два облика хидроксида четворовалентног титана^a — α и β , који се односе међу собом исто онако као и хидроксида калаја. Хидролизом соли нахладно добијени α -хидроксид има аморфни карактер и лако се раствара у киселинама. При стајању (брже при загревању) он почиње да стари и постепено прелази у β -облик, који има микрокристаласту структуру и раствара се само у HF или врелој конц. H_2SO_4 . Старење је карактеристично такође за хидроксид четворовалентног цирконијума. Када се α -облици хидроксида Ti и Zr загреју, онда у одређеном тренутку наступа нагло спонтано усјавање масе, проузроковано њеним прелазом из аморфног у кристално стање.

15) Од титаната и цирконата најзанимљивији је $BaTiO_3$. Ова со има изванредну високу диелектричну константу, што омогућује израду електричних кондензатора изузетно великог капацитета.

16) Осим типова наведених у главном тексту, путем стапања добијени су многобројни титанати састава $xM_2O \cdot yTiO_2$ (при $y > x$), једињења различитих *изоиоликиселина* и *натитана*. Познате су такође соли *хетерополикиселина* титана и његових аналога, на пример соли киселина $H_8[Ti(Mo_2O_7)_6]$ и $H_8[Zr(Mo_2O_7)_6]$.

17) За елементе подгрупе титана карактеристична су *пероксидна* једињења, која лако постају дејством H_2O_2 и алкалија на растворе одговарајућих соли. У слободном стању пероксидни хидрати су пихтијаст талози жутомрке боје код Ti , беле — код Zr . По саставу они одговарају хидроксидама, у којима је једна или више хидроксилиних група замењено групом — $ООН$. Као резултат такве замене, киселе особине хидроксида четворовалентних Ti и Zr толико се појачавају да њихове соли постају у раствору постојане и скоро се не хидролизују. Хидропероксиди Ti и Zr су, према томе, типичне *перкиселине*. Неке њихове соли су добијене и у чврстом стању. Такве су, на пример, соли типа $K_2VO_3 \cdot 6H_2O$, које се изводе од хидроксида, у којима су све четири хидроксилине групе замењене групом $ООН$. Занимљиво је да приликом замене у $Ti(OH)_4$ једног *дела* хидроксилиних група

са — ООН, боја једињења постаје наранџаста, а при даљој замени (која се може спровести само у присуству вишка H_2O_2 и на ниским температурама) добијају се поново безбојна једињења. Постојаност пероксидних једињења повећава се у низу $Ti - Zr$. Сва су она јака оксидациона средства и понашају се у овом погледу аналогно самом водоникпероксиду.

18) Сулфат четворовалентног титана $[Ti(SO_4)_2]$ ствара се при реакцији $TiCl_4$ са SO_2 у SO_2Cl_2 . То је безбојна, изванредно хигроскопна материја. У воденој средини може да се добије само титанилсулфат — $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$. Сулфат четворовалентног цирконијума је познат и у безводном стању и у облику кристалохидрата $Zr(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Занимљиво је да при електролизи раствора овога водоник иде ка катоди док се цирконијум заједно са SO_4^{2-} упућује ка аноди. Ово нас нагони на то да састав хидрата цирконијумсулфата треба формулисати у облику комплексне цирконил-сумпорије киселине. — $H_4[ZrO(SO_4)_2]$. Могуће је да и низ других соли цирконијума има овакву структуру. Ове су познате не само код цирконила већ и код дицирконила ($Zr_2O_3 \dots$).

У комплексима образаваним од сулфата Ti и Zr и других сулфата максимални координациони број централног атома повишава се при прелазу од Ti ка Zr . Тако су комплекси типа $M_2[E(SO_4)_3]$ познати за оба елемента, а типа $M_4[E(SO_4)_4]$ — само за Zr . Титанилсулфат лако ствара комплексе типа $M_2[TiO(SO_4)_2]$. Занимљиви су пероксидни комплексни сулфати Ti и Zr састава $K_2[E(SO_4)_2O_2] \cdot 3H_2O$, који су производи замене једног SO_4^{2-} јона групом $-O-O-$ у комплексима типа $M_2[E(SO_4)_2]$.

19) Нитрати нису карактеристични за титан. Са цирконијумом су познати $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Zr_2O_3(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ и $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$. Последња се лако отпушта један део азотне киселине и прелази у цирконилнитрат.

20) Од деривата других кисеоничних киселина за Zr и Hf нарочито су типични фосфати и $E_2(PO_4)_4$. Они се одликују тиме што су практично нерастворљиви у киселинама и због тога се могу таложити у јако киселој средини. То пружа могућност да се Zr и Hf одвоје од свих других метала (осим Pa).

21) Скоро сви халогениди EX_4 су безбојни (изузев $TiBr_4$, TiJ_4 и ZrJ_4) и под обичним условима чврсти. Хидролиза ових тече у основи према схемама:



Хидролизом настао хидроксид четворовалентног титана почиње да се издваја већ при $pH = 1,5$. Изузетак чине флуориди који са водом граде комплексне киселине типа $H_2[EOF_4]$ и стога скоро не подлежу хидролизи чак и при загревању раствора. Из последњих могу да се издвоје кристалохидрати састава $TiF_4 \cdot 2H_2O$ и $ZrF_4 \cdot 3H_2O$.

Осим хидролизе, врло је карактеристична особина већине халогенида EX_4 што су врло склони реакцијама адитије. У овом погледу они су врло слични одговарајућим халогенидима елемената подгрупе германијума. На пример, како по разноврсности тако и по постојаности производа адитије, $TiCl_4$ стоји веома близу $SnCl_4$.

22) Неке особине халогенида титана (TiX_4) дате су у табlici:

X	F	Cl	Br	J
Боја	безбојан	безбојан	жут	тамноцрвен
Темпер. топљења ($^{\circ}C$) ...		-23	+39	150
Темпер. кључања ($^{\circ}C$) ..	284	136	230	377

По својим физичким константама халогениди титана врло су блиски одговарајућим једињењима Si , Ge и Sn . При реакцији $TiCl_4$ са течним амонијаком ствара се титан тетраамид $[Ti(NH_2)_4]$, који при загревању прелази у димид $[Ti(NH)_2]$. Аналогним путем могу, изгледа, такође да се добију одговарајућа једињења Zr и Hf .

23) За халогениде цирконијума и хафнијума карактеристичан је непосредан прелаз при загревању из чврстог у гасовито стање. Температура на којима напони паре $ZrCl_4$, $ZrBr_4$, ZrJ_4 , $HfCl_4$ и $HfBr_4$, достиже 760 mm , износе 331, одн. 357, одн. 431, одн. 317 и 322 $^{\circ}$. Због тога се њихове тачке топљења могу одредити само под повећаним притиском и леже на 437, односно 450, одн. 499, одн. 432 и 420 $^{\circ}$. Густина пара одговара простим молекулским тежинама.

24) Док су скоро све комплексне соли Zr (и Hf) безбојне, дотле боја једињења титана веома зависи од природе халогена која улази у њихов састав:

Комплексна киселина	$H_2[TiF_6]$	$H_2[TiCl_6]$	$H_2[TiBr_6]$	$H_2[TiJ_6]$
Боја соли	Без- бојна	тамно- жута	крваво- црвена	тамно- црвена

Постојаност производа адитије с халогенидима EX_4 смањује се при прелазу од Ti ка Zr (и Hf) и у низу халогена $F-Cl-Br-I$. Осим основног типа $M_2[EX_6]$, са ZrF_4 добијена су такође једињења типа $M_2[ZrF_7]$, $M_4[ZrF_8]$ и чак $M_6[ZrF_9]$.

25) Као што је већ у главном тексту речено, једињења *тривалентних* елемената су мање или више карактеристична само за титан. Тамнољубичасти оксид Ti_2O_3 (т.т. 1900°) може се добити жарењем TiO_2 до 120° у струји водоника. На $700-1000^\circ$ ствара се интермедијарни производ, плави Ti_3O_5 . У води је Ti_2O_3 практично нерастворан. Хидроксид овога оксида ствара се као тамнокрки талог када се алкалијама дејствује на соли тривалентног титана. Он почиње да се издваја из киселих раствора при $pH = 4$, има само б а з н е особине и у вишку алкалија се не раствара. За $Ti(OH)_3$ најкарактеристичнија је особина што се изванредно лако оксидише кисеоником ваздуха. Ако у раствору нема других материја које се могу оксидисати, онда једновремено с оксидацијом $Ti(OH)_3$ иде и стварање водоникпероксида. У присуству $Ca(OH)_2$ (који одмах везује H_2O_2) реакција к в а н т и т а т и в н о тече по једначини $2Ti(OH)_3 + O_2 + 2H_2O = 2Ti(OH)_4 + H_2O_2$. $Ti(OH)_3$ редукује нитрате до амонијака.

26) Тамнољубичасти прах $TiCl_3$ може се добити пропуштањем смеше пара $TiCl_4$ с вишком водоника кроз цев усијану на 600° . У раствору он такође настаје при редукцији $TiCl_4$ насцентним водоником. Услед редукције безбојни раствор $TiCl_4$ боји се љубичастом бојом, карактеристичном за јоне Ti^{3+} , при чему се из раствора може издвојити кристалхидрат састава $TiCl_3 \cdot 6H_2O$. Познат је и мало постојани зелени кристалхидрат истога састава (в. VIII, § 5, доп. 39). При стајању у отвореном суду раствор $TiCl_3$ постепено губи боју услед оксидације Ti^{3+} до Ti^{4+} кисеоником ваздуха.

27) Са тривалентним титаном познате су такође соли других халогеноводоничних киселина: TiF_3 , $TiBr_3 \cdot 6H_2O$ и $TiI_3 \cdot 6H_2O$. Њихови деривати су комплексне соли типа $M_2[TiX_5]$ и $M_3[TiX_6]$. Са течним амонијаком $TiCl_3$ даје бели кристални производ адичије састава $TiCl_3 \cdot 6NH_3$. Електролитичком редукцијом добијени су л ф а т тривалентног титана $[Ti_2(SO_4)_3]$ у безводном стању је зелене боје. У води се не раствара, а његов раствор у разблаженој H_2SO_4 има љубичасту боју, обичну за соли Ti^{3+} . Од сулфата тривалентног титана изводе се многобројне комплексне соли, углавном типа $M[Ti(SO_4)_3] \cdot 12H_2O$ ($M = Rb$ или Cs) и $M[Ti_2(SO_4)_5]$ с променљивом количином кристалне воде зависно од природе катјона. Титан је, изгледа, тривалентан и у зеленкастоцрном сулфиду састава Ti_2S_3 . Познати су такође амидни и имидни деривати тривалентног титана састава $Ti(NH_2)_3$ и $K[Ti(NH)_2]$. Занимљиво је да метални бакар већ под обичним условима постепено редукује $TiCl_4$, при чему се ствара црно једињење састава $CuTiCl_4$ (тј. $CuCl \cdot TiCl_3$).

28) Од једињења тривалентног цирконијума познати су мрки или црни халогениди ZrX_3 , који постају при загревању одговарајућих халогенида ZrX_4 с металним алуминијумом у затопљеној цеви. Сви су изванредно јака редукциона средства. На пример, они редукују четворвалентни титан до двовалентног. Плавоцрни $HfBr_3$ веома је сличан по особинама $ZrBr_3$. При загревању у вакууму изнад 300° разлаже се по схеми $2HfBr_3 = HfBr_4 + HfBr_2$.

29) Једињења *двовалентних* елемената подгрупе титана још су слабо проучена. Оксид TiO (т.т. 1750°) ствара се као компактна златојукта маса, при загревању у вакууму на 1700° пресоване смеше $TiO_2 + Ti$ или у облику мрког праха при редукцији TiO_2 са магнезијумом (процес тече преко интермедијарно створеног црног Ti_3O_4 , тј. $Ti_2O_3 \cdot TiO$). Кристалише по типу $NaCl$ (в. сл. 63), а у разблаженој сумпорној киселини се раствара с издвајањем водоника. Црвенкасти сулфид TiS , који по спољњем изгледу потсећа на метал, може се добити жарењем TiS_2 у струји водоника (првобитно се при своје стварају сулфиди интермедијарног састава, на пример Ti_2S_3). Познати су такође $TiSe$, $TiTe$ и силицид састава Ti_2Si . Од халогенида су добивени црни $TiCl_2$, $TiBr_2$, TiI_2 , $ZrCl_2$, $ZrBr_2$, ZrJ_2 , и $HfBr_2$. Сви се ови стварају при загревању одговарајућих халогенида EX_3 без приступа ваздуха, уз диспропорцијацију по схеми: $2EX_3 = EX_2 + EX_4$. Титандихлорид може да се добије и редукцијом $TiCl_4$ водоником на 700° . Добро је растворан у води (и алкохолу), а са течним амонијаком даје сиви амонијакат састава $TiCl_2 \cdot 4NH_3$. Раствор $TiCl_2$ може да се добије редукцијом $TiCl_4$ уз помоћ натријумамалгама. Услед оксидације ваздушним кисеоником безбојни раствор $TiCl_2$ брзо тамни, затим постаје љубичаст (Ti^{3+}), и, најзад, поново безбојан (Ti^{4+}). Црни талог $Ti(OH)_2$, добијен дејством алкалија на раствор $TiCl_2$ изузетно се лако оксидише. Црни бромид двовалентног хафнијума спонтано се пали на ваздуху, а при загревању у вакууму изнад 400° распада се по схеми: $2HfBr_2 = Hf + HfBr_4$.

хидрид (B_2O_3), који се затим жари с металним магнезијумом (или натријумом). Реакција иде према једначини:



После пречишћавања производа са соном киселином, (уклањање MgO) остаје елементаран бор као тамно мрк прах, спец. теж. 2,3, који се топи на 2075° , а кључа на 2550° .⁴

Под обичним условима бор је врло инертан. Напротив, на високим температурама он се непосредно једини не само с кисеоником, хлором и бромом, већ и са сумпором и азотом. При врло јаком загревању бор издваја одговарајуће слободне елементе чак и из тако постојаних оксида као што су P_2O_5 , CO_2 и SiO_2 , а такође из оксида многих метала. При топљењу бора с неким од ових последњих постају *бориди* тих метала, например магнезијум борид — Mg_3B_2 .⁵

У односу према ваздуху и води бор је потпуно постојан. Водена пара делује на бор само на температурама црвеног усијања, при чему се ствара B_2O_3 и издваја водоник. У киселинама које нису оксидациона средства бор се не раствара. Концентрирана HNO_3 постепено оксидише бор до борне киселине. Соли ове киселине постају такође при топљењу бора с алкалијама (у присуству оксидационих средстава). У свим својим постојаним једињењима бор је *шрвалентиан*.⁶

Најкарактеристичнија су за бор *кисеонична* једињења. Загрејан на ваздуху до 700° бор сагорева црвенкастим пламеном градећи а н х и д р и д борне киселине по схеми:



Практично, B_2O_3 се најпогодније добија жарењем H_3BO_3 . Анхидрид борне киселине је безбојна, стакласта маса.⁷

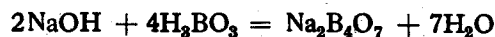
На ваздуху B_2O_3 привлачи влагу, у води се раствара, прелазећи у *борну киселину* по схеми:



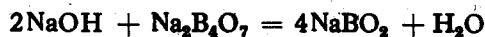
Борна (тачније — *ортоборна*) киселина јавља се у виду безбојних кристала релативно слабо растворљивих у води. При загревању ортоборна киселина губи воду и прелази најпре у *метаборну* (HBO_2), затим у *тетраборну* ($H_2B_4O_7$) и најзад у анхидрид борне киселине. Растварањем у води све ове материје прелазе у H_3BO_3 .

Дисоцијација хидроксида $B(OH)_3$ у раствору иде по киселинском типу. Али борна киселина је врло слаба киселина и према томе из раствора својих соли лако се ослобађа већином других киселина. Њене соли (*борати*) изводе се обично од разних *полиборних* киселина, опште формуле $xH_2O_3 \cdot yH_2O$, најчешће од *тетраборне* ($x = 2, y = 1$). Ова је знатно јача од обичне борне.

Соли $H_2B_4O_7$ постају кадгод се H_3BO_3 неутралише алкалијама, например, по схеми:



Вишком алакалија ове могу бити преведене у одговарајуће *метаборате*:



С друге стране, дејством јаких киселина на тетраборате или метаборате издваја се слободна ортоборна киселина:

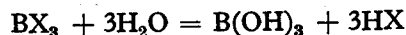


Од бората у води су растворљиве само соли најактивних једновалентних метала. Њихови раствори услед хидролизе показују јаку алкалну реакцију.

За праксу је најважнија натријумова со тетраборне киселине — *боракс*. Он се издваја из раствора у виду великих, безбојних кристала састава $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, који ветре на ваздуху и под обичним условима релативно су мало растворни.

Безводни борати су веома постојани при загревању. С обзиром на такву постојаност бората према жарењу, борна киселина на високим температурама ослобађа већину других киселина из њихових соли. У том погледу (као и по својој малој јачини) борна киселина је врло слична силицијумовој.⁸⁻¹⁶

Халогениди бора опште формуле BX_3 могу се добити непосредном реакцијом елемената при загревању. Халогениди бора су безбојне материје које се услед хидролизе пуше на влажном ваздуху. Борфлуорид (BF_3) је под обичним условима гасовит, BCl_3 кључа на $+18^\circ$, BBr_3 је течност, а BI_3 чврста материја. У воденом раствору сви се они хидролизују по схеми:



За халогениде бора врло су карактеристичне реакције адитије молекула разних других материја, на пример, низа органских једињења. Борфлуорид одликује се од својих аналога тиме што гради и производе адитије с HF и њеним солима. Комплексна *борофлуороводонична* киселина (HBF_4) постојана је само у раствору, при чему су њена киселинска својства знатно јаче изражена него код HF . Већина соли HBF_4 (флуороборати) безбојна је и у води лако растворљива. Многе од њих лепо кристалишу и издржавају доста јако загревање. На пример, KBF_4 се топи на 530° без разлагања.¹⁷⁻²⁴

С водоником бор се непосредно не једини, али дејством киселина на Mg_3B_2 истовремено са слободним H_2 издваја се мала количина смеше разних *бороводоника* (друкчије — *борана*), између којих преовлађује један који по саставу одговара формули B_4H_{10} . Овај се лако распада на B_2H_6 и низ других борана, сиромашнијих водоником.

По својим физичким особинама најпростији борани врло су слични угљоводоникима и силанима, који им одговарају по саставу, као што се то, на пример, види из упоредног прегледа тачака топљења и кључања:

C_2H_6	B_2H_6	Si_2H_6		C_4H_{10}	B_4H_{10}	Si_4H_{10}
-172°	-166°	-129°	Тачка топљења	-138°	-120°	-91°
-88°	-93°	-14°	Тачка кључања	0°	$+18^\circ$	$+107^\circ$

Најпростији борани су безбојни и имају одвратан мирис. У погледу хемиских особина они су слични силанима. Као и ови последњи (и чак у још већем степену), борани су под обичним условима непостојани. Тако се гасовита смеша, добијена при разлагању Mg_3B_2 киселинама, на ваздуху сама од себе запали и сагорева, градећи B_2O_3 и воду. Сагоревање тече с издвајањем велике количине топлоте (484 ккал/мол. B_2H_6), што омогућује употребу борана као веома ефикасног ракетног горива.²⁵⁻³⁷

Допуне

1) Боракс је био познат још старим алхемичарима и спомиње се већ у списима Гебера. Елементарни бор је први пут добивен 1808 год.

2) Борна киселина се употребљава за емаљисање гвоздених судова (улази у састав емаља) и у медицини (дезинфекционо испирање итд.), а такође служи и као сировина за добијање осталих борних једињења. Боракс се примењује у низу индустријских грана — у индустрији стакла, керамике, коже и др. и у медицини.

3) Растине садржи 0,0001—0,01% бора, рачунато на тежину суве материје (при чему је проценат у травама мањи, а у кртолама већи). Животињски организми су много сиромашнији бором. Уношење једињења бора у земљу често доводи до битног повишења родности културних биљака (на пример, шећерна репа). Овај утицај бора је нарочито јако испољен на црници.

4) Најчистији елементарни бор добивен је термичким разлагањем пара BVr_3 на танталовој жици загрејаној електричном струјом до 1500° . Веома мали кристали бора образовани на овај начин, по својој тврдоћи само мало заостају иза дијаманта. Имају металан сјај и добро проводе електричну струју, при чему загревање од нормалних температура до 600° изазива повишење електропроводљивости приближно за 100 пута.

5) Слично нитридима, карбидима и силицидима, неки б о р и д и по свом саставу формално одговарају валентностима одговарајућих елемената. Сем Mg_3B_2 такви су, на пример, MnB , MnB_2 , CrB , Mo_3B_4 , W_2B_4 . У другим случајевима ово се не запажа. Као пример могу послужити бориди опште формуле EB_2 , где је $E = V, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf, Al$, а такође AlB_{12} . Последње једињење се ствара при прекристализацији бора из растопљеног алуминијума. По својим особинама бориди су слични силицидима. Тако се многи од њих одликују изванредном тврдоћом и врло високим тачкама топљења. На пример, за ZrB и HfB ове леже на 2990° , односно 3060° .

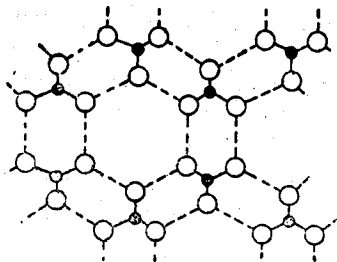
6) По схеми $ZrO_2 + 2B = 2BO + Zr$, у вакууму на 1800° ствара се оксид двовалентног бора BO , који се таложи на зидовима суда у облику смеђе превлаке. Индивидуална хемиска природа овог једињења утврђена је спектроскопски у стању паре, а што се тиче чврстог стања то питање није још разјашњено. Изгледа, да при кондензацији долази до разлагања по схеми: $3BO = B_2O_3 + B$.

7) Обичан, стакласти облик анхидрида борне киселине окарактерисан је великом тврдоћом и кртошћу. Топи се тек на око 600° , прелазећи у вискозну течност. Познате су две кристалне модификације B_2O_3 које су окарактерисане температуром топљења 294° и 465° . Њихова структура још није проучена. Изгледа да је међусобни однос свих ових облика сличан као код анхидрида форсфорне киселине (IX, § 5, доп. 23). Тачка кључања B_2O_3 је око 1860° .

8) Просторна структура јона BO_3^{3-} одговара равностраном троуглу [$d(BO) = 1,35 \text{ \AA}$]. Сјајни, љуспасти кристали H_3BO_3 грађени су из јона међусобно повезаних водоничном везом између атома кисеоника [$d(OO) = 2,71 \text{ \AA}$], при чему се образују правилне шестоугаоне плоче (сл. 233). Пошто су ове слабо међусобно повезане (на рачун међумолекулских сила), кристали H_3BO_3 се лако цепају на слојеве, паралелне овим равнинама.

Борна киселина ($K_1 = 6 \cdot 10^{-10}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-13}$, $K_3 = 2 \cdot 10^{-14}$) боји пламен карактеристичном зеленом бојом и унеколико испарава са воденом паром. Засићен водени раствор садржи око 4,5% H_3BO_3 под обичним условима, а око 28% на 100° . Поред воде, H_3BO_3 добро растварају неки алкохоли. На пример, ово се односи на глицерин, са којим борна киселина може да се једини и у воденој средини. Реакција са глицерином јасно појачава киселинска својства H_3BO_3 . Борна киселина је добро дезинфикујуће и конзервишуће средство, међутим, није дозвољена њена употреба у индустрији животног намирница, јер изазива поремећај варења хране.

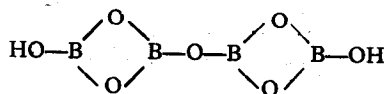
9) Мада базне особине нису карактеристичне за $B(OH)_3$, ипак је позната со овог хидроксида с метафосфорном киселином, која се добија као бео прах када се помешају раствори обе киселине у концентрованој CH_3COOH . Та со има састав $(BO)PO_3$ и не изводи се од јона B^{3+} , већ од једновалентног радикала б о р и л а — BO^{1+} , аналогно титанилу, циркониљу и сл. На тај начин $B(OH)_3$ показује, мада у врло незнатној степену, ипак а м ф о т е р и к а р а к т е р. Вода потпуно хидролизује фосфат борила. Позната је, такође, аналогија фосфату — арсенат борила — $(BO)AsO_3$.



Сл. 233. — Схема структуре слоја у кристалу H_3BO_3

Као претставник једињења овога типа у природи може да нам послужи, изгледа, минерал датолит — $\text{Ca}_2(\text{BO})_2(\text{SiO}_3)_2(\text{OH})_2$. Има знакова, такође, да је могуће добити (реакцијом између H_3BO_3 и SO_3) мало постојани бисулфат бора — $\text{B}(\text{HSO}_4)_3$.

10) Тетраборној киселини ($K_1 = 2 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-8}$) може да се припише следећа структурна формула:



Поред обичног боракса за натријумову со карактеристичан је, такође, кристалохидрат $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ („јувелирски боракс“), који се таложи из раствора на изнад 56° и на ваздуху се не распада. Засићени водени раствор боракса садржи око 2,5% натријумтетрабората под обичним условима, а око 33% на 100° . Безводни $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (т.т. 741°) може да се добије загревањем боракса изнад 400° .

11) Од соли разних *полиборних* киселина многе се срећу у природи и служе као полазни материјал за добијање борних једињења. Такав је, на пример, минерал хидроборатит — $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, дериват *хексаборне* киселине ($x = 3$, $y = 2$). Поред полибората као деривата *изополни-киселине* бора, позната су такође и једињења неких *хетерополикиселина*, на пример: $\text{H}_6[\text{B}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$. Ово последње једињење одговара хидрату $\text{H}_6\text{B}_2\text{O}_6$ (тј. $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), непознатом у слободном стању.

12) Ослабовање испарљивих киселина из њихових соли на високим температурама може се извести не само помоћу H_3BO_3 већ и помоћу боракса, јер овај реагује на оксиде метала који се под тим условима стварају, по схеми, на пример: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{CoO} = 2\text{NaBO}_3 + \text{Co}(\text{BO}_2)_2$. Пошто су борати неких метала карактеристично обојени, њихови раствори у истопљеном бораксу дају обојена стакла. Ово се искоришћава каткад у аналитичкој хемији за доказивање оваквих метала. Обично се реакција изводи на ушпици платинске жице, при чему се добија обојена кап борног стакла („бораксова ђинђува“).

13) Поред боракса и борне киселине изванредно практични значај имају и соли *перборне* киселине (перборати), које се изводе заменом једног атома кисеоника у борату пероксидном групом — $\text{O}-\text{O}-$. У пракси се најчешће среће перборат састава $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, који се може добити дејством H_2O_2 на раствор натријумметабора. То су безбојни кристали, релативно мало растворљиви у води (око 25 г/л под обичним условима). По својим оксидационим особинама ова со се унеколико разликује од соли других перкиселина (слично H_2O_2 не издваја јод из раствора КЈ). Ово указује на њену другачију структуру: то је, изгледа, натријумметабора који садржи кристалан водоникпероксид, тј. има састав $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Натријумперборат се употребљава за белење вуне, свиле, сламе итд., а такође за дезинфекцију.

Из раствора одговарајућих метабора у 30%-ном H_2O_2 могу да се издвоје (дехидратацијом изнад P_2O_5 под смањеним притиском) безбојне кристалне соли састава $\text{LiBO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{EBO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (где је $\text{E} = \text{Rb}, \text{Cs}$) и $\text{KBO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ова једињења су, изгледа прави перборати, при чему је последњи од њих дериват ортоперборне киселине (тј. одговара формули KH_2BO_6).

14) Анхидриду борне киселине аналогно *сулфидно* једињење бора, састава B_2S_3 , постаје као безбојна, стакласта маса када се бор загрева у пари сумпора: $2\text{B} + 3\text{S} = \text{B}_2\text{S}_3 + 112 \text{ ккал}$. Сулфид бора може се прекристалисати из раствора у PCl_3 и добити у виду иглица које се топе на 310° . С халогенидима бора и са амонијаком гради кристална адicione једињења (на пример, жут $\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 6\text{NH}_3$), а с водом се потпуно разлаже на борну киселину и H_2S . Дејством сумпорводоника на BBr_3 добијено је у виду белих игала сумпорно једињење бора, које одговара по саставу тиометаборној киселини (HBS_2). Ова испушта H_2S већ на обичној температури, вода је одмах хидролизује, а у бензолу се раствара без промене. Познат је такође, аналог сулфиду бора, селенид састава B_2Se_3 .

15) Са азотом бор се непосредно једини само изнад 1200° . Нитрид бора (BN) може се такође добити и загревањем бора (или B_2O_3) у атмосфери амонијака. Ствара се из елемената с ослобађањем топлоте (32 ккал/мол) и бео је, талку сличан прах, који се топи тек на око 3000° (под притиском). По својој кристалној структури BN је сличан графиту (в. сл. 197), али су шестоугаоници распоређени тачно један изнад другог (са наизменично постављеним атомима В и N у суседним слојевима, са међусобним растојањем од 3,33 Å). С хемиске стране, борнитрид је окарактерисан великом постојаношћу: раствори киселина и алкалија, хлор итд. скоро и не дејствују на њега. При топљењу са алкалијама или под дејством водене паре на температури црвеног усијања он се ипак разлаже с издвајањем

амонијака. Нитрид бора, који садржи као примесе мало С и B_2O_3 , јако фосфоресцира кад се претходно осветли.

16) Борк а р б и д (B_4C) постаје у облику црних, сјајних кристала када се меша бора (или B_2O_3) и угљена загрева у електричној пећи. Он се одликује тешком топливошћу (т.т. 2550°), изванредном тврдоћом (блиском тврдоћи дијаманта) и великом постојаношћу према разним хемиским утицајима. На пример, испод 1000° на њ скоро и не дејствују ни хлор ни кисеоник. Од с и л и ц и д а бора познати су B_3Si и B_5Si .

17) Практично, халогениди бора могу се лако добити не из елемената већ загревањем B_2O_3 са угљем у атмосферни одговарајућег халогена. У случају BF_3 још боље је применити други начин: загревање меше B_2O_3 и CaF_2 с концентрованом сумпорном киселином. Реакција при тим условима иде по сумарној једначини: $B_2O_3 + 3CaF_2 + 3H_2SO_4 = 2BF_3 + 3CaSO_4 + 3H_2O$. Термичким разлагањем $Ba(BF_4)_2$ може згодно да се добије чист, сув BF_3 . Реакција тече брзо већ на 500° .

18) Структура молекула халогенида BX_3 одговара троуглу са атомом В у средишту. Износимо неке од њихових особина:

Материја	BF_3	BCl_3	BBr_3	BJ_3
Топлота стварања (ккал/мол) ..	273	104	70	
d (BX) (Å)	1,30	1,73	1,87	
Температура топљења ($^\circ C$)	-129	-108	-47	+43
Температура кључања ($^\circ C$)	-101	+18	91	210

Бортрифлуорид је добар катализатор за низ различитих органских реакција. Поред халогенида, познат је такође р о д а н и д бора — $B(NCS)_3$ чврст под обичним условима.

19) Занимљиво је дејство халогенводоника на халогениде бора. У гасовитом систему $BX_3 + 3HY \rightleftharpoons BY_3 + 3HX$ равнотежа се брзо помера надесно, ако халоген Y стоји у периодном систему изнад халогена X; налево — ако X стоји изнад Y. На пример, из BJ_3 и HBr лако постају BBr_3 и HJ ; обратни прелаз, међутим, може се остварити тек на $300-400^\circ$ и то у незнатној мери.

20) Када борхалогениди ступају у комплексна једињења са другим материјама, атом бора игра улогу а к ц е п т о р а (IX, § 2, доп. 2). Према томе, само молекули који садрже атом са довољно израженом донорном функцијом могу да се припоје молекулима BX_3 .

Та склоност молекула BX_3 да граде комплексе доста брзо се смањује у низу $F-Cl-Br-I$. У основи ово је условљено закрпљивањем бора са повећањем запремине халогена. Ипак понекад долазе до изражаја занимљиве индивидуалне особине. На пример, BF_3 гради комплексе са SO_2 , а не једини се са $POCl_3$, док се BCl_3 понаша обрнуто. Са BF_3 су познати више или мање постојани комплекси са H_2O , PH_3 , SOF_2 , $COCl_2$, $(CH_3)_2O$, итд. Од ових комплекса, $BF_3 \cdot 2H_2O$ са тачком топљења $+6^\circ$ је у ствари оксонијум - со типа $[H_2O]_2[NOBF_3]$ која се изводи из хидроксифлуороборне киселине — $H[NOBF_3]$. Позната је такође, под обичним условима течна дихидроксифлуоробо на киселина — $H[BF_2(OH)_2]$. Обе су јаке једнобазне киселине. Реакцијом између BF_3 и NH_3 могу да се добију производи типа соли $Na[NOBF_3]$ и $Na[H_2BF_3]$.

Од комплексних једињења BF_3 , која овај гради са амонијаком, (сувим), нарочито је занимљив кристалан производ адисије, састава $H_3N \cdot BF_3$, који се ствара са великим издвајањем топлоте (41 ккал/мол), а изнад 125° се разлеже по схеми $4H_3NBF_3 = BN + 3NH_4BF_4$. У води се добро раствара, при чему практично не подлеже хидролизаци. Комплекси са више амонијака ($BF_3 \cdot 2NH_3$ и $BF_3 \cdot 3NH_3$) под обичним условима течни су и релативно непостојани. Са BCl_3 амонијак реагује друкчије, наиме по схеми: $BCl_3 + NH_3 = B(NH_2)_2 + 3HCl$. Као прва фаза реакције дешава се вероватно и у овом случају а д и ц и ј а амонијака на молекул BCl_3 .

21) Раствори соли HBF_4 и метала као што су K , Na и др. показују к и с е л у р е а кцију на лакмус, што указује на делимичну хидролизу по схеми: $KBF_4 + H_2O = HF + K[NOBF_3]$. Али степен ове хидролизе сасвим је незнатан. То се може видети и из тога што ни сама HBF_4 ни раствори њених соли на обичној температури не дејствују на стакло (тј. садрже врло мало слободне HF). Према томе, комплексан јон BF_4^- доста је постојан према води. Због стварања HBF_4 хидролиза BF_3 бива нешто друкчије но у случају осталих халогенида бора, наиме по збирној схеми: $4BF_3 + 3H_2O = B(OH)_3 + 3HBF_4$. На тај начин хидролизаци се подвргава само $1/4$ целокупне количине раствореног BF_3 .

22) При загревању растопљеног KBF_4 изнад 550° долази до делимичног отцепљења флуора и ствара се со састава $K_4B_4F_{10}$. Добро растворни флуороборати Sa и Pb употребљавају се за електролитичку рафинацију ових метала. Осим обичних соли за борофлуороводоничну киселину карактеристичан је флуороборат нитрозонијума ($NOBF_4$), који постаје

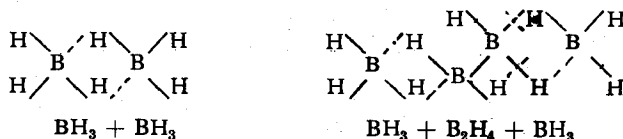
када се N_2O_3 пропусти кроз концентровану HBF_4 . Ова материја се јавља у облику безбојних чврстих кристала. Дејством флуорида Na или K при загревању она издваја NOF.

23) Слично бору и тровалентни азот је окарактерисан координационим бројем 4. Али комплекси које граде ова два елемента, при истоветности структурног типа, имају различит електрохемиски карактер: бор гради анјоне $[BF_4]^-$, азот — катјоне $[NH_4]^+$. Пошто је код елемента који стоји између њих — код угљеника — координациони број једнак броју валенца, то су његова одговарајућа једињења електроннеутрална и претстављају прелазне случајеве као што се види из овог упоређења: $H[BF_4] - [CF_4] - [CH_4] - [NH_4]F$.

24) Дејством електричног пражњења на паре BX_3 (где је $X = Cl, Br, J$) могу се добити одговарајући халогениди бора, опште формуле B_nX_n . Ови су непостојани и већ под обичним условима се постепено разлажу на BX_3 и $(BX)_x$. Они, изгледа, подлежу хидролизаци по схеми $B_nX_n + 4H_2O = (HO)_nBB(OH)_3 + 4HX$, при чему се ствара раствор окарактерисан јако израженим редукционим особинама.

25) Структура бороводоника дуго је била нејасна. С обзиром на чињеницу да атом бора садржи само три спољна електрона, требало би очекивати да он може да буде максимално тровалентан. Овоме би требало да одговарају молекули као што су BH_3, B_2H_4, B_3H_5 итд. Међутим, борани таквог састава нису познати.

Молекули испарљивих бороводоника имају се, изгледа, сматрати као да су постали међусобним спајањем поменутих валентно засићених структура посредством водоничних веза. Тако, структуре B_2H_6 и B_4H_{10} могу се претставити следећим схемама:



26) У сврху добијања борана обично се на Mg_3B_2 делује 8л раствором H_3PO_4 . Одвајање појединих борана врши се фракционом дестилацијом (у отсуству ваздуха). На лак начин диборан (B_2H_6) може да се добије дејством тамног електричног пражњења на смешу пара BCl_3 са водоником (под смањеним притнском); прво се ствара B_2H_5Cl , који се затим распада на BCl_3 и B_2H_6 . Диборан се ствара такође превођењем пара BCl_3 са водоником преко загрејаних метала (Al, Mg, Zn, Na), или реакцијом пара BCl_3 са хидридима најактивнијих метала (NaH, CaH_2).

27) Боље од других проучено је за сада шест бороводоника, чије су температуре топљења и кључања изнете у доњој табlici:

Материја	B_2H_6	B_4H_{10}	B_5H_{11}	B_6H_8	B_6H_{10}	$B_{10}H_{14}$
Температура топљења ($^{\circ}C$)	-166	-120	-123	-47	-65	+99
Температуре кључања ($^{\circ}C$)	-93	+18	63	48	110	213

Сви су ти борани безбојни, одвратног мириса и врло отровни. Већ незнатне количине њихових пара изазивају при удисању главобољу и повраћање. Ако су очишћени од примеса, онда се у гасовитом стању не пале сами од себе на ваздуху. Бороводоници B_5H_{11}, B_5H_8 и B_6H_{10} течни су под обичним условима. $B_{10}H_{14}$ се јавља у облику безбојних кристала, који се не растварају у води (али се растварају у CS_2), а испаравају без разлагања. Осим побројаних, познати су (али ближе још непроучени) чврсти борани који су сиромашнији водоником, а разликују се по својој боји (у већини случајева жуте нијансе) и растворљивошћу у угљендисулфиду. Смеђа боја производа најсиромашнијих водоником приближава се боји слободног бора.

28) Молекул диборана окарактерисан је растојањима $B-B = 1,79 \text{ \AA}$ и $B-N$ (спољни) = $1,18 \text{ \AA}$, $B-N$ (унутр.) = $1,37 \text{ \AA}$ и угловима $\angle HBN$ (спољни) = $122,54^{\circ}$, $\angle HBN$ (унутр.) = 98° . Геометриски ово може да се прикаже као два правилна тетраедра изграђена из језгара водоника, са заједничком ивицом [$d(HH) = 2,07 \text{ \AA}$] и језгара бора, смештених на растојању $0,16 \text{ \AA}$ од центара тетраедара у правцу ка споља.

Ако је изолован од ваздуха и воде B_2H_6 може да се чува месецима скоро без разлагања. Под овим условима разлаже се сасвим споро и најнепостојанији од свих борана — B_4H_{10} . Производи његовог распадања су водоник и сви други бороводоници, при чему њихове релативне количине зависе од услова под којима се дешава распадање. Првобитна реакција распадања врши се вероватно с издвајањем водоника и стварањем борана сиромашнијих водоником, а то што се међу производима распадања налази и B_2H_6 објашњава се секундарном реакцијом између наспешног водоника и још нераспаднутог B_4H_{10} . Посредно

се ове фазе процеса потврђују тиме што се Si_2H_6 , који је додан B_4H_{10} , при распадању овог потпуно претвара у SiH_4 .

29) У многим органским растварачима борани се (слично силанима) растварају без разлагања. Напротив, у води се распадају (брже од силана) с издвајањем водоника, по схеми: $\text{B}_2\text{H}_6 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{B}(\text{OH})_3 + 6\text{H}_2$. Брзина дејства смањује се по раније изнетом (допуна 27) реду: B_2H_6 се разлаже врло брзо, B_6H_{10} — само споро. Са сумпорводоником B_2H_6 не реагује.

30) Слично силанима, бороводоници не реагују с концентрованом сумпорном киселином. Са јаким алкалијама тече реакција која нема аналогije у хемији силицијума: стављена у атмосферу B_2H_6 шипка чврстог КОН покрије се белом кором кристалног калијум-хипобората који се ствара по схеми: $\text{B}_2\text{H}_6 + 2\text{KOH} = \text{K}_2[\text{B}_2\text{H}_6\text{O}_2] + \text{H}_2$. Потпуно на сличан начин дејствују раствори јаких алкалија на гасовите боране.

У чврстом стању калијум и натријум хипоборат потпуно су постојани. На ваздуху привлаче влагу и расплињују се, стварајући раствор који услед хидролизе показује јако алкалну реакцију. У присуству великог вишка алкалија спонтано разлагање хипобората у раствору иде врло споро, али при разблажењу раствора водом долази до знатног убрзања. Још брже, практично тренутно, врши се распадање при закисељавању раствора. Све те особности указују на то да се овде не разара молекула самог хипобората већ молекула одговарајуће слободне киселине. Производи распадања су H_3BO_3 и водоник: $\text{H}_2[\text{B}_2\text{H}_6\text{O}_2] + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{B}(\text{OH})_3 + 5\text{H}_2$.

Хипоборати су изузетно јака редукциона средства. Тако из соли Ag, Hg, Bi, Sb и As они издвајају слободне елементе, а из соли никла — при борид Ni_2B . Занимљиво је њихово понашање при загревању: на 500° из $\text{K}_2[\text{B}_2\text{H}_6\text{O}_2]$ калијум испарава делом у облику метала.

31) Дејство раствора алкалија на течне боране друкчије је него на гасовите. У почетку се они растварају без издвајања водоника. Ако се раствор закисели, почиње распадање на H_3BO_3 и на H_2 , али то иде само врло споро и за довршење реакције потребно је много да и а. Изгледа, да се у алкалним растворима течних борана стварају соли постојанијих киселина него у растворима гасовитих.

Могуће је да су ове идентичне солима разних х и п о б о р н и х киселина, састава $\text{H}_x\text{B}_2\text{O}_y$, са променљивим вредностима за $x(2, 4, 6)$ и $y(2, 4)$, које се соли добијају дејством алкалија на магнезијумборид. Ове соли (а такође једновремено добивени деривати $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_6$) су безбојне кристалне материје, чији раствори испољавају јаке редукционе особине. Неке киселине овога типа су постојане до те мере да се могу издвојити у слободном стању. Загревањем $\text{H}_4\text{B}_2\text{O}_4$ и $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_6$ у вакууму добивени су анхидриди — оксиди бора B_2O_3 и B_4O_7 . Оба су безбојна и добро растворна у води.

32) Према слободном хлору и брому бороводоници се понашају аналогно силанима (и угљоводоницима). Оба халогена не сједињују се с боранима, већ замењују у њима атоме водоника. При вишку борана реакција тече по схеми, на пример: $\text{B}_2\text{H}_6 + \text{X}_2 = \text{B}_2\text{H}_5\text{X} + \text{HX}$, при чему могу постати производи у којима је халоген заменио више од једног атома водоника. При вишку халогена настаје потпуна замена $\text{B}_2\text{H}_6 + 6\text{X}_2 = 2\text{BX}_3 + 6\text{HX}$.

Слично силанима, борани у присуству одговарајућих соли Al, замењују водоник халогенима и када се на њих дејствује слободним халогеноводоницима, на пример, по схеми: $\text{B}_2\text{H}_6 + \text{HJ} = \text{B}_2\text{H}_5\text{J} + \text{H}_2$. Производ ове реакције — $\text{B}_2\text{H}_5\text{J}$ је безбојна течност која се мрзне на -110° . Дејством натријумамалгама издваја се јод, при чему постаје B_4H_{10} по схеми: $2\text{B}_2\text{H}_5\text{J} + 2\text{Na} = \text{B}_4\text{H}_{10} + 2\text{NaJ}$. Ова реакција потпуно одговара реакцији између металног натријума и халогеносупституционих производа угљоводоника.

Од халогенских деривата борана најбоље је проучен $\text{B}_2\text{H}_5\text{Br}$, безбојан гас (т.т. -104° , т.кљ. $+10^\circ$), склон спонтаном распадању на B_2H_6 и BBr_3 по збирној схеми: $6\text{B}_2\text{H}_5\text{Br} = 2\text{BBr}_3 + 5\text{B}_2\text{H}_6$. На сличан начин, само још брже, распадају се одговарајући хлориди и производи који у молекулу садрже више од једног атома халогена.

33) При реакцији с калијумамалгамом (или Na-амалгамом), B_2H_6 гради бео кристални производ адисије састава $\text{K}_2\text{B}_2\text{H}_6$. Постојан на сувом ваздуху, овај испарава на 400° (са делимичним распадењем), а вода га споро разлаже по схеми $\text{K}_2\text{B}_2\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{KBO}_2 + 7\text{H}_2$. Такође су добивени аналогни деривати других борана — $\text{K}_2\text{B}_4\text{H}_{10}$ и $\text{K}_2\text{B}_6\text{H}_6$. Треба приметити да се дејством слободних алкалних метала на борне не добијају одговарајући производи адисије. Са КН диборан такође не реагује.

34) Са аминијаким бороводоници дају беле, солима сличне производе, при чему број сједињених молекула NH_3 одговара броју атома бора који имају водоничне везе. Раскидање ових веза је битни део примарног процеса, који се у случају диборана развија по схеми: $\text{NH}_3 + \text{B}_2\text{H}_6 + \text{NH}_3 = 2\text{H}_3\text{BNH}_2$. А даље, изгледа, настаје секундарна реакција: $2\text{H}_3\text{BNH}_2 = \text{NH}_4[\text{BH}_2\text{NH}_2\text{BH}_2]$. Замењујући аминијак триметиламино или угљенимоноксидом процес се зауставља на првом ступњу: добијају се $\text{H}_3\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ (т.т. 94° , т.кљ. 171°),

одн. H_3BCO (т.кљ. -64°). У оба ова једињења постоји донорноакцепторна веза ($d(\text{BN}) = 1,62 \text{ \AA}$; $d(\text{BC}) = 1,57 \text{ \AA}$), при чему атом бора игра улогу акцептора. Добијено је такође једињење диборана с фосфином, састава $\text{B}_2\text{H}_6 \cdot 2\text{PH}_3$, чија структура до сада није одређена. Ова материја се спонтано пали на ваздуху.

Постојаност амонијачних адитивних производа смањује се, уопште, у раније изнетом (доп. 27) низу борана. Тако се $\text{B}_2\text{H}_6 \cdot 2\text{NH}_3$ чак и у вакууму разлаже тек на $+90^\circ$, док $\text{B}_{10}\text{H}_{14} \cdot 6\text{NH}_3$ потпуно губи свој амонијак већ под обичним условима.

Загревање $\text{B}_4\text{H}_{10} \cdot 4\text{NH}_3$ у затопљеној цеви води стварању врло постојаног триборин-тримина — $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$. То је безбојна течност (т.т. -58° , т.кљ. $+55^\circ$). Молекула $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ има облик правилног, равноравноугаоника, састављеног од наизменично распоређених радикала BH и NH [$d(\text{BN}) = 1,44 \text{ \AA}$, $d(\text{BH}) = 1,20 \text{ \AA}$, $d(\text{NH}) = 1,02 \text{ \AA}$]. Пошто је триборин-тримин (друкчије — б о р а з о л) по структури и неким особинама сличан бензолу, понекад га зову „неорганским бензолом“.

35) Дејствујући алкилним дериватима Al , Be , и Li на B_2H_6 , можемо добити $\text{Al}(\text{BH}_2)_3$, $\text{Be}(\text{BH}_2)_2$ и LiBH_4 . Прво од ових једињења је течност (т.т. -65° , т.кљ. $+45^\circ$), друго — на 91° испарљива чврста материја, и треће — типична со с катјоном Li^+ и анијоном $[\text{BH}_4]^-$. Једињења Al и Be бурно реагују с водом и вадужним кисеоником, док је LiBH_4 према овом последњем у одсуству влаге постојан. При загревању LiBH_4 ова со се топи на око 275° разлажући се. Ако на њу делујемо са HCl , добићемо LiCl , H_2 и B_2H_6 .

Добивени су такође борхидриди Ti , Zr и Hf , који су по својствима слични $\text{Al}(\text{BH}_2)_3$, опште формуле $\text{E}(\text{BH}_2)_3$. Кристални NaBH_4 је постојан до 400° , добро растворан у хладној води и, насупрот LiBH_4 , са водом реагује само веома лагано (међутим, брзо се разлаже при загревању или у присуству киселина). Има изванредно јаке редукционе особине и из раствора низа соли издваја слободне метале или њихове бориде.

Јон BH_4^- , који улази у склоп оваквих борхидрида има структуру правилног тетраедра са атомом бора у центру. Остала једињења овога типа, изгледа, изграђена су на основи водоничних веза међу молекулама BH_3 и хидрида одговарајућих елемената.

36) Општа теорија структуре бороводоника изграђена је тек недавно. У њеној основи лежи већ поменута (доп. 25) претстава о сједињавању валентно-засићених структура посредством водоничних веза. Полазећи од тровалентности бора, и координационих бројева 4 и 3 који су за њега карактеристични, а такође и од тога да у бороводонцима постоје само просне ковалентне и водоничне везе, теорија утврђује допуштене структурне типове борана и предвиђа за њих карактеристичне могућности изомерија. Сагласно теорији, састав свих испарљивих бороводоника може се претставити општем формулом $\text{B}_n\text{H}_{n+1+2x}$ где је $n \geq 2$ а $x = 2, 3, 4 \dots$ и претставља број најпростијих структурних елемената, који образују сви заједно молекула одговарајућег бороводоника.

Резултати непосредног одређивања просторних структура бороводоника лепо се слажу с изнетим формулама B_2H_6 и B_4H_{10} . Структура B_3H_{11} треба да је линеарна ($\text{BH}_3 + \text{B}_2\text{H}_5 + \text{BH}_3$), а за B_6H_9 , B_8H_{10} и $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ теорија предвиђа могућност да постоје неколико изомерних циклених структура.

Постојање водоничних веза, типичних за структуру испарљивих борана (са симетричним распоредом сва четири језгра) је несумњива чињеница потврђена последњих година експерименталним подацима. Ипак потпуно задовољавајуће теориско тумачење самог порекла таквих веза још није предложено. Самим тим ово питање је добило важан принципијелан значај, јер су „чињенице, које постојеће теорије не објашњавају, најбољи путеви за науку и од њихове разраде треба првенствено очекивати њено развиће у скоројој будућности.“ (А.М. Бутлеров). Могуће је, да стварање водоничних веза, у даном случају бива са учешћем унутрашњих електрона (тј. електрона K — нивоа) борова атома.

37) За тумачење хемиских особина бороводоника главна је чињеница да се атоми бора у боранима не понашају као потпуно заштићени (X , § 6, доп. 52). За присаједињавања ових или оних честица из околне средине могућа су, уопште узевши, два правца примарног елементарног процеса: кидање водоничних веза или миграција протона (X , § 1, доп. 57). У коме ће се правцу ово одиграти, зависи од особина честица које се адирају. Тако, при дејству амонијака на боране, реакција се дешава по првом начину, док се при дејству халогенводоника одиграва по другом. Изнете претставе допуштају да се с јединственог гледишта систематизује и протумачи сав материјал који нам стоји на расположењу у погледу хемиских реакција типичних за бороводонике.

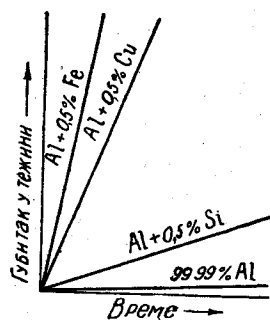
§ 2. Алуминијум. — Најближа аналогија бора — алуминијум — по својој распрострањености у природи стоји на четвртном месту (после O , H и Si), при чему на његов део долази око 5,5% од целокупног броја атома у земљиној кори. По својој геохемиској историји алуминијум је тесно везан

с кисеоником и силицијумом. Његова главна маса усредсређена је у *алумосиликатима* (X, § 4). Као изванредно распрострањен производ *распадања* стена, састављених од ових минерала, појављује се *глина*, чији се главни састојак (који одговара минералу каолину) може изразити формулом $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Од других минерала алуминијума највећи значај имају *боксит* ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) и *криолит* ($\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$).

Елементарни алуминијум је први пут издвојен 1827 године. Данас се алуминијум технички добија електролизом раствора Al_2O_3 у истољеном криолиту. Процес се изводи у специјалној електричној пећи, на око 1000° , при чему се на аноди издваја кисеоник, а на катоди — течни алуминијум. Овај се скупуља на дну пећи, одакле се с времена на време вади.¹⁻²

Алуминијум је сребрнастобео, доста тврд метал, спец. теж. 2,7; топи се на 660° , а кључа на 2060° . Одликује се великом растегљивошћу и великом електропроводљивошћу, која износи отприлике 0,6 електропроводљивости бабра. Пошто је уједно три пута лакши од бабра, алуминијум почиње све више да га истискује у производњи електричних проводника. Главни разлог томе јесте што је при пресеку који има исту електропроводљивост, тежи на алуминијумових проводника два пута мања од бакарних.

Знатно је већа примена алуминијума у облику разних *легура* које се одликују *лакоћом* упоредо са изврским механичким особинама. Нарочито је важан тзв. *дуралуминијум* (приближног састава 94% Al, 4% Cu, и по 0,5% Mg, Mn, Fe и Si). *Дуралуминијум* је углавном цењен због тога што су израђевине од њега при једнакој јачини три пута лакше од челичних. Не говорећи о ваздухопловној индустрији за коју је лакоћа материјала нарочито важна, смањивање тежине металних конструкција има огроман значај за низ области технике. То се нарочито може разумети, ако се човек потсети да, на пример, код напуњених теретних вагона, око трећина целокупне тежине долази на материјал од кога је изграђен сам вагон, код путничких вагона и до 95%. Очеvidно је да би чак и делимична замена челика дуралуминијумом дала огроман техничко-економски ефект. У вези с тим а такође с обзиром на практично неисцрпне резерве алуминијума у природи, с правом га називају „металом будућности“. Могућност шире замене главног метала савремене технике — гвожђа, ограничена је углавном релативно високом ценом алуминијума.³⁻⁷



Сл. 234 — Утицај примеса на брзину растварања алуминијума у соној киселини

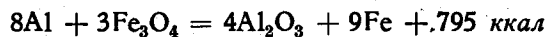
На ваздуху се алуминијум одмах прекрије сасвим танком, али врло чврстом опном оксида, која чува метал од даље оксидације. Због тога површине предмета код алуминијума немају сјајан већ више таман изглед. При загревању танано спрашен алуминијум енергично сагорева на ваздуху. На сличан начин одиграва се и реакција са сумпором. С хлором и бромом једини се већ на обичној температури, с јодом — при загревању. На врло високим температурама алуминијум се непосредно једини такође с азотом и угљеником. Напротив, с водоником не реагује.

Према води алуминијум је практично потпуно постојан. Јако разблажена, а такође и концентрована HNO_3 и H_2SO_4 скоро не делују на алуминијум, док се у средњим концентрацијама ових киселина постепено раствара. Према CH_3COOH и H_3PO_4 алуминијум је постојан. Чист метал постојан је такође према соној киселини, док се обични технички у њој раствара (сл. 234). Алуминијум се лако раствара у jakim алкалијама

(NaOH, KOH). Доста енергично нагриза Al и раствор NH₄OH. У напонском низу Al стоји између Mg и Zn. У свим постојаним једињењима је *шро-валентан*.⁻¹⁰

Сједињавање алуминијума с кисеоником дешава се с великим издвајањем топлоте, које је знатно веће но што је то случај код многих других метала. Због тога при загревању смеше неког оксида метала с алуминијумом у праху, настаје бурна реакција која води издвајању слободног метала из узетог оксида. Такав начин редуције помоћу Al (тзв. а л у м и н о т е р м и ј а) доста се често употребљава за издвајање неких елемената (Cr, Mn, V и др) у слободном стању.¹¹

Алуминотермија се често употребљава за заваривање појединих металних комада, например код трамвајских шина. Смеша која се употребљава за таква заваривања („термит“) састоји се обично из тананог алуминијумовог праха и ферофериоксида (Fe₃O₄). Она се пали помоћу упаљача од смеше Al и BaO₂. Главна реакција иде према једначини

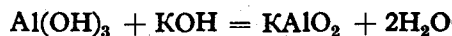


при чему се постиже температура од око 3500°. Осим за заваривање, термит се употребљава и за претапање челичних стругодина (отпадака металопрерађивачке индустрије).

Оксид алуминијума је бела, у води нерастворљива маса која се веома тешко топи. Природни Al₂O₃ (минерал к о р у н д), а и вештачки добијен и затим јако жарен, одликује се врло великом тврдоћом и нерастворљивошћу у киселинама. Алуминијум-оксид (тзв. г л и н и ц а) може се превести у раствор топљењем са алакалијама или K₂S₂O₇.¹²⁻¹⁴

Због нерастворљивости Al₂O₃ у води одговарајући *хидроксид* [Al(OH)₃] може се добити само посредним путем (полазећи од соли). То је волуминозан, пахуљаст талог беле боје, практично нерастворљив у води, али који се лако раствара у киселинама и јаким алкалијама. Алуминијумхидроксид има, према томе, а м ф о т е р а н карактер. При том су како базне тако карочито киселе особине његове доста слабе. У вишку NH₄OH алуминијумхидроксид се не раствара.¹⁵

Дејством јаким алкалија на Al(OH)₃ добијају се одговарајући *алуминати*, например, по схеми:



Алуминати најактивнијих једновалентних метала растварају се лако у води, али због јаке хидролизе њихови су раствори постојани само у присуству довољног вишка алкалија. Алуминати слабијих база хидролизоване су у раствору практично потпуно и зато се могу добити само сувим путем (стапањем Al₂O₃ с оксидима одговарајућих метала). Већина се у води не раствара.¹⁶⁻²³

С киселинама Al(OH)₃ лако гради *соли* које у раствору садрже безбојне јоне Al⁺⁺⁺. Соли већине јаким киселина лако се растварају у води, али су у доста знатном степену хидролизоване и због тога њихови раствори показују киселу реакцију. Још јаче су хидролизоване растворљиве соли Al⁺⁺⁺ и слабијих киселина. Многе од њих (Al₂S₃) у раствору су практично потпуно хидролизоване.

У низу алуминијумових х а л о г е н и д а, AlF₃ веома се разликује по особинама од својих аналога. Добивен сувим путем (на пример жарењем Al₂O₃ у пари HF), алуминијумфлуорид је безбојан, кристалан прах који се топи тек на 1040°. У води се практично не раствара.

Алуминијумова једињења с хлором, бромом и јодом безбојна су и лако топљива. То су врло активне материје и лако се растварају не само у води већ и у многим органским растварачима. Вода дејствује на безводне халогениде са знатним ослобађањем топлоте. У раствору су сви они јако хидролизовани. Пошто су доста испарљиви већ под обичним условима, $AlCl_3$, $AlBr_3$, и AlI_3 пуше се на влажном ваздуху (услед хидролизе).

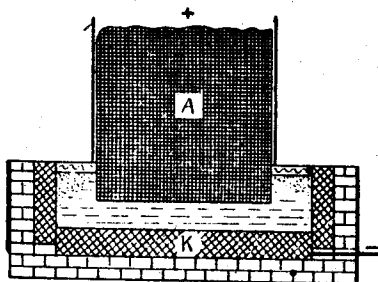
С халогенидима низа једновалентних метала халогениди алуминијума лако граде комплексна једињења типа, углавном, $M_3[AlF_6]$ и $M[AlX_4]$ ($X = Cl, Br$ или J). Склоност ка адicioneм реакцијама уопште је веома изражена код поменутих халогенида, а нарочито код $AlCl_3$. Управо је стим у вези и његова најважнија техничка примена као катализатора при преради нафте и код разних органских синтеза.²⁴⁻²⁸

Алуминијум сулфат је безбојан и лако се раствара у води. Из раствора се издваја обично у виду кристалохидрата $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Са сулфатима низа једновалентних метала алуминијумсулфат лако гради безбојне комплексне соли типа $M[Al(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$. Потпуно постојане у чврстом стању, ове соли (тзв. *сџинисе*) у раствору се практично потпуно дисоцирају на поједине јоне из којих су састављене. Поред алуминијумове познате су и стипсе других тровалентних метала ($E = Cr, Fe, V$ и др.). Као једновалентни катјони (M) у састав могу ући K^+ , Na^+ , NH_4^+ и неки други.²⁹⁻³⁰

Од осталих алуминијумових једињења треба поменути његов ацетат $[Al(CH_3COO)_3]$, који се употребљава при бојењу тканина (као мочило) и у медицини (облоге и компреси). Ова со је позната само у раствору, у коме је јако хидролизована. При испаравању воде испарава такође и један део сирћетне киселине, а као талог издваја се базни ацетат. Алуминијум-нитрат лако се раствара у води. Алуминијум-фосфат не раствара се у води (ни у сирћетној киселини), али се раствара у jakim киселинама и алкалијама.³¹⁻³⁶

Допуне

1) Електрична пећ за топљење алуминијума, схематски приказана на сл. 235 састоји се из гвозденог сандука, чији су унутрашњи зидови и дно снабдевени изолационим слојем материјала постојаног на високим температурама, а преко њега дебелом угљеном облогом K , која при електролизи служи као катод а. Као анода служе масивне угљене електроде A . Процес се врши на температури од око 1000° , при напону од око $5 V$ и интензитету струје од 60000 Ампера. Кисеоник, који се издваја, даје са угљеном аноде CO и CO_2 . Паралелно, на рачун незнатног издвајања флуора, постају и мале количине CF_4 . Услед сагоревања анода, ове се морају постепено спуштати надолу. Бочни зидови пећи (и велики део површине течности) покривени су чврстом кором електролита који спречавају нагризање од стране гасова који се развијају на аноди и штите растопину од хлађења. За време рада у пећ се убацује с времена на време Al_2O_3 (такође мало криолита), а истопљен метал се удаљује.



Сл. 235 — Електрична пећ за добијање алуминијума

Добијање алуминијума захтева велику потрошњу енергије: свака тона метала потроши око 20000 *кв*-час електричне енергије. Трговачки метал садржи обично $98-99\%$ алуминијума. Заједно с другим примесима (углавном Si и Fe) у њему се обично налазе и трагови галијума.

2) Како је пречишћавање алуминијума од примеса веома приметно, неопходно је да полазне сировине за његово добијање буду веома чисте. Криолит се обично справља синтетичким растварањем $Al(OH)_3$ и соде у флуороводоничној киселини. Природни боксити са $40-60\%$ Al_2O_3 и низом примеса (SiO_2 , Fe_2O_3 , итд.) подвргавају се претходно

хемиској преради с циљем да се из њих издвоји довољно чист алуминијумоксид (са садржајем не више од 0,2% SiO_2 и 0,04% Fe_2O_3). Методе прераде су прилично сложене и зависе јако од састава полазног боксита.

3) Поред области примене наведених у главном тексту, алуминијум налази широку практичну примену за израду домаћег посуђа, превлачење других метала (у сврху заштите од корозије), за израду спољних облога електричних каблова (наместо олова) итд. Висока проводљивост топлоте (три пута боље од гвожђа) чини алуминијум изузетно погодним за изградњу различитих уређаја за размену топлоте. На 100—150° алуминијум је толико пластичан да се може извући у фолије тање од 0,01 мм. Одговарајуће фолије у великом обиму се примењују за израду електричних кондензатора и завијање неких производа. Чиста површина алуминијума рефлектује око 90% светлости која падне на њу (не само видљивог већ и инфрацрвеног и ултраљубичастог дела спектра). Наношењем алуминијума на стакло (прскањем у вакууму) према томе, могу бити добивена висококвалитетна огледала, која веома равномерно одбијају зраке разних таласних дужина. Танани прах алуминијума служи за справљање сребрнасте боје веома постојане према дејству атмосферилја. Лемљење израђевина од алуминијума (после механичког чишћења површина) врши се обично помоћу легуре 60% Sn + 40% Zn или 60% Zn + 40% Cd.

4) Занимљива примена алуминијума састоји се у његовом искоришћењу за усмеравање наизменичне струје. Усмеривач се састоји из алуминијумове и оловне (или гвоздене) електроде, умочене у раствор боракаса. Овај систем пропушта струју само у једном правцу — алуминијум је притом катода — и издржава напон од 40 V. Ако треба усмерити струју вишег напона, онда се укључи неколико алуминијумових усмерача једна за другом.

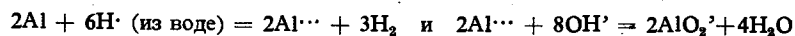
5) Важна област примене Al је и тзв. а л и т и р о в а њ е — засићавање површине израда од челика или либа металним алуминијумом, да би им се дала отпорност према утицају загревања и да би се заштитили од корозије. Ово се изводи обично загревањем на 1000° у смеси која се састоји из алуминијума у праху (49%), алуминијумоксида (49%) и амонијумхлорида (2%). Алитирани предмети могу се загревати до 1000° без опасности од оксидације.

6) Поред дуралуминијума у техници се употребљава и низ других легура на бази Al. Од ових вреди поменути с и л у м и н (10—14% Si, 0,1% Na), који се примењује за израду разних машинских делова.

7) Светска производња алуминијума износила је 1885 год. свега 13 тона, 1900 год. — 7000 тона, 1935 год. — 260000 тона, 1938 год. — 580000 тона и 1941. год. — 1200000 т.

8) Оксидна превлака, која се ствара по површини алуминијума, под утицајем атмосферилја има обично дебљину реда величине 0,00001 мм. Оксидне превлаке добивене вештачки знатно су дебље. Добра заштитна превлака може се добити, например, потапањем алуминијума у раствор који садржи 20% Na_2SO_4 и 10% HNO_3 .

9) Лакоћа растварања Al у јаким алкалијама условљена је уклањањем заштитне оксидне превлаке по схеми: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{OH}' = 2\text{AlO}_2' + \text{H}_2\text{O}$. Како у напонском реду Al стоји знатно више лево од водоника, огољавање чисте површине метала одмах је праћено реакцијама по схемама:

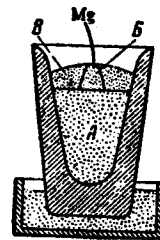


Равнотежа прве реакције помера се за све време удесно у корист друге. Аналогно иде процес растварања у алкалијама и других активних метала амфотерног карактера — Sn, Zn итд.

10) Стварање једињења *једновалентног* алуминијума по општој схеми $\text{AlX}_3 + 2\text{Al} \rightleftharpoons 3\text{AlX}$ одиграва се изнад 1000°, међутим, хлађење система води распадању на полазне производе. Како су халогениди AlX испарљивији од самог алуминијума, при пропуштању пара AlX_3 изнад растопљеног алуминијума, овај се везује а затим опет излучује, што може да користи за његово пречишћавање. Аналогно халогенидима AlX такође постоје и Al_2S и Al_2Se , постојани само у стању паре. Постоје знаци, такође, да је могуће добити AlO (реакцијом Al_2O_3 са бором у вакууму на 1300°) и AlS.

11) Лабораториско добијање слободних елемената помоћу а л у м и н о т е р м и је врши се обично у шамотним судовима који се метну на слој песка (сл. 236). У суд се стави смеша танано спрашеног металног алуминијума и одговарајућег оксида (А), а над њом упаљач $\text{Al} + \text{Na}_2\text{O}_2$ (Б), који се може запалити помоћу траке металног магнезијума уденуте у њ. Најзад се све после спрашеним CaF_2 (В), који се у току процеса истопи и награди слој који изолује реакциону смешу од спољњег простора.

12) Топлота стварања Al_2O_3 из елемената износи 399 ккал/мол. Сагоревањем алуминијумовог праха у струји кисоника може да се добије пламен температуре изнад 3000°.



Сл. 236 — Схема алуминотермије

Чист алуминијумоксид (т.т. 2050° , т. кљ. 2980°) налази непосредну примену у производњи зубних цемента. Тако се прах једне врсте висококвалитетног зубног цемента добија стапањем пажљиво справљене смеше од: 28,4% Al_2O_3 , 20,9% SiO_2 , 19,7% Na_2SiF_6 , 19,0% CaSiF_6 , 3,9% CaCO_3 , 4,1% H_3PO_4 , 4,0% H_2AsO_4 , на $700-800^{\circ}$, а затим накнадним ситњем. Као течност за замешивање оваквог цемента употребљава се концентровани раствор $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$.

13) Природни корунд заплан оксидом гвожђа, због своје врло велике тврдоће обично се употребљава за израду општрачких точила, брусева итд. У танано спрашеном стању под називом шмиргла служи за израду шмиргл-картије и за чипшење металних површина. У ову сврху често се употребљава алуминијумоксид, добивен стапањем боксита (технички назив — алунд).

14) Провидни кристали корунда, обојени разним бојама услед незнатних примеса других материја, налазе се у трговини као драго камење: црвени рубин (боја од трагова хромних једињења), плави сафир (трагови Ti и Fe) итд. Још до релативно недавно бољи рубини били су више цењени од дијаманата. Данас се драго камење на бази алуминијумоксида (рубини, сафири итд.) добија вештачким путем топљењем и накнадним кристалисањем Al_2O_3 у присуству одговарајућих примеса. На овај начин добијено драго камење по својим особинама чак је и боље од природног.

15) Константа киселинске дисоцијације алуминијумхидроксида (као једнобазне киселине) износи само $4 \cdot 10^{-13}$, а пуна константа базне дисоцијације (као трокиселе базе) — $1 \cdot 10^{-33}$. Таложење алуминијумхидроксида приликом неутралисања киселог раствора почиње код $\text{pH} = 4,5$. Карактер талого битно зависи од услова под којима се добија. Производ таложења амонијак на хладно из киселих раствора аморфан је и садржи много воде, док таложен при загревању (или после доста дугог стајања у течности), приближно одговара саставу $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и при испитивању рендгенским зрацима показује кристалну структуру.

Микрокристалинску структуру имају такође и талози састава $\text{Al}(\text{OH})_3$, добивени из алкалних раствора (на пример засићавањем са CO_2). При врло спором издвајању из алкалних раствора поједни кристали $\text{Al}(\text{OH})_3$ достижу каткад такву величину да се могу разликовати под микроскопом. Кристалне модификације алуминијумхидроксида у облику минерала диаспора и бемита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), и хидраргилита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ чине основу природних боксита.

16) Водени раствори алумината садрже вероватно јоне $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Al}(\text{OH})_5]^{2-}$ и $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$. Изгледа да су по истом том типу саграђени и неки алуминати добијени из раствора, док се при стапању оксида стварају безводне соли које су по саставу деривати HAlO_2 . Такви су, на пример многи природни алуминати.

17) Несразмерно више но прости алуминати, у природи су распрострањени разни алумосиликати, од којих је састављена основна маса земљине коре. Стварање алумосиликата у времену стврдњавања земљине коре вршило се са апсорпцијом топлоте. У вези с тим, њихово распадање је егзотерман процес. На пример, распадање гранита праћено је ослобађањем 120 ккал за сваки килограм минерала.

Главни смер хемиске стране процеса распадања стена састоји се у издвајању силицијумове и алумосилицијумове киселине под дејством угљене киселине. Карактер главних производа распадања — SiO_2 и каолина — врло је различит. Док SiO_2 претставља најчистије једињење силицијумово, дотле се каолин, због сложености састава, мора да сматра пре као и интермедијарни производ. Али, у главној својој маси он је практично крајњи производ распадања алумосиликата. То је условљено постојаношћу каолина према води, ваздуху, CO_2 и загревању. Тако каолин почиње да отпушта воду тек изнад 400° .

При свем том неки део природног каолина ипак је подложен даљем распадању. Ово се, међутим, врши само под дејством живе материје, и према томе, претставља биохемски процес. Као резултат овог хемизма силицијум из каолина прелази у $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, а алуминијум — у хидроксид или фосфат.

18) Чист каолин је бела маса, слична земљи, мекана под прстима. Обичне глине су механичка смеша каолина с песком, кречњаком, оксидима гвожђа итд., а и са честицама стена које се још нису потпуно распале (фелдспат, лискун и т.сл.). Глине с великим процентом песка зову се често ловачама, а с већим садржајем CaCO_3 (и MgCO_3) — лапорцима. Боја ових глина је врло разноврсна. Најчешће се среће мрка (од оксида Fe или сива (од примеса органских материја). Неке врсте, интензивно обојене оксидима Fe и Mn , употребљавају се као минералне боје (под техничким називима, окер, умбра, сијена итд.). Глине су сталан састојак земље и често образују моћне слојеве огромног прострства.

19) Честице каолина су бескрајно мале и имају пластичну структуру, захваљујући чему се могу врло присно додиривати једна с другом. То даје глинама најважнију

особину — њихову не пр о м о ч и в о с т. С тим стоји у тесној вези и друга врло важна особина глина, њихова п л а с т и ч н о с т, тј. способност да лако примају, а затим и сачувају дати им облик. Велики значај за пластичност глина има чипљеница да је површина честица каолина хидрофилна. Захваљујући томе, поједини агрегати честица, замешени с водом, окружују се чврсто атсорбованим воденим омотачем, олакшавајући на тај начин клизање таквих агрегата једног око другог. На високој атсорпционој активности неких глина заснована је њихова техничка употреба за обезбојавање разних уља. Неке глине су такође каталитички веома активне.

20) При додиру с водом агрегати честица каолина наелектришу се негативно. Додавање м а л и х количина алкалија изазива јако повећање набоја на рачун допунске атсорпције јона OH^- . Услед узајамног одбијања честица у унутрашњости агрегата, ови се распадају на одвојене честице, од којих се свака окружује сопственим воденим омотачем. Пошто се овај процес врши с накнадним везивањем воде, глина се у присуству малих количина алкалија приметно „суши“. Пошто се, с друге стране, њене честице јако одбијају једна од друге, таква глина губи пластичност и може се л и т и у калупе, што је у неким случајевима врло важно. Релативно мала пластичност многих природних глина (на пример, самог каолина) потиче управо од присуства малих количина алкалија. У таквим случајевима пластичност се може каткад много повећати додавањем глини малих количина макакве слабе киселине која треба да неутралише сувишне алкалије. Додавање релативно в е л и к и х количина алкалија изазива, обратно, разелектрисавање појединих честица и агрегата каолина и њихово спајање у још крупније агрегате. Пошто је за стварање водених омотача крупних агрегата потребно много мање воде но у случају малих (а тим више — појединих честица), то глина постаје при том приметно ж и ђ а. Додатак довољне количине алкалија допушта, према томе, да се при замесивању глине употреби знатно мања количина воде, што је повескад, од великог значаја.

21) Глина је г л а н а сировина к е р а м и ч к е индустрије. Такозвана груба керамика обухвата израду црепова, разног ватросталног (шамот итд.) и према киселинама отпорног (клинкер итд.) материјала и предмета од глине, глинене судове (г р н ч а р и ј а), каљеве, плочице итд. Фина керамика обухвата производњу порцулана, фајанса и предмета израђене од њих. С технолошког гледишта, глине се деле на масне и посне“. Прве садрже релативно много каолина (и мало примеса). Оне се обично одликују великом пластичношћу и великом отпорношћу према ватри. Друге, напротив, садрже много примеса. Оне су по правилу знатно мање пластичне и лакше топљиве.

Рачуна се да је глина отпорна на ватри ако се топи изнад 1650° . Синтеровање глине почиње на температури знатно нижој од њене тачке топљења (за чист каолин — на 1400° , а за обичне глине — на знатно нижим температурама). Као резултат потпуног синтеровања глинасте масе добија се вештачки камен велике чврстине, тзв. к л и н к е р.

Поменути ш а м о т је најраспрострањенији ватростални материјал. Шамотне опеке служе за зидање индустријских пећи, за облагање парних котлова итд. У састав шамотне масе улази обично 50—65% SiO_2 , 45—30% Al_2O_3 , 2% CaO , 1,5% MgO и 1,5% Fe_2O_3 .

22) Процес керамичке производње састоји се обично из следећег низа појединих операција: 1) пречишћавање глине (не увек), 2) припремање полазне смеше од глине, песка, фелдспата итд. и њено замесивање с водом, 3) формирање добијеног теста, 3) сушење израде, 5) печење и 6) покривање глазуром (не увек). Чишћење глине од примеса врши се само у случајевима када је потребна велика чистоћа полазног материјала (на пример, при изради порцелана). То се изводи обично испирањем сирове глине водом: теже честице песка итд. брзо падају на дно, а каолинска суспензија се преводи у таложнике, где се каолин таложни. Састав полазног материјала много варира зависно од врсте израде. Тако се маса за црепове састоји обично из смеше неочишћене посне глине и велике количине кварцног песка, док се порцеланска маса или фајанс састоји из смеше каолина, кварца и фелдспата итд. Формирање се изводи механичким путем или ручно на грнчарским столовима. Сушење уобличених предмета изводи се или просто на ваздуху или у специјалним сушницама. Температура печења зависно од врсте предмета варира између 800 и 1400° .

Као резултат печења добија се чврст, али порозан предмет, који се у случају потребе г л е б о ш е. У састав г л а з у р е може да уђе низ разних материја: каолин, фелдспат, кварц, борна киселина, оксиди метала (нарочито Pb и Sn) итд. Пошто се на печени предмет нанесе слој глазури, он се подвргне поновном печењу на 1000 — 1400° . При том се глазура стопи и добије се стакло, које запушава поре.

Печење керамичких предмета најекономичније се изводи у тзв. тунелским пећима (сл. 237). Ова пећ се састоји из дугачког (50 — 150 м), узаног канала са уређајем за загревање у средњем делу. Кроз целу пећ пролазе шине, по којима се полако крећу вагонети натоварени предметима који треба да се пеку (на сл. 237 слева надесно). Ваздух потребан за сагоревање горива креће се у сусрет вагонетима (на сл. 237 здесна налево), расхлађујући

veћ испечене предмете и загревајући оне који улазе у зону печења. Захваљујући томе постиже се потпуно искоришћавање топлоте. Поред економичности у смислу утрошка горива, тунелске пећи одликују се и врло високим капацитетом, јер се процес печења врши у њима непрекидно.



Сл. 237 — Схема тунелске пећи

Керамичка индустрија једна је од најстаријих у историји човечанства. Преп се израђивао у Египту још 6000 године пре наше ере. Тамо је још у древна времена грнчарија достигла велики ступањ развика (сл. 238).



Сл. 238 — Производња грнчарије у старом Египту (3000 год. пре наше ере)

23) Стапањем каолина са содом и сумпором (или са Na_2SO_4 и угљем) добија се важна минерална боја — *улитрамарин*. У зависности од начина добијања, његова је боја различита. Највећу практичну примену налази плави ултрамарин, који служи за израду уљаних боја, за бојење хартије итд. Због тога што ова боја лепо неутралише жуту нијансу, обични ултрамарин („плавило“) употребљава се за плављење рубља, лана, скроба и др. Његов састав се може изразити приближно формулом $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{S}_2\text{O}_{12}$, а боја му вероватно потиче од слободног сумпора или неког сумпорног једињења, колоидно диспергованог у раствору. Према ваздуху, води и сапуну ултрамарин је потпуно постојан, док га киселине (чак и слабе) разлажу, при чему се издваја сумпорводоник и силицијумова киселина.

24) Неке константе халогенида алуминијума изнете су у табелици:

Материја	AlF_3	AlCl_3	AlBr_3	AlI_3
Спец. теж.....	3,1	2,4	3,0	4,0
Топл. стварања (ккал/мол)	329	167	127	77
Температура топљења ($^{\circ}\text{C}$)	1040	190	98	180
Температура кључања ($^{\circ}\text{C}$)	1260	180	264	386

25) Хидратисан алуминијумфлуорид, добијен дејством HF на $\text{Al}(\text{OH})_3$ растворан је у води и доста јако хидролизован. При упаравању раствора издваја се обично у облику кристалохидрата $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Од адисионих производа алуминијумфлуорида најбоље су проучене комплексне соли с флуоридима једновалентних метала типа $\text{M}[\text{AlF}_4]$, $\text{M}_2[\text{AlF}_5]$ и углавном $\text{M}_3[\text{AlF}_6]$. Овом типу припада на пример и природни криолит, — $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ (т. т. 1011°). Одговарајућа слободна хексафлуороалуминијумова киселина издвојена је у облику кристалохидрата $\text{H}_3\text{AlF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Константа непостојаности јона $[\text{AlF}_6]^{3-}$, по приближној оцени једнака је $2 \cdot 10^{-24}$.

26) При загревању AlCl_3 сублимише и његова тачка топљења може да се одреди само под притиском. У техници се безводни алуминијумхлорид добија обично загревањем метала у струји хлора или HCl , или пак пропуштањем хлора изнад смеше Al_2O_3 и угља, загрејане до црвеног усијања. Из раствора Al у соној киселини може се издвојити безбојни кристалохидрат $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, који се расплињује на ваздуху. Загревањем овога одилази вода и HCl , а остаје алуминијумоксид.

Степен хидролизе $AlCl_3$ (утврђен обичним поступцима) достиже у 0,1*n* раствору 2%. У суштини, изгледа, не врши се само хидролиза већ и стварање комплексних киселина типа $H_3[AlCl_3(OH)_3]$ и $H_3[AlCl_2(OH)_4]$

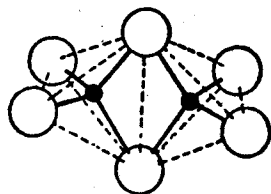
У атмосфери амонијака безводни алуминијумхлорид гради безбојан, прашкаст комплекс $AlCl_3 \cdot 6NH_3$, који делимично одаје NH_3 тек на 180° . Моноамонијакат $AlCl_3 \cdot NH_3$ дестилише на 400° скоро без разлагања. Осим амонијака алуминијумхлорид је у стању да веже оксиде азота, PH_3 , PCl_5 , SO_2 , H_2S , HCN итд., а и многе органске материје. Све те адicione производе вода лако разлаже.

27) Карактеристична особина алуминијумхлорида (али не и његових аналозија) јесте специфичан ток промене електропроводљивости са температуром. Као што се види из сл. 239, са приближавањем тачки топљења, електропроводљивост брзо расте, при прелазу $AlCl_3$ из чврстог у течно стање пада скоро до 0, а затим поново почиње да расте. При кристализацији растопљеног $AlCl_3$ догађа се неуобичајено нагло смањење запремине (скоро на пола) и доста знатно издвајање топлоте (8,5 ккал/мол). И једно и друго је условљено прелазом алуминијумхлорида из стања молекулске (у течном стању) у стање јонске структуре (у чврстом стању). Кристализација $AlBr_3$ и AlI_3 иде са релативно малим смањењем запремине (на 15%) и знатно мањим издвајањем топлоте (2,7 и 4,0 ккал/мол).

28) Густина пара $AlCl_3$, $AlBr_3$ и AlI_3 на релативно ниским температурама више или мање одговарају тачно двоструким формулама — Al_2X_6 . На тачкама кључања дисосовани делови износе 0,02, односно 0,7, одн. 24%. Стварање удвојених молекула (димеризација) по схеми $2AlX_3 \rightarrow Al_2X_6$ дешава се са доста знатним издвајањем топлоте: 29,0 ккал за хлорид, 26,5 ккал за бромид и 22,5 ккал за јодид. Хлорид је, према томе, више склон димеризацији него јодид.

Као што показује сл. 240, просторна структура молекула Al_2X_6 одговара двама те, траедрима са заједничком ивицом. Сваки атом алуминијума везан је са четири атома халогена — сваки од централних атома халогена — са оба атома алуминијума. Једна од двеју веза централног халогена је донорно-акцепторна (IX, § 2, доп. 2), при чему алуминијум функционише као акцептор.

Халогениди алуминијума (осим AlF_3) растварају се скоро у свим органским растворачима, при чему одређивање молекулских тежина у таквим растворима даје различите резултате. Тако је за $AlCl_3$ у етру и пиридину нађена проста молекулска тежина, за $AlBr_3$ и AlI_3 у CS_2 — двострука. Имајући у виду да су пиридин и етар много јаче поларни него CS_2 , може се помислити да ово неслагање резултата не зависи од природе халогена везаног за Al , већ од природе самог растварача.

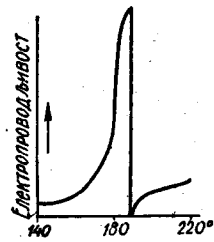


Сл. 240 Схема структуре молекула Al_2X_6

30) С т и п с е се обично знатно теже растварају него посебно суфлати из којих су састављене. При повишењу температуре растворљивост се у већини случајева повећава врло јако, као што се то, на пример, види из бројева датих у табlici за калијумалуминијумову стипсу (грама $K[Al(SO_4)_2]$ на 100 гр воде):

Температура ($^\circ C$)	0	15	30	60	100
Растворљивост	3,0	5,0	8,4	24,8	154

Калијумалуминијумове стипсе $[KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ практично су најважнији претставници једињења овога типа. При бојењу тканина стипсе $[Al_2(SO_4)_3]$ се употребљавају као мочила у кожарској индустрији за „бело“ чињење коже, у индустрији хартије при тугкалицању. Ова последња операција нарочито је неопходна за све врсте хартије за писање јер се на нетугкалицаној (на пример, обичној за цеђење, или новинарској) хартији боје ра-



Сл. 239 — Промена електропроводљивости $AlCl_3$ са температуром

зливају. „Печене“ (тј. загревањем анхидроване) стипсе примењују се каткад као средство против знојења ногу.

31) Алуминијумсулфид (Al_2S_3) може се добити непосредним сједињавањем алуминијума са сумпором. Реакција почиње при загревању и тече с великим издвајањем топлоте (141 ккал/мол). После пречишћавања сублимацијом, Al_2S_3 се добија у облику белих иглица (т.т. 1100°). Истопљени Al_2S_3 лако раствара аморфни алуминијумоксид, који се при хлађењу поново издваја, али сад у кристалном облику. При загревању на ваздуху Al_2S_3 сагорева у Al_2O_3 и SO_2 . Вода га потпуно разлаже на $Al(OH)_3$ и H_2S .

32) Алуминијум у праху непосредно се једини с азотом изнад 800° , при чему реакција тече са доста знатним издвајањем топлоте (64 ккал/мол AlN). Кад је без примеса, алуминијумнитрид је бео прах, који се не мења при загревању до приближно 2000° , али изнад те температуре почиње да се распада на елементе. Под притиском азота од 4 атм AlN се топи на 2200° . Вода га полако разлаже на $Al(OH)_3$ и NH_3 . Са алкалијама ово распадање иде много брже. Трагови силицијума чине да AlN фосфоресцира. Загревањем смеше Li_3N и AlN ствара се сивкасти двојни нитрид Li_3AlN_2 .

У техничким размерама алуминијумнитрид може да се добије загревањем смеше алуминијумоксида и угља у атмосфери азота до 1700° према реакцији: $Al_2O_3 + N_2 + 3C + 140 \text{ ккал} = 2AlN + 3CO$. Ако се преко добивеног производа пропусти прегрејана водена пара, онда се издваја амонијак, а алуминијумоксид се регенерише. На томе је била заснована једна од предложених метода за синтезу амонијака, али није била уведена у праксу.

33) Сиви фосфид алуминијума (AlP) може се добити узајамним дејством елемената при загревању. Вода га разлаже на $Al(OH)_3$ и фосфорводоник. Супротно нитриду и фосфиду, вода не разлаже бориде алуминијума (AlB_2 и AlB_{12}). Они су постојани и према киселинама.

34) Алуминијумкарбид (Al_4C_3) постаје при загревању смеше алуминијумоксида и угља до приближно 2000° . Реакција стварања из елемената тече са издвајањем топлоте (40 ккал/мол). Чист алуминијумкарбид је отвореножуте боје. При загревању изнад 2000° он се распада уз издвајање графита. Вода разлаже Al_4C_3 при чему постају алуминијумхидроксид и метан. Загревањем металног алуминијума у струји ацетилена може се такође добити карбид (тачније ацетилид), састава $Al_4(C_2)_3$.

35) Реакцијом LiH са раствором $AlCl_3$ у пажљиво осушеном етру може да се добије литијумалуминијумхидрид, према реакцији $4LiH + AlCl_3 = 3LiCl + LiAlH_4$ и накнадним упаравањем течности (процеђене од $LiCl$ и LiH нерастворних у етру). Литијумалуминијумхидрид је безбојна кристална материја, постојана испод 125° , која се, међутим, под дејством воде бурно разлаже са издвајањем водоника. Добро је растворан у етру и има још јаче изражене редукционе особине него одговарајући борхидрид (на пример, редукције CO_2 до CH_3OH). Обе ове чињенице омогућују да се помоћу њега изведе низ најразличитијих реакција редукције органских једињења.

36) Као што је већ речено у главном тексту, алуминијум не реагује са водоником. Ипак, у старском раствору се ствара алуминијум хидрид, према схеми $3LiAlH_4 + AlCl_3 = 3LiCl \downarrow + 4AlH_3$ и постепено се издваја у облику беле аморфне масе. Ово је јако полимеризован производ основног састава $(AlH_3)_x$, али садржи такође везани етар, од кога не може у потпуности да се ослободи без губитка дела водоника. При загревању изнад 100° алуминијумхидрид се разлаже на елементе.

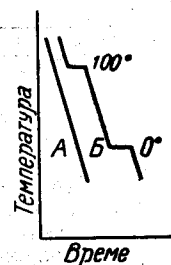
§ 3. Физичко-хемишка анализа. — Без обзира на то што методе обичне хемиске анализе допуштају да се установи састав најсложенијих једињења, у неким случајевима оне су се ипак показале недовољним. Томе је узрок чињеница што је, ради утврђивања састава путем хемиске анализе, неопходно пре свега и з д в о ј и т материју коју проучавамо у стању без примесе. Ако такво издвајање из било каквог узрока није могуће, онда се не могу применити ни методе хемиске анализе.

Велику помоћ могу у овим случајевима пружити ф и з и ч к е методе испитивања. На ово је још 1749 указао М. В. Ломоносов: „Лакше је упознати скривену природу тела ако се споје физичка и хемиска сазнања“. Брижљиво проучавајући ток промена физичких особина неког система са променом његовог састава или спољних услова, често успева да се не само открију хемиске промене у њему, већ такође да се прати њихов ток и да се добија потпуно одређене претставе о њиховом карактеру и саставу производа који настају.

Откривање и изучавање хемиских промена система испитивањем његових физичких особина чини предмет физичко-хемике анализе.¹

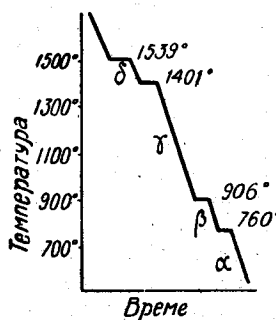
Погледајмо, на пример, на шта могу указати резултати добијени у неким случајевима при проучавању брзине хлађења. Да би се ова одредила, пушта се да се претходно загрејана материја постепено хлади, а за то време, у одређеним размацима времена мери се њена температура. Резултати се уносе у дијаграм, у коме се на апсциси ставља време, а на ординати — температура материје. На тај начин добијена крива хлађења служи као основа даљим закључцима.

Ако при хлађењу не наступи у систему никаква унутрашња промена повезана са издвајањем топлоте, снижавање температуре ићи ће непрекидно (на сл. 241 овоме одговара линија А). Ако, напротив, наступе какве промене, онда ће се приметити временски застој хлађења система. Нека се, на пример, хлади водена пара загрејана првобитно под атмосферским притиском до 150° (сл. 241), Б). Све до 100° крива хлађења иде непрекидно, али на овој температури пара почиње да се кондензује у течну воду, при чему се издваја велика количина топлоте — на кривој хлађења појављује се застој и извесно време (све док се ствара вода) температура се не мења тј, крива иде паралелно са апсцисом. Од 100° до 0° хлађење течне воде иде постепено и крива се поново непрекидно спушта. Али на 0° вода почиње да се мрзне, што се опет дешава уз издвајање топлоте. На кривој хлађења то се опажа по новом застоју, тј. по делу криве која иде паралелно са апсцисом у току времена потребног да се целокупна количина воде смрзне. Крива хлађења леда иде опет непрекидно.



Сл. 241 — Схема кривих хлађења

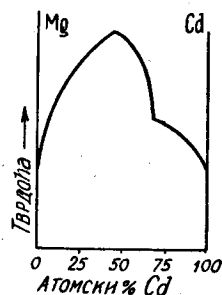
Ако нам проучавање криве хлађења воде не казује принципијелно ништа ново, у другим случајевима ствар стоји другачије. На пример, први застој на кривој хлађења течног гвожђа (схема сл. 242) одговара прелазу Fe на 1539° у чврсто стање, али још три застоја на кривој јасно указују на процесе који стоје у вези са ослобађањем топлоте и који се дешавају у чврстом гвожђу. Ти процеси могу бити једино прелази једне алотропске модификације у другу. Крива хлађења нам допушта према томе да изведемо закључак да постоје четири алотропске модификације гвожђа — α , β , γ и δ . Она једновремено тачно одређује границе у којима су ове постојане. Као што су показала исцрпнија испитивања, све четири модификације доиста и постоје и разликују се по неким својим особинама. Очеvidно је да помоћу обичне хемиске анализе не би било уопште могуће открити их.²



Сл. 242 — Крива хлађења гвожђа

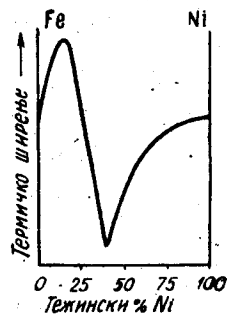
Врло често се методе физичко-хемике анализе примењују приликом проучавања система састављених од две материје. Општи начин који се притом употребљава састоји се у квантитативном одређивању неке особине (или низа особина) система у зависности од његовог састава. Као резултат испитивања добија се дијаграм — састав-особина (на апсциси — састав, на ординати — особина). Која ће се у даном случају особина одређивати, за-

виси од задатка испитивања и карактера самог система. То може бити напон паре, температура топљења, електропроводљивост, вискозитет, тврдоћа итд. Примери одговарајућих дијаграма показани су на сл. 243 и 244, из којих видимо да карактер измене особина може бити доста сложен зависно од састава. Практично су најважнији дијаграми: састав-напон пара и састав-температура топљења.³



Сл. 243 — Тврдоћа легуре Mg—Cd

Међу задацима који се могу решити помоћу дијаграма састав-напон паре (на датој температури) нарочито су занимљиви они, који стоје, у вези са дејством гасовитих материја на чврсте. Најважнији од оваквих могућих случајева изнетн су у таблици (+ означава постојање реакције, а — отсуство).

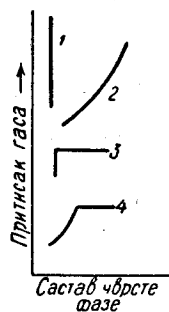


Сл. 244 — Термичко ширење легуре Fe—Ni

Случај	I	II	III	IV
Атсорпција гаса (и његово растворање у чврстом телу)	—	+	—	+
Стварање хемиског једињења ...	—	—	+	+

Који се случај десио у заданом систему, налазимо на основу проучавања његовог дијаграма.

Очевидно је да у *првом* случају, када нема ни приметне атсорпције ни стварања хемиског једињења, састав чврсте фазе ма под каквим притиском гаса остаје сталан и одговара саставу полазне чврсте материје (1, сл. 245).



Сл. 245 — Схема кривих притисака за системе G + C

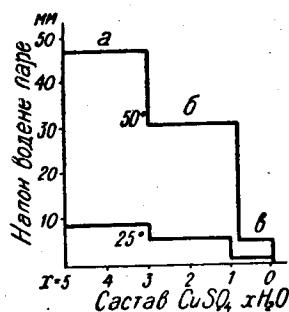
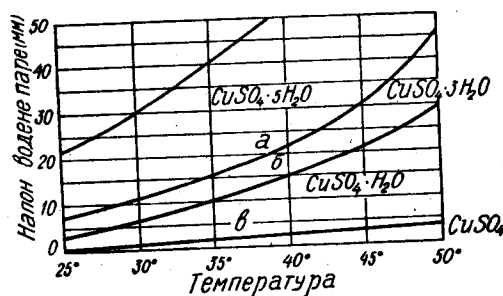
У *другом* случају, када постоји само атсорпција гаса, састав чврсте фазе мењаће се при промени притиска непрекидно (2). У *трећем* случају, када чврста материја практично не атсорбује гас, али под одређеним притиском гради с њом хемиско једињење крива (3) показује на том притиску прелом и даље иде паралелно са осом апсцисе (тј. притисак остаје константан) докле год се с ва чврста фаза не раствори у одговарајуће једињење. Најзад, у *четвртом* случају када постоји атсорпција до извесног притиска, а затим стварање хемиског једињења када се овај притисак постигне, крива (4) претставља комбинацију две претходне криве.

Дијаграми састав-напон паре могу дати важне упуте по питању стварања комплексних једињења, њиховог састава и постојаност. Тако се ово односи и на кристалохидрате. На пример, слика 246 показује да сулфат бабра гради само три кристалохидрата (са 1, 3 и 5 H₂O).

Дисоцијацији сваког од њих одговара (на датој температури) потпуно одређен напон водене паре:

	25°	50°
а) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ (пара)	7,8 мм	45 мм
б) $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ (пара)	4,7 "	31 "
в) $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (пара)	0,8 "	4,5 "

Према томе при анхидровању кристалохидрата (на пример држањем у вакууму над сумпорном киселином) напон водене паре не мења се непрекидно, већ у скоковима. Тако, ако се анхидровање $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ врши на 50° , напон водене паре над њим остаје једнак 45 мм докле год има и најмање неразложеног пентахидрата, после чега пада одједном на 31 мм итд. (сл. 246).

Сл. 246 — Кристалохидрати CuSO_4 Сл. 247 — Области постојаности хидратних облика: CuSO_4

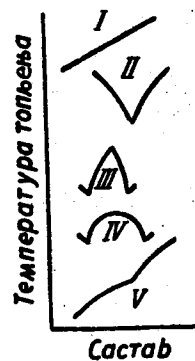
Према томе, већ при стајању на ваздуху губе кристалну воду — ветре — само они кристалохидрати код којих је напон водене паре већи него њен парцијални притисак у ваздуху. Ако, на пример, овај на 25° износи 12 мм, то $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ у додиру с таквим ваздухом не губи кристалну воду, док $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (напон водене паре — 19 мм) постепено ветри. Области постојаности појединих хидратних облика CuSO_4 показане су на сл. 247. Горња крива одговара напону паре над zasiћеним раствором сулфата бабра. У области која лежи изнад те криве кристалохидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ће се расплинути.

Врло често се употребљавају дијаграми састав-температура топљења. Одељак физичко-хемиске анализе, посвећен оваквом изучавању, често се зове *термичком* анализом, а одговарајући дијаграми зову се *дијаграми топљења*.

Најтипичнији облици кривих топљења за систем од две материје дати су на сл. 248.

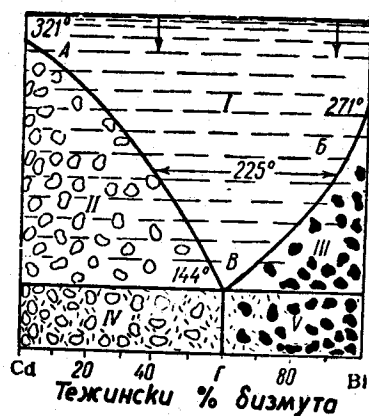
Крива I одговара доста ретком случају, када температура топљења смеше две материје макаквог састава лежи између њихових сопствених тачака топљења. Напротив, крива II одговара најопштијем случају, када се температура топљења сваке материје снижава додатком друге. Она тачка на дијаграму која у дотичном систему показује најнижу тачку топљења зове се *еутектичном*. Дијаграм ове врсте даје, на пример, систем $\text{Cd}-\text{Bi}$ (сл. 249).

Да бисмо се детаљније упознали са значењима појединих кривих у областима дијаграма топљења, размотримо сл. 249 нешто исцрпније. Ако се, на пример, течна легура са 40% Bi почне да хлади, то ће се на температури 225° почети да издвајају кристали кадмија, а састав течности при даљем хлађењу мењаће се у сагласности с кривом АВ. Тако исто, ако се легура са 90% Bi охлади до 225° , онда се из ње издвајају кристали бизмута и



Сл. 248 — Типични облици кривих на дијаграмима топљења

састав течности се мења даље по кривој BB . На тај начин крива AB одговара равнотежи између течне легуре и кадмијума, а крива BB — бизмута. Када се достигне температура еутектичне тачке B (144°), која одговара приближно 40% Cd и 60% Bi, течност се с в а стврдне, образујући смешу врло ситних кристала Cd и Bi — тзв. *еутектику*. Очигледно је да испод 144° легура Bi и Cd ни при каквом односу не може постојати у течном стању.



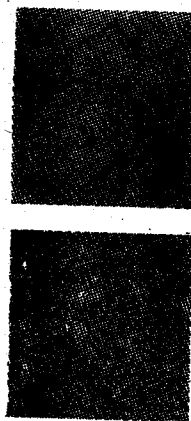
Сл. 249 — Диаграм топљења система Cd—Bi

Ако би се смеша од 40% Cd и 60% Bi (линија BG) хладила испод 144° , то би састав чврсте фазе био исти као и састав легуре у течном стању, тј. она би претстављала чисту еутектику. При другом односу метала еутектици ће бити примешани крупнији кристали Cd или Bi. Сада су јасна значења области обележених на дијаграму римским бројевима. Као што је схематски приказано на самој сл. 249 област I одговара условима постојаности течне легуре, II — смеси ове и кристала кадмијума, III — смеси течне легуре и кристала бизмута, IV — смеси еутектике, и кристала Cd и, најзад, V — смеси еутектике и кристала Bi.⁴

При проучавању метала и легура често се употребљава посматрање њихових узорака под микроскопом. За испитивања која чине предмет металографије, површина примерка се претходно обрађује глачањем, полирањем, нагризањем киселинама итд. Добијене микроскопске слике, уопште узевши, врло су различите (сл. 250). За индивидуалне метале карактеристична је површина шлифа која се састоји из агрегата релативно крупних, неправилно развијених кристала — „кристалита“. Постојање границе између њих, које се виде на шлифу проузроковано је разном оријентацијом кристалита и издвајањем при кристализацији метала дела примеса којих има у металу.

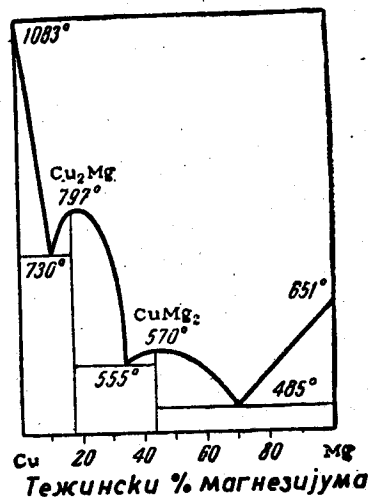
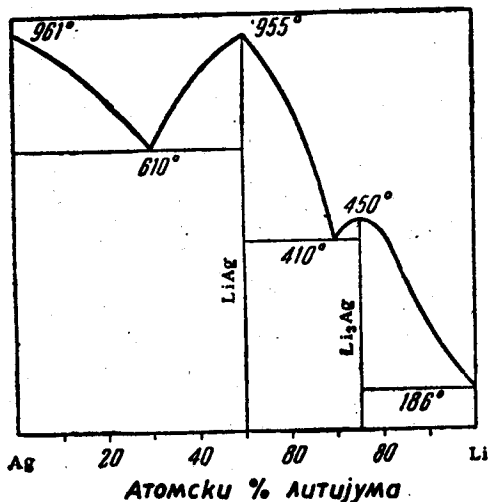
Сасвим други карактер имају површине шлифа у случају еутектике: она се састоји из смеси изванредно малих кристалића обеју компонената (тј. материја која сачињавају систем). При стврдњавању двојних легура интермедијарног састава на шлифу се виде истовремено и еутектика и кристалити једне од компонената, што одговара например, областима IV и V, сл. 249.

Ако две било какве материје при узајамном дејству дају *хемиско једињење*, онда се на кривој дијаграма топљења опажа *максимум*. У оним случајевима када дотично једињење на температурама блиским његовој тачки топљења није ни мало дисосовано на своје саставне делове (по схеми $AB \rightleftharpoons A + B$), онда је овај максимум изразит (III, сл. 248). При постојању дисоцијације максимум се исправља (IV) и то утолико више уколико је јаче дисосовано дотично једињење. Пример таквог система дат је на слици 251, која показује да је прво једињење (LiAg), које се ствара у систему Ag—Li, знатно постојаније од другог (Li₃Ag). Сл. 252 показује да у систему Cu—Mg могу постати такође два једињења, при чему је друго мање постојано од првог.



Сл. 250 — Изглед металографског препарата метала и еутектикума

У оба рассмотрена случаја целокупни дијаграм топљења претставља комбинацију три посебна дијаграма (на пример, у последњем случају он се састоји из дијаграма $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{Mg}$, затим $\text{Cu}_2\text{Mg}-\text{CuMg}_2$ и најзад, CuMg_2-Mg)

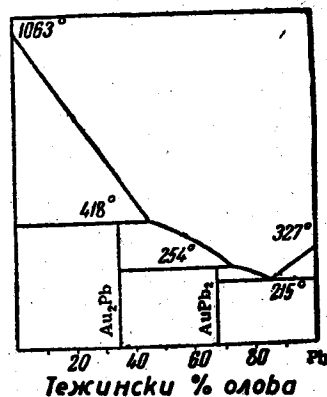


Сл. 251 — Дијаграми топљења система $\text{Ag}-\text{Li}$ Сл. 252 — Дијаграми топљења $\text{Cu}-\text{Mg}$

Када се ствара непостојано хемишко једињење, које се потпуно распада још пре него што се постигне његова права температура топљења, крива на дијаграму топљења показује прелом (V, сл. 248). Тачки прелома одговара температура распадања једињења, чији се састав може одредити ако се нижа грана криве продужи до њеног максимума. На пример, карактер кривих у систему $\text{Au}-\text{Pb}$ (сл. 253) указује на стварање два непостојана једињења, која одговарају најпростијим формулама Au_2Pb и AuPb_2 . Као што се види из свега горе изложеног, дијаграми топљења допуштају не само да се открију једињења међу металима (или другим материјама), већ да се изведу закључци о њиховој постојаности.⁵⁻⁶

Историја физичко-хемиске анализе јасно потврђује оправданост опште претпоставке да су главни потстрекачи развоја науке непосредне потребе практичне делатности човекове. Постанак основне савремене методике физичко-хемиске анализе — термичке анализе — уследио је под утицајем упорног захтева металургије. Доцније се та методика почела примењивати за проучавање низа проблема силикатне индустрије, хемиске итд. Њихови практични проблеми потстакли су истраживаче не само ка усавршавању експерименталних метода већ и ка продубљивању теориских поставки.

Решавајући техничке задатке, физичко-хемика анализа заједно с тим даје много материјала, драгоценог за теориску хемију: по питању типова интерметалних једињења, о саставу и постојаности комплексних једињења



Сл. 253 — Дијаграм топљења система $\text{Au}-\text{Pb}$

и т.сл. Поред хемије, „физичко-хемијска анализа је пружи­ла безбројне при­логе у граничним областима теориске и примењене науке — минералог­ије, петрографије, геологије, металургије, примењене и конструктивне ме­ханике.“ (Н. С. Курнаков).

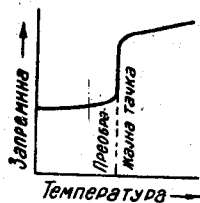
Докуме

1) Колико је данас познато, методу физичко-хемијске анализе први је применио Архимед (287—212 год. пре наше ере) установивши отсуство примеса сребра у златној круни, утврђивањем њене специфичне тежине. Могуће је, такође, да су се овим поступком служили и раније, јер су тежине биле познате још 2650 г. пре наше ере (према подацима Вавилонских ископина), а законодавство старог Египта се систематски бавило питањем фалсификовања новца. Ова врста фалсификовања нарочито је достигла велике размере у средњем веку (због феудалне расцепаности Европе). Контрола квалитета новца, одређивањем његове специфичне тежине, детаљно је разрађена у књизи арабљанског научника Ал Казиа „тежине мудрости“ (1121 год.). О тачности његове методике сведочи чињеница што се спец. тежине метала које се налазе у њој не разликују од савремених.

2) Прелаз једне модификације материје у другу (ромбичног сумпора у моноклински кристалохидрата у безводну со итд.) бива обично с приметном променом запре­мине система. Тиме се можемо користити да бисмо одредили ону температуру (трансформациону тачку) на којој се такав прелаз остварује. Метода физичко-хемијске анализе заснована на одређивању запре­мине система приликом његовог загревања (или хлађења) зове се *дилатометријом*.

Општи карактер тока дилатометријске криве показан је на сл. 254. У почетку загревања система праћено је само спором променом његове запре­мине, док се у тренутку прелаза запремина више или мање нагло мења. Температура која одговара овом прелому криве јесте трансформациона тачка материје коју испитујемо. Испод те тачке је постојана једна модификација, а изнад ње друга.

За извођење дилатометарских одређивања служи пикнометар са дугачком капиларном цеви снабдевом скалом (сл. 255). Пикнометарски суд скоро се потпуно испуни материјом која се испитује и затим се допуњује течносту која не делује на материју. После тога суд се врло споро загрева (или хлади) и времена на време чита на скали положај мениска течности у капилари. Резултати читања дају основу за постављање дилатометријске криве.



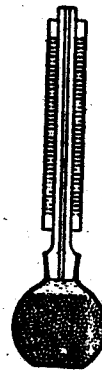
Сл. 254 — Облик дилатометријске криве

3) За изражавање састава на дијаграмима саставособине двојних система (система са две компоненте) обично се употребљавају било тежински, било атомски (молекулски) проценти једне од материја. Први начин је погоднији с практичне тачке гледишта, али је други у суштини правилнији, јер само овај даје прегледну претставу о хемијским односима у посматраном систему.

4) Практично се дијаграми топљења конструишу обично полазећи од кривих хлађења. Када се из материја А и В спреме смеште одређеног састава (на пример 1—9 на слици 256) и када их истопимо, онда се, помоћу региструјућег пирометра, снимају криве хлађења, које одговарају овим смешама. Застоји на овима одговарају тачкама топљења чистих компонената и стврђивању еутектике, испупчења одговарају кристализацији, која се врши уз издвајање топлоте једне или друге компоненте из раствора, који се хлади. Хлађењу легура (метала, соли итд.) потпуно аналогна појава је појава смржњавања раствора, где су компоненте растворена материја и растварач.

5) Нешто друкчији однос опажа се у оним случајевима када се обе компоненте система мешају не само у течном већ и у чврстом стању, градећи тзв. *чврсте растворе*. То бива онда када честице обе компоненте могу да замене једна другу у кристалној решетки, дајући мешовите кристале. Захваљујући том замењивању, у сваком кристалу постоје честице обе компоненте, те цела чврста фаза не претставља хетерогени (као у случају еутектике) већ хомогени систем.

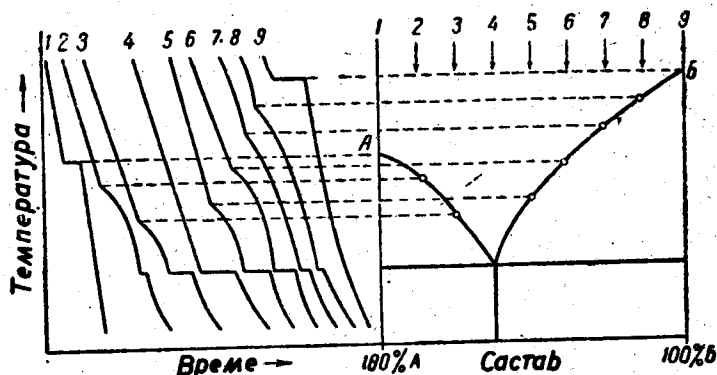
Главна компликација у дијаграму топљења, услед стварања чврстих раствора, састоји се у томе што у одговарајућим интервалима концентрације мржњавље течности и топљење чврсте фазе (истог састава)



Сл. 255 — Најпростији дилатометар

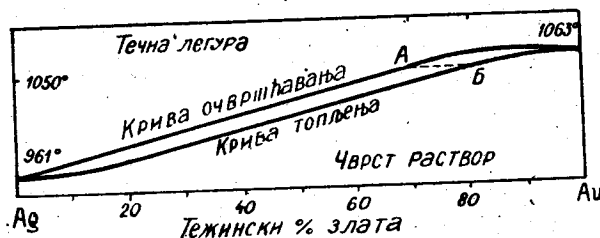
бива на разним температурама. Услед тога, уместо једне криве, на дијаграму се појављују две: крива мржњења и крива топљења.

Као најпростији пример система у коме се стварају чврсти раствори може нам послужити систем $Ag-Au$ (сл. 257). Област између обе криве одговара постојању течне легуре и мешовитих кристала. При сваком саставу смеше и на температурама које одговарају овој области, састав течне легуре увек одговара тачкама криве мржњења, састав

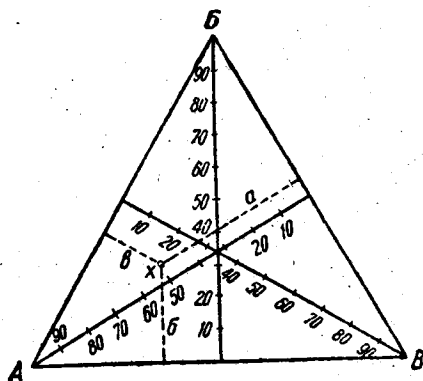


Сл. 256. — Коиструисање дијаграма топљења помоћу кривих охлађења

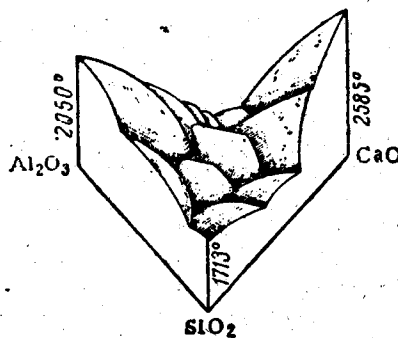
мешовитих кристала — тачкама криве топљења. Ако се, на пример, клади легура са 70% Au , то на 1050° (тачка A) из легуре почињу да се издвајају мешовити кристали, од којих први део садржи 80% Au (тачка B). Обратно, загрејан до 1050° чврст раствор са 80% Au (тачка B) почиње да се топи, при чему прве количине течности садрже 70% Au (тачка A). На тај начин, у процесу топљења или мржњења, састав како течне тако и чврсте фазе цело време се мења. Електропроводљивост и топлотна проводљивост чврстог раствора два метала обично је мања, а тврдоћа већа, него код сваке поједине компоненте.



Сл. 257. — Дијаграм топљења система: $Ag-Au$



Сл. 258 — Схема дијаграма трокомпонентног система



Сл. 259 — Дијаграм топљења система: $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$

б) Да би се изразио с а с т а в система од *три* компоненте најчешће се употребљава равностранни троугао, показан на сл. 258. Темена равностраног троугла претстављају чисте материје А, Б и В. Свака висина узета је за сто јединица, при чему њени делови изражавају процентуални садржај date компоненте у систему. Како је збир све три управне на било коју тачку у равностраном троуглу раван његовој висини, (т.ј. 100%), то било којој тачки унутрашњости дијаграма одговара потпуно одређен састав, који се одређује дужинама управних спуштених из те тачке на сваку страну троугла. На пример, за тачку *x* имамо: 50% А, 30% Б и 20% В.

Величине проучаваних особина трокомпонентног система могу се бележити (у произвољној размери) на управним на раван дијаграма састава. Тако се добијају просторни дијаграм топљења практично изванредно важног система $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. За конструксање овога одређено је експериментално око 7000 тачака.

§ 4. Подгрупа галијума. — Супротно алуминијуму, галијум, индијум и талијум спадају у релативно мало распрострањене елементе, при чему се количина сваког од њих у земљиној кори смањује у низу Ga ($4 \cdot 10^{-4}\%$) — In ($2 \cdot 10^{-6}\%$) — Tl ($8 \cdot 10^{-7}\%$). Сва три елемента изванредно су расута и минерали богати њима нису познати. Напротив, као незнатне примесе њихова једињења се налазе у рудама многих других метала, нарочито Zn . Стога се Ga , In и Tl добијају из отпадака приликом прераде одговарајућих руда.¹⁻³

У слободном стању галијум, индијум и талијум су сребрнастобели метали. Њихове најважније физичке константе изнете су у таблици:

Особине	Ga	In	Tl
Специфична тежина	5,9	7,3	11,9
Температура топљења (°C)	30	156	303
Температура кључања (°C)	2070	2000	1460
Електропроводљивост (Hg=1)	2	11	5

По тврдоћи галијум је близак олову, а индијум и талијум су још мекши.³⁻⁵

На сувом ваздуху и на обичним температурама галијум и индијум се не мењају, талијум се покрива сивом опном оксида. При загревању сва три елемента се енергично једине с кисеоником и сумпором. Хлор и бром дејствују већ на обичној температури, а јод само при загревању. Налазећи се близу гвожђа у напонском реду, Ga , In и Tl су растворни у киселинама.⁶

Галијум и индијум су обично тровалентни. Поред тога позната су мало постојана једињења једно- и двовалентних елемената. Талијум гради два низа једињења у којима је троиједновалентан. Једињења сва три елемента су веома отровна.^{7, 8}

Оксиди галијума и његових аналога — бео Ga_2O_3 , жут In_2O_3 и тамни Tl_2O_3 у води се не растварају и одговарајући хидроксиди могу се добити само полазећи од соли. То су пахуљаста талоза, практично нерастворљиви у води, али лако растворни у киселинама. Бели хидроксиди Ga и In растворљиви су такође и у растворима јаких алкалија, при чему се стварају, аналогно алуминатима, — галатни и индатни. Они, према, томе, имају амфотеран карактер, при чему су киселинска својства слабије изражена код $\text{In}(\text{OH})_3$, док су код $\text{Ga}(\text{OH})_3$ јача но код $\text{Al}(\text{OH})_3$. Тако, осим у jakim алкалијама, $\text{Ga}(\text{OH})_3$ се добро раствара и у jakim растворима NH_4OH . Напротив, црвено-тамни $\text{Tl}(\text{OH})_3$ у алкалијама се скоро не раствара.⁹⁻¹¹

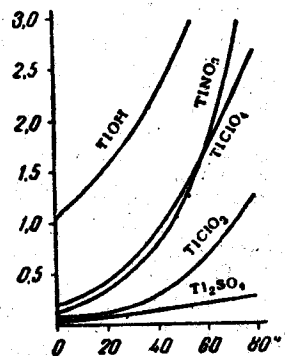
Јони Ga^{3+} и In^{3+} безбојни су, јон Tl^{+} обојен је слабожућкастом бојом. Њихове соли већине јаких киселина лако се растварају у води, али су у доста знатној мери хидролизоване и, према томе, њихови раствори показују киселу реакцију. Од растворних соли слабих киселина многе подлежу практично потпуној хидролизи.¹²⁻²²

Док једињења која одговарају нижим валентностима нису карактеристична за Ga и In , дотле су за Tl управо најкарактеристичнија она у којима је он једновалентан. Због тога, соли Tl^{+} имају приметно изражена оксидациона својства, а у додиру с металним Tl реакција иде практично квантитативно по схеми: $Tl^{+} + 2Tl = 3Tl^{+}$.

Талооксид (Tl_2O) постаје непосредним сједињавањем елемената на високим температурама. То је црн, хигроскопан прах, који са водом гради жут хидроксид ($TlOH$). При загревању овај врло лако отпушта воду и прелази у Tl_2O .

Талохидроксид је лако растворан у води и понаша се као јака база. Његове соли су већином безбојне и кристалишу без воде. Хлорид, бромид и јодид скоро се не растварају у води, док су многе друге соли лако растворне (сл. 260). Једињења $TlOH$ и слабих киселина услед хидролизе показују у раствору алкалну реакцију. Јака оксидациона средства (на пример, хлорна вода) оксидишу једновалентни талијум у тровалентни.²³⁻²⁷

По хемиским особинама елемената и по њиховим једињењима подгрупа галијума слична је у многоме подгрупи германијума. Тако, док је код Ge и Ga постојанија виша валентност, дотле је код Pb и Tl нижа. Хемиски карактер хидроксида у низовима $Ge-Sn-Pb$ и $Ga-In-Tl$ мења се приближно подједнако итд. У неким случајевима показују се чак и финије црте сродства, на пример, мала растворљивост халогенида (Cl , Br , J), како Pb тако и Tl . При свем том, између елемената обе подгрупе очуван је низ битних разлика (делимично проузрокованих разном валентношћу). На пример, кисели карактер хидроксида Ga и његових аналогија изражен је знатно слабије но код одговарајућих елемената подгрупе германијума, талофлуорид, супротно PbF_2 лако се раствара у води, итд.



Сл. 260 — Растворљивост талијумових соли (мол/л(H_2O))

Допуне

1) Сва три елемента откривена су помоћу спектроскопа: талијум — 1861 год., индијум — 1863 год., и галијум — 1875 год. Овај последњи је претсказао и детаљно описао Д. И. Менделеев (VI, § 1) још на четири године пре открића.

2) За издвајање Ga , In и Tl у слободном стању примењује се или електролиза раствора њихових соли или жарење оксида у струји водоника. У већој или мањој количини, засада се добијају само индијум и талијум. Као главна сировина служи прах, који се добија при пржењу сулфидних руда неких метала. Талијум се обично налази и у муљу који се ствара при фабрикацији сумпорне киселине. Целокупна светска производња сваког од ова два метала износи неколико тона годишње. Годишња светска производња галијума износи неколико десетина килограма. Као главна сировина служе боксити (који садрже до 0,003% галијума) или отпацки који остају приликом прераде цинкових руда. Знатне количине галијума, (до 1,5%) нађене су у пепелу неких каменних угљева.

3) Кристална решетка галијума није саграђена од посебних атома (као што је то обично случај код метала) већ од двоатомних молекула ($d = 2,44 \text{ \AA}$). На тај начин, она је врло занимљив пример случаја где и стовремено постоји и молекулска и ме

тална структура (III, § 7). Молекули Ga_2 постоје и у течном галијуму, чија је густина (6,1) већа од густине чврстог метала (аналогија с водом и бизмутом). Течни галијум је врло склоп да дјае прекрлаћене растопе и врло дуго се не стврђава. Та чињеница, у вези с врло високом тачком кључања и доста равномерним ширењем при загревању чини да је галијум цењен материјал за пуњење термометара за мерење високих температура. Без обзира на своју спољашњу сличност са живом, течни галијум се са њом не меша. Различито од живе не раствара алкалне метале и добро кваси веома многе неметалне површине. Ово се, на пример, односи на стакло. Превучено галијумом ово даје огледало, које јако рефлектује светлост и издржава без промене загревање до веома високих температура.

4) Штапићи металног индијума при савијању крчкају слично калају. На хартији остављају тамни траг. Додатак малих количина индијума легурама бакра веома повећава њихову постојаност према дејству морске воде, а додатак индијума сребру појачава сјај овога и спречава тамњење на ваздуху. Додатак индијума легурама за plombирање зуба повећава њихову чврстину. Електролитичко превлачење метала индијумом добро их заштитије од корозије. Легура 18,1% In са 41% Bi, 22,1% Pb, 10, 6% Sn и 8,2% Cd изванредно се лако топи (т.т. $47^{\circ}C$).

5) За талијум су познате две алотропске модификације (хексагонална и тесерална) чија тачка трансформације лежи на 235° . Углавном се употребљава за справљање легура са калајем и оловом, које се одликују веома великом постојаношћу према киселинама. На пример, легура састава 70% Pb, 20% Sn и 10% Tl добро издржава дејство смеше сумпорне, соне и азотне киселине. Карактеристична особина фотохелије с талијумоксисулфидом јесте изванредна осетљивост према невидљивим инфрацрвеним зрацима које производи сваки загрејани предмет.

6) Према води галијум је потпуно постојан, док индијум, а нарочито талијум, у присуству ваздуха вода лагано разара по површини. С азотном киселином галијум реагује само споро, а талијум веома енергично. Напротив, сумпорна, а нарочито сона киселина, лако растварају галијум и индијум, док на талијум (захваљујући стварању површинског заштитног слоја тешко растворљивих соли) дејствују знатно спорије. У растворима јаких алкалија галијум се лако раствара, индијум само лагано, а талијум с њима не реагује. Галијум се приметно раствара и у раствору NH_4OH . У напонском низу Ga стоји између Zn и Fe, индијум и талијум — између Fe и Sn. Испарљива једињења In и Tl боје пламен карактеристичном бојом: In плавољубичастом, Tl — смарагднозеленом.

7) Топлоте стварања неких деривата тровалентних Ga, In и Tl имају следеће вредности (ккал/гр-екв): Ga_2O_3 — 43, In_2O_3 — 40, Tl_2O_3 — 20, $InCl_3$ — 43, $InBr_3$ — 32, InI_3 — 19, $TlCl_3$ — 27.

8) Утврђено је да по отровности галијум знатно премашује живу и арсен. Мале количине једињења индијума стимулирају раст длака (што може да нађе примену у сточарству). Уношење малих доза талијумових соли у организам проузрокује, обратно, опадање длаке (што је важно за неке коожне болести). Препарати талијума показали су се као врло добра средства против мишева и пацова. Талијумове соли нашле су такође примену код израде светлећих препарата, као материје које продужују трајање светлуцања.

9) Загревањем на ваздуху галијум се практично оксидише само до GaO , те се стога Ga_2O_3 добија обично дехидратацијом $Ga(OH)_3$. Индијум загревањем на ваздуху даје In_2O_3 , а талијум даје смешу Tl_2O_3 и Tl_2O , са утолико већим садржајем вишега оксида уколико је нижа температура. Тек дејством озона талијум може потпуно да се оксидише до Tl_2O_3 .

Растворљивост оксида E_2O_3 у киселинама повећава се у низу Ga — Tl, а у истом низу се смањује јачина везе елемената са кисеоником: Ga_2O_3 се топи на 1740° без разлагања, In_2O_3 прелази у In_2O_4 изнад 850° , а Tl_2O_3 почиње да издваја кисеоник већ на 90° . Ипак за потпуни прелаз Tl_2O_3 у Tl_2O неопходне су знатно више температуре.

10) Лакоћа с којом хидроксида испуштају воду расте у низу Ga — Tl. Док $Ga(OH)_3$ потпуно губи воду тек при јаком жарењу, дотле $Tl(OH)_3$ прелази у Tl_2O_3 већ при стајању у течности у којој је и био издвојен.

11) За другу и трећу константу дисоцијације $Ga(OH)_3$ по киселинском и базном типу добивене су ове вредности:

$$\begin{array}{l} H_2GaO_3 \\ Ga(OH)_3 \end{array} \quad \begin{array}{l} K_2 = 5 \cdot 10^{-11} \\ K_2 = 2 \cdot 10^{-11} \end{array} \quad \begin{array}{l} K_3 = 2 \cdot 10^{-12} \\ K_3 = 4 \cdot 10^{-12} \end{array}$$

На тај начин, галијумхидроксид претставља случај електролита врло блиског идеалној амфотерности. Галати и индати аналогни алуминатима добивени су како сувим путем тако и из раствора.

12) Халогениди Ga^{2+} , In^{2+} и Tl^{2+} уопште су слични одговарајућим солима Al^{2+} . Сви се они (осим флуорида) релативно лако топе и добро растварају у води (и у низу орган-

ских растварача). Од њих су обојени само жути GaJ_3 , InJ_3 , TlBr_3 и црн TlJ_3 . Безводни GaCl_3 , слично AlCl_3 , пуши се на влажном ваздуху. Тачке топљења и кључања халогенида износимо у таблци:

Материја	GaF_3	GaCl_3	GaBr_3	GaJ_3	InF_3	InCl_3	InBr_3	InJ_3	TlF_3	TlCl_3
Т. топљења ($^{\circ}\text{C}$)	1000	77	122	212	1170	586	436	210	550	25
Т. кључања ($^{\circ}\text{C}$)	950	200	279	346	1200	498	371			

Халогениди индијума а такође GaF_3 и TlF_3 при загревању сублимишу и њихове температуре топљења могу се одредити само под притиском.

Тенденција ка димеризацији по схеми $2\text{GaX}_3 \rightarrow \text{Ga}_2\text{X}_6$ мање је оштра но код халогенида алуминијума. Одговарајуће топлоте износе: 21 ккал за хлорид, 18,5 ккал за бромид и 11 ккал за јодид. На тачкама кључања дисосовани делови износе 2%, одн. 30%, одн. 87%. Испитивање просторне структуре димерних облика халогенида галијума и индијума показало је да је она потпуно аналогна структури халогенида алуминијума, која је претстављена на слици 240.

Слично халогенидима Al (али'у мањем степену), халогениди Ga^{3+} и његових аналога показују врло јасно изражену склоност за адicione реакције. Њихови кристалохидрати најчешће одговарају саставу $\text{EX}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а с халогенидима неких других метала они лако граде комплексна једињења, углавном типа $\text{M}_2[\text{EX}_6]$ ($\text{X} = \text{F}$ или Cl) и $\text{M}[\text{EX}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br или I). Нека од ових једињења врло су постојана. На пример, безбојан, кристалан $\text{NH}_4[\text{GaCl}_4]$ (т.т. 304°) раствара се у води без приметне хидролизе. Моноамонијакат $\text{GaCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ (т.т. 124° , т. кљ. 438°) тек изнад 450° почиње приметно да издваја амонијак.

13) Супротно Ga и In при растварању Tl у киселинама постају соли једновалентног талијума. Талијумтрихлорид добија се ако се на TlCl дејствује хлориом водом и може се издвојити из раствора у облику кристалохидрата $\text{TlCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Из алкохолних и етарских раствора издваја се TlCl_3 у облику великих безбојних кристала $\text{TlCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ или $\text{TlCl}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Безводни TlCl_3 лако везује амонијак, градећи амонијакат $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$. Поред комплексних једињења с халогенидима алкалних метала за које су најкарактеристичнији типови $\text{M}[\text{TlCl}_4]$ и $\text{M}_2[\text{Tl}_2\text{Cl}_6]$ (тј. $3\text{MCl} \cdot 2\text{TlCl}_3$), позната је слободна комплексна киселина $\text{HTlCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Дејством хлорне воде на TlBr или бромне на TlCl могу се добити мало постојани мешовити халогениди састава $\text{TlBrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{TlClBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Термичка постојаност халогенида тровалентног талијума брзо се смањује у низу $\text{Cl} - \text{Br} - \text{I}$, а постојаност комплекса типа $\text{M}[\text{TlX}_4]$ у раствору, изгледа, расте.

14) Сулфати Ga^{3+} и његових аналога безбојни су и лако растворљиви у води. Галијумсулфат обично се добија (слично сулфату Al^{3+}) као кристалохидрат $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Индијумсулфат се издваја из неутралних раствора са $9\text{H}_2\text{O}$, а у вишку H_2SO_4 — као комплексна киселина $\text{HIn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. По саставу близак кристалохидрат — $\text{HTl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — гради и талијум. Са сулфатима низа једновалентних метала, сулфати Ga^{3+} и његових аналога лако граде комплексна једињења, углавном типа $\text{ME}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ME}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. За Ga^{3+} много је карактеристичнији први тип (тип стипсе), код In^{3+} број молекула кристалне воде зависи у великом степену од природе једновалентног метала (M), док талијум уопште не даје једињења типа стипсе. Слично алуминијумовим стипсама, све ове комплексне соли практично се у разблаженим растворима потпуно распадају на поједине њихове јоне.

15) Безбојни нитрати Ga^{3+} , In^{3+} и Tl^{3+} издвајају се из раствора као кристалохидрати, који се лако расплињују на ваздуху. Галијумнитрат са нитратима алкалних метала гради комплексе типа $\text{M}_2[\text{Tl}(\text{NO}_3)_5]$. Слично једињење с NH_4NO_3 познато је и за $\text{In}(\text{NO}_3)_3$.

16) Од сулфида Ga^{3+} и његових аналога Ga_2S_3 је жута, кристална материја (т.т. 1255°), коју вода споро разлаже већ на хладно. Напротив, In_2S_3 (т.т. 1050°) се не разлаже не само водом него ни разблаженим киселинама. Захваљујући томе, он се може добити пропуштањем H_2S кроз слабо кисели раствор соли In^{3+} . Најпре се In_2S_3 издваја у облику жутог талога, лако растворљивог у HNO_3 . При дужем кувању с разблаженим киселинама он прелази у постојанију црвену модификацију која се већ тешко раствара у HNO_3 . Ова модификација добија се и непосредним сједињавањем индијума са сумпором при загревању. Са сулфидима алкалних метала In_2S_3 гради тиоиндате. Од ових издвојени су у чврстом стању $\text{NaInS}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ беле и KInS_2 — ружичасте боје. Сувим путем су добивени такође аналогни по саставу жути тиогалати.

При загревању In_2S_3 у струји водоника постаје црн сулфид једновалентног индијума. Загревањем у атмосфери H_2S прелази In_2S_3 поново у In_2S_3 . На довољно високој температури, постоји, према томе, равнотежа: $\text{In}_2\text{S}_3 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{In}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{S}$. Разблажене киселине разлажу In_2S (т.т. 653°) с издвајањем црвеног In_2S_3 .

17) Црн, у води и разблаженим киселинама нерастворан Tl_2S_3 (т.т. 260°) може се добити само сувим путем. Сумпорводоник редукује соли тровалентног талијума по схеми

$2Tl \cdots + 3H_2S = Tl_2S + 2S + 6H$. Овај црни Tl_2S (т.т. 443°) може се такође добити дејством амонијумсулфида (или H_2S у врло слабо киселој средини) на соли једновалентног талијума.

18) Нитрид тровалентног галијума (GaN) може се добити дејством амонијака на галијум на 900° . То је тамносив прах који се не раствара у води и киселинама. Црни InN се ствара при загревању Na_3InF_6 у атмосфери амонијака на 600° . Познат је такође сиви двојни нитрид $LiGaN_2$, мање постојан него аналогна једињења алуминијума.

19) Димерни хидрид галијума (Ga_2H_6), аналогија диборана, добивен је на доста сложени начин. То је безбојна течност (т.т. — 21° , т. кљ. 139°), која почиње да се разлаже на елементе већ изнад 130° . Добивен је такође кристалан литијумгалијумхидрид — $LiGaH_4$, аналогија борхидрида (§ 1, доп. 35) и алуминијумхидрида (§ 2, доп. 35).

20) Од једињења двовалентног галијума боље од осталих проучен је хлорид, који се може добити загревањем $GaCl_3$ с металним галијумом. Безбојни кристали $GaCl_3$ (или Ga_2Cl_4) топе се на 170° у течност која може лако да се прехлади и добро проводи електричну струју. $GaCl_3$ кључа на око 535° . Са водом енергично реагује издвајајући водоник. Пошто се слична реакција дешава када се раствор Ga у малој количини концентроване HCl разблажује водом, то је врло вероватно да овај раствор садржи и $GaCl_2$. Познат је такође жут, у води нерастворљив сулфид GaS који се топи на 965° .

21) Најважнији претставник једињења једновалентног галијума јесте тамноцрн оксид Ga_2O , који постаје када се Ga_2O_3 загрева с металним галијумом. Његово пречишћавање може се извести дестилацијом у вакуму на 500° . Дејствујући на H_2SO_4 , овај оксид је делимично редукује до H_2S . Познат је такође сивоцрн сулфид (Ga_2S) који се полако разлаже водом и разблаженим киселинама већ на хладно.

22) Хлорид двовалентног индијума постаје када се In загрева у струји HCl , као ћилибарножута течност, која при хлађењу даје безбојне кристале (т.т. 235° , т.кљ. 485°). Густина пара у интервалу $500-700^\circ$ одговара формули $InCl_2$, међутим, резултати испитивања магнетских својстава под обичним условима указују на димерну формулу — In_2Cl_4 . Вода разлаже дихлорид индијума на In и $InCl_3$, при чему се процес врши у две фазе: $2InCl_2 = InCl_3 + InCl$ и затим $3InCl = InCl_3 + 2In$. Док са $InCl_2$ друга фаза одмах следује за првом, дотле се разлагање $InBr_2$ (т. кљ. 632°) хладном водом задржава код првог ступња а даље иде само релативно споро.

Хлорид једновалентног индијума може се добити пропуштањем пара $InCl_2$ над загрејаним In . Познате су две кристалне модификације: жута, постојана на обичној температури и црвена постојана изнад 120° . На око 1100° густина паре одговара формули $InCl$, али се при даљем повишавању температуре повећава. Вода разлаже $InCl$ на $InCl_3$ и In . Неке особине разних хлорида индијума изнете су у табlici:

Материја	$InCl_3$	$InCl_2$	$InCl$
Топлота стварања (ккал)	129	87	45
Температура топљења ($^\circ C$)	586	235	225
Боја { чврстог	безбојан	безбојан	жут
{ истопљеног	жут	жутотаман	тамноцрвен
Температура кључања ($^\circ C$)	498	485	608

Бромид и јодид једновалентног индијума кључају на 622° , одн. 711° . Познати су такође In_2O и In_2S .

23) Топлоте стварања неких једињења једновалентног талијума имају следеће вредности (ккал/гр-екв): Tl_2O — 21, Tl_2S — 11, Tl_2Se — 9, Tl_2Te — 4, TlF — 77, $TlCl$ — 49, $TlBr$ — 42, TlI — 31. На ваздуху Tl_2O (т.т. 300°) постепено прелазни у Tl_2O_3 . При упаравању раствора талијумхидроксида овај се обично издваја у облику кристалохидрата $TlOH \cdot 2H_2O$. Према подацима индиректног одређивања константа његове дисоцијације може да се изрази вредношћу $K = 0,6$.

24) Неке особине халогенида TlX дате су у табlici:

Материја	TlF	$TlCl$	$TlBr$	TlI
Боја	безбојан	безбојан	жућкаст	жут
Температура топљења ($^\circ C$) ..	327	430	460	440
Температура кључања ($^\circ C$) ...	655	806	815	824

Осим жуте модификације TlI , позната је и црвена, постојана изнад 168° . На светлости талохлорид постаје љубичаст услед постепеног разлагања на метал и халоген. Према светлости су осетљиви и други халогениди једновалентног талијума. Различито од осталих халогенида, талофлуорид се лако раствара у води. Јон Tl^+ нема тенденцију ка стварању комплекса са амонијаксом у воденом раствору.

25) Приближне вредности за растворљивост неких соли једновалентног талијума под обичним условима (*г*р соли на 100 *г*р H₂O) изнете су у таблица:

Анијон	'F'	CN'	ClO ₄ '	NO ₃ '	CO ₃ '	SO ₄ '	ClO ₃ '	PO ₄ '	BrO ₃ '	Cl'	NCS'	JO ₃ '	Br'	J'
Растворљивост	400	15	12	9	5	5	4	0,5	0,3	0,3	0,3	0,06	0,04	0,006

При загревању, растворљивост многих соли талијума повећава се врло јако. Мала растворљивост TlI искоришћује се у аналитичкој хемији за доказивање Tl⁺. Сулфид једновалентног талијума (т.т. 443°) на ваздуху се постепено оксидише. Талијумкарбонат (т.т. 272°) налази примену у индустрији стакла за израду стакла које јако прелама светлост.

26) Нитрид једновалентног талијума (Tl₃N) ствара се у облику црног талога при реакцији TlNO₃ и KNH₂ у течном амонијаку. Ова материја је изванредно непостојана и лако се разлаже с експлозијом под дејством најразличитијих спољних узрока (на пример, при додиру с течном водом). У контакту с воденом паром Tl₃N се хидролизује на TlOH и NH₃.

27) За талијум су веома карактеристичне неке комплексне соли, у којима он ступа једновремено и као једновалентан и као тровалентан елемент. Такви су Tl[TlX₄], Tl₃[TlX₆] (X = Cl или Br), Tl₅[TlI₈], Tl₂[Tl(NO₃)₆] и др. Могуће је да аналогну комплексну структуру при обичним условима имају такође халогениди двовалентних индијума и галијума.

§ 5. Подгрупа скандијума. — Осим непосредних чланова ове подгрупе — скандијума, итријума, лантана и актинијума — њој су близу и елементи с редним бројем 58—71, названи заједничким именом лантаниди, а такође елементи са редним бројем 90 и више — актииди. О овима ће бити засебио говора у §§ 6 и 7.

Количине чланова подгрупе скандијума у земљиној кори су: Sc — 2 · 10⁻⁴%, Y — 5 · 10⁻⁴%, La — 2 · 10⁻⁴%, Ac — 5 · 10⁻¹⁵%. Минерали, богатији било којим од ових елемената налазе се веома ретко. Практичну примену поједини елементи подгрупе скандијума и њихова једињења засада још немају, а једињења актинијума још су сасвим непроучена. Малобројни подаци указују на његово велико сродство са лантаном.^{1, 2}

У више или мање чистом стању засада је издвојен (електролизом истопљеног LaCl₃), само лантан, чије су особине проучене доста исцрпно. То је бео метал, специфичне тежине 6,2 нешто тврђи од калаја, топи се на 826°, а кључа на око 1800°. Електропроводљивост лантана је око два пута већа од проводљивости живе.

Лантан је хемиски веома активан. Ои лагано разлаже воду с издвајањем водоника, лако се раствара у киселинама и при загревању енергично реагује са свим типичним неметалима. Особине Sc и Y, уколико су проучене, врло су сличне особинама лантана. У свим својим једињењима скандијум и његове аналоге искључиво су тровалентни.³⁻⁵

Оксиди Sc, Y и La врло се тешко топе, бели су прахови, који се у води практично не растварају, али се лако једине с њом градећи беле хидроксиде E(OH)₃.

Хидроксиди скандијума и његових аналога у води се такође скоро не растварају. Сви они имају базни карактер, доста слабо изражен код Sc(OH)₃, али који се у низу Sc—Y—La брзо појачава, тако да се La(OH)₃ понаша већ као јака база.⁶⁻⁷

Јони Sc³⁺, Y³⁺ и La³⁺ безбојни су. Од одговарајућих њихових соли са обичним киселинама, хлориди, нитрати и ацетати лако се растварају у води. Напротив, флуориди, карбоати и фосфати мало се растварају. Растворљивост сулфата у низу Sc—La брзо се смањује, при чему је на повишеним температурама мања но на хладно.

У сагланости са брзим појачањем базног карактера хидроксида у низу Sc—La хидролиза соли у том истом низу јако се смањује.²⁻¹⁸

По хемиским особинама елемената и њихових једињења, подгрупа скандијума је врло средна подгрупи титана. У самој подгрупи њен средњи елемент — итријум, по својим хемиским особинама стоји уопште ближе лантану но скандијуму.

Од обе подгрупе треће групе у погледу аналогije према њиховим типичним елементима (В, Al) овима код виших позитивних валентности стоји ближе управо подгрупа скандијума. Ову чињеницу потврђује, на пример, правилан ток промене топлоте стварања виших оксида у целом низу В — La, док таква јасна правилност не постоји у низу В — Tl, као што се види из приложених бројева (ккал/гр-мол E_2O_3):

Tl	In	Ga	Al	B	Al	Sc	Y	La
120	240	256	399	345	399	410	440	457

Допуне

1) Sc, Y и La (нарочито два последња) обично се налазе интимно помешани међусобно, а и са лантанидима, а такође са цирконијумом, хафнијумом и торијумом. Већа налазишта помешаних руда постоје само на мало места земљине лопте. Актинијума увек има у незнатним траговима у урановим рудама (0,06 мг Ас на 1000 кг U).

2) Итријум је откривен 1794 год., лантан — 1839 год., скандијум 1879 год. и актинијум — 1899 год. Скандијум је претсказао и детаљно описао Д. И. Менделеев осам година пре његовог открића (VI, § 1).

3) На сувом ваздуху лантан се одмах превлачи плавкастим слојем оксида који штити метал од даље оксидације, на влажном постепено се претвара у бео хидроксид. У атмосфери кисеоника лантан се на 450° запаљи и сагорева у оксид (La_2O_3). Са азотом изнад 450° лантан гради црн нитрид (LaN) који вода лако разлаже. У хлору и парама брома претходно загрејан лантан сагорева, градећи одговарајуће халогениде LaX_3 , а с јодом се дешава аналогна реакција, само без појаве светлости. Загрејан до 240° у атмосфери водоника, лантан гради сивоцрн хидрид (LaH_3). Лантан јако апсорбује водоник и на обичној температури. С многим металима (нарочито Pt) лантан се лако легира. Са испопљеним Al енергично реагује и гради на ваздуху постојана једињења састава $LaAl_4$, која лепо кристалишу.

4) За испитиване примерке елементарног Sc и Y (који су изгледа садржали примесе) добивене су следеће константе: спец. тежине — 3,0 и 3,5, тачке топљења — 1400° и 1490°, тачке кључања 2400° и 2500°.

5) У низу La — Y — Sc унеколико се смањује хемиска активност елемената. Топлоте стварања неких њихових једињења дате су у табlici (ккал/гр-екв):

Sc_2O_3	Y_2O_3	La_2O_3	$ScCl_3$	YCl_3	$LaCl_3$	La_2S_3	LaN	LaH_3
68	73	76	67	80	84	59	24	18

6) Лантаноксид се топи на 2320°. Реакција са водом тече са знатним издвајањем топлоте. Ово се односи и на оксиде Y и Sc, само у мањој мери. Скандијумхидроксид се мало раствара у концентрованим растворима јаких алкалија (тј. показује још знаке амфотерности), $Y(OH)_3$ с алкалијама гради колоидан раствор, из којег се затим поново таложи, док на $La(OH)_3$ алкалије уопште не делују. Изгледа да је код $Ac(OH)_3$ још јаче испољен базни карактер. У киселинама се сви ови хидроксиди лако растварају, градећи одговарајуће соли.

7) При таложењу соли итријума и лантана алкалијама у присуству H_2O_2 постају пероксидна једињења састава $E(OOH)(OH)_2 \cdot xH_2O$. Киселине разлажу ова једињења с ослобађањем водоникпероксида.

8) Већина соли Sc, Y и La кристалише са знатним бројем молекула воде. Многе лако стварају комплексна једињења са одговарајућим солима низа једновалентних метала. Познати су такође и производи добивени адисијом неких других материја, на пример, амонијака.

9) Флуориди Sc, Y и La издвајају се као талог када HF дејствује на растворе њихових соли. Сви (укључујући и AcF_3), су безбојни. Интересантно је различито понашање

LaF_3 и AcF_3 при загревању на ваздуху: први флуорид на 800° постепено прелази у LaOF_2 , док се други не мења ни на 1000° . Стварању комплексних флуорида у растворима склон је само ScF_3 , за који су познати типови $\text{M}[\text{ScF}_4]$, $\text{M}_2[\text{ScF}_5]$ и $\text{M}_3[\text{ScF}_6]$. Неки комплексни флуориди скандијума лако се растварају у води и доста су постојани. На пример, из раствора $(\text{NH}_4)_3[\text{ScF}_6]$ дејством NH_4OH не издваја се скандијумхидроксид. Ипак се таложки дејством NaOH .

Проучавање безводних система $\text{MF} - \text{YF}_3$ и $\text{MF} - \text{LaF}_3$ методом термиске анализе омогућило је да се утврди стварање под тим условима постојаних комплекса K_2YF_6 (т.т. 996°), Rb_2YF_6 (т.т. 1064°), Cs_2YF_6 (т.т. 1075°) и CsLaF_6 (т.т. 795°). Са флуоридима других алкалних метала не стварају се аналогна једињења.

10) Безводни хлориди Sc , Y и La могу се добити загревањем смеше одговарајућег оксида са угљем у струји хлора. Њихове тачке топљења и степен хидролизе дате су ниже:

Материја	ScCl_3	YCl_3	LaCl_3
Температура топљења ($^\circ\text{C}$) ...	960	624	872
Степен хидролизе (0,1 л раствор на 14°)	0,9%	0,01%	0,003%

На ваздуху привлаче влагу и расплињују се, а у води (и алкохолу) лако се растварају. Из раствора издвајају се кристалохидрати обично са 6 (Sc и Y) или 7 (La) молекула воде. При загревању настаје делимично издвајање HCl уз стварање (нарочито у случају Sc) базних хлорида (типа, на пример, ScOCl), који се не растварају у води и врло су постојани према алкалијама и киселинама. Склоност на стварању комплексних соли изражена је код хлорида знатно мање него код флуорида, при чему се већина таквих соли у води лако раствара. У чврстом стању издвојен је само $\text{Cs}_3[\text{LaCl}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Особине бромиди Sc , Y и La врло су сличне особинама хлорида. Особине јодида још су мало проучене. Од њих се LaI_3 топи на 761° , док тачка топљења LaBr_3 лежи на 783° . Температуре кључања (сублимације) хлорида, бромиди и јодида скандијума леже на 967° , одн. 929° , одн. 909° . У вези с тим температуре топљења ScBr_3 (960°) и ScI_3 (945°) могу се одредити само под повишеним притиском. Ово се практично односи и на ScCl_3 .

11) Нитрати Sc , Y и La лако се растварају у води и алкохолу. Из раствора $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ кристалише обично с $4\text{H}_2\text{O}$, док соли Y и La кристалишу са $6\text{H}_2\text{O}$. На ваздуху се ти кристалохидрати расплињују. При загревању прелазе у базне соли, а затим у одговарајуће оксиде. С нитратима алкалних метала $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ гради добро кристализоване двојне соли типа $\text{M}_2[\text{La}(\text{NO}_3)_6]$.

12) Сулфати Sc , Y и La кристалишу са 6, одн. 8, одн. 9 H_2O . Загревање води најпре дехидратацији, а затим постепеном издвајању SO_2 . Ово се, међутим, дешава само на високим температурама, при чему у низу $\text{Sc}-\text{Y}-\text{La}$ јачина везе са SO_2 јако расте (на 900° напон пара износи 11, одн. 3, одн. 2 мм Hg). Према томе, потпун прелаз сулфата лантана (и итријума) у оксид путем загревања може се врло тешко остварити.

Растворљивост сулфата у води јако се смањује у низу $\text{Sc} - \text{Y} - \text{La}$, а такође с повишењем температуре. Они лако граде комплексна једињења углавном типа $\text{M}[\text{E}(\text{SO}_4)_2]$ и $\text{M}_2[\text{E}(\text{SO}_4)_3]$. У кристалном стању добијене су и слободне комплексне киселине типа $\text{H}_2[\text{E}(\text{SO}_4)_3]$. Раствор $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ релативно рђаво проводи електричну струју, при чему при електролизи раствора знатан део скандијума иде на аноду. Са друге стране, из понашања раствора $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ према разним реактивима (донекле друкчијег него код осталих соли скандијума) може се закључити да се у њему налази релативно мало јона Sc^{3+} . Све то заједно узето, наводи да се претпостави да раствор скандијумсулфата доиста садржи комплексне соли типа, на пример, $\text{Sc}[\text{Sc}(\text{SO}_4)_2]_3$.

13) Карбонати Sc , Y и La могу се добити у кристалном стању (са 12, одн. 3, одн. 8 H_2O) кад се дејствује содом на хладне растворе одговарајућих соли. У вишку реактива скандијумкарбонат лако се раствара, итријумкарбонат теже, а лантанкарбонат само ако се употреби концентрован раствор соде. Узрок растварању је образовање комплексних соли типа $\text{M}[\text{E}(\text{CO}_3)_2]$. Неке од њих, на пример, $\text{K}[\text{La}(\text{CO}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, добијене су и у кристалном стању. При загревању безводних карбоната одлази CO_2 , при чему се лакоћа ове дисоцијације смањује у низу Sc , Y , La .

14) Ацетати Sc и његових аналогја лако се растварају у води. Дејством амонијака на њихове растворе издвајају се базни ацетати, који се могу добити у виду гела. Занимљива особина таквог гела базног ацетата лантана је у том што с јодом даје плаву боју, потпуно сличну оној коју даје и скроб. Ово се употребљава за доказивање La .

15) Оксалати Sc , Y и La таложу се када оксална киселина дејствује на неутралне или слабо киселе растворе њихових соли, у почетку као згрушан раствор који постепено прелази у кристаласт (са 5, одн. 9, одн. 10 H_2O). У води и разблаженим киселинама окса-

лати се скоро не растварају, као што се то, например, види из ниже изнетих података за 25° (број мг $E_2(C_2O_4)_3$ који се растварају у 100 мл растварача):

Оксалат	Sc	Y	La
Растворљивост у води	0,75	0,10	0,06
Растворљивост у нормалној H_2SO_4	115	173	398

Доста знатна количина итријумоксалата, а нарочито скандијумоксалата, раствара се у врелом, концентрованим растворима натријум, калијум и амонијумоксалата. При хлађењу таквих раствора из њих се таложе комплекси састава: $M_2[E(C_2O_4)_3] \cdot xH_2O$. Лантаноксалат се скоро не раствара у растворима других оксалата. На различитој растворљивости оксалата Sc, Y, La и елемената групе лантанида у врелом концентрованом раствору $(NH_4)_2C_2O_4$ заснована је једна од метода за одвајање једног елемента од другог.

16) С у л ф и д и Y и La могу се добити жарењем њихових оксида у струји H_2S на 1600°. То су жуте материје (које се топе на око 2000°), док As_2S_3 има црну боју.

17) Н и т р и д и Sc, Y и La кристалишу по типу кухињске соли (в. сл. 63). Сви су веома постојани при загревању. На пример, ScN се топи на 2650° без разлагања.

18) К а р б и д и Y и La одговарају по саставу формули EC_2 . При разлагању водом дају углавном смешу ацетилена са метаном. За итријум и лантан су познати б о р и д и састава EB_6 .

§ 6. Лантаниди. — Као што је већ поменуто у претходном параграфу, непосредно лантану блиски су 14 међусобно сродних елемената, који чине заједно групу лантанида. Чланови ове групе јесу:

Церијум	Празеодим	Неодим	Прометијум	Самаријум	Еуропијум	Гадолинијум
58 2 8 8	59 2 8 8	60 2 8 8	61 2 8 8	62 2 8 8	63 2 8 8	64 2 9 9
Ce 20 18 8	Pr 21 18 8	Nd 22 18 8	Pm 23 18 8	Sm 24 18 8	Eu 25 18 8	Gd 25 18 8
140,13 2	140,92 2	144,27 2	[147] 2	150,43 2	152,0 2	156,9 2
Тербијум	Диспрозијум	Холмијум	Ербијум	Тулијум	Итербијум	Лутецијум
65 2 8 8	66 2 8 8	67 2 8 8	68 2 8 8	69 2 8 8	70 2 8 8	71 2 9 9
Tb 27 18 8	Dy 28 18 8	Ho 29 18 8	Er 30 18 8	Tm 31 18 8	Yb 32 18 8	Lu 32 18 8
159,2 2	162,46 2	164,94 2	167,2 2	169,4 2	173,04 2	174,99 2

Као што се из података изнетих у табели види, два спољна електронска слоја у атомима скоро свих лантанида једнако су конструисана. Промена се, међутим, врши у трећем слоју, чији се број електрона идући од La ка Lu повећава од 18 до 32. Пошто су хемиске особине елемената везане за структуру углавном спољних електронских слојева, то промена броја електрона у трећем слоју утиче на те особине сасвим слабо. У вези с тим, сви лантаниди по особинама слични су један другоме и понашају се као чланови „хомологног реда“ лантана.¹

У природи се лантаниди налазе веома расути и увек помешани један са другим, као и с лантаном и итријумом. Њихова релативна количина у земљиној кори (за јединицу узета је количина церијума — 0,0005%) показана је на сл. 261. Као што се из слике види лантаниди са непарним позитивним набоем језгра мање су распрострањени у природи него њихови најближи суседи са парним набоем. Без обзира на то што је количина лантанида у

земљиној кори знатно већа од неких „обичних“ елемената, као на пример J и Sb, практично њихово искоришћавање је веома мало. Један од узрока овоме је тешкоћа издвајања ових елемената једног од другог услед изванредне сличности њихових особина.²

Сви лантаниди су по правилу *тривалентни*, Церијум, осим тога, даје низ једињења у којима је *четворвалентан*. Познати су такође оксиди четворвалентних Pr и Tb и неке соли двовалентних Sm, Eu и Yb. Међутим, сва су ова једињења знатно мање карактеристична за ове елементе (осим за Ce) него једињења у којима су они тривалентни.

У мање или више чистом стању издвојени су само Ce, Pr, Nd, Sm и Eu. По својим особинама они су блиски лантану, док су остали лантаниди сличнији итријуму.³⁻⁶

Оксиди лантанида (E_2O_3) су тешко топљиве прашкасте материје, које се не растварају у води, али се с њом енергично једине, градећи хидроксиде. Оксиди Ce, Gd, Yb и Lu безбојни су, док остали имају различите нијансе: Eu, Tb и Er — ружичасту, Sm, Dy и Ho — жуту, Pr, и Tm — зелену, Nd — плаву.

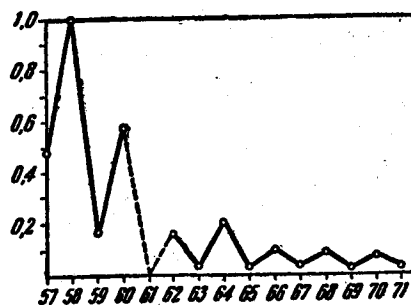
Хидроксиди $E(OH)_3$ у води се скоро не растварају. Сви они имају само базни карактер. По степену изразитости овога хидроксиди лантанида могу се поређати у један низ, који се слаже с низом јонских радијуса истих елемената:

Елемент Радиус јона Å	La	Слабење базних особина $E(OH)_3$											Lu	Sc		
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er			Tm	Yb
	1,22	1,18	1,16	1,15		1,13	1,13	1,11	1,09	1,07	1,05	1,04	1,04	1,00	0,99	0,83
		Смањивање радиус јона E^{3+}														

Положај $Y(OH)_3$ у овом низу — између хидоксида Dy и Ho — такође одговара величини радиуса Y^{3+} (1,06 Å). Са гледишта ранијих претпоставки (V, § 5) оваква зависност особина $E(OH)_3$ од радиуса јона E^{3+} потпуно је појмљива. У сагласности са својим искључиво базним карактером хидроксиди лантанида се не растварају у алкалијама, али лако реагују с киселинама.⁷

Соли лантанида су веома сличне по особинама солима La и Y. Боја јона E^{3+} обично је иста онаква као и боја одговарајућих оксида (изузетак је ружичаста Nd $^{3+}$). Од једињења прометијума карактеристични су, изгледа, $[Pm(NO_3)_3]$ ружичасте боје и жути $(PmCl_3)$. Од соли лантанида практичну примену има углавном $Ce(NO_3)_3$ (за израду чарапица за гасне и петролеумске лампе).⁸⁻¹⁴

Церијум се нарочито одликује од осталих лантанида постојаношћу свог вишег оксида и неких једињења која се изводе из овог оксида. Бледожут церијум диоксид (CeO_2) постаје при жарењу како самог метала тако и његових соли на ваздуху. Одговарајући хидроксид — $Ce(OH)_4$ је жут, пахуљаст талог. Његове базне особине слабије су од $Sc(OH)_3$. У алка-



Сл. 261 — Релативне количине лантанида у земљиној кори

лијама $\text{Ce}(\text{OH})_4$ се скоро не раствара, док је у киселинама растворан, градећи одговарајуће соли.

Јон Ce^{++} има наранџасту боју. Соли четворовалентног церијума у раствору су јако хидролизоване. Док се у алкалној средини тровалентни церијум лако оксидише до четворовалентног (већ ваздушним кисеоником), докле су у киселој средини једињења четворовалентног церијума мало постојана и делују као јака оксидациона средства. Реакција $\text{Ce}(\text{OH})_4$ са киселинама које се дају оксидисати (на пример HCl) води стварању соли тровалентног церијума. У вези с тим, број познатих једињења четворовалентног церијума веома је ограничен.¹⁵⁻²⁶

Мада четворовалентност церијума у неким његовим једињењима даје овом елементу донекле нарочит положај међу осталим лантанидима, ипак у целини овај показује искључиво блиско сродство са главним елементима подгрупе скандијума, укључујући се сасвим правилно по већини својих особина између лантана и скандијума.

Дописе

1) Године открића појединих лантанида дате су ниже:

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu
1803	1885	1885	1947	1879	1896	1880	1843	1886	1879	1843	1879	1878	1906

Од ових прометијум није нађен у земљиној кори, али може да се добије вештачким путем.

2) Најважнији минерал за технологију лантанида је т.зв. монацитни песак, који се у основи састоји из смеше фосфата лантанида (углавном Ce), лантана и итријума, али који садржи такође веће или мање количине примеса ThO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , итд. Његова индустријска прерада је доста сложена, а нарочито је тешко одвајање лантанида једног од другог. Практично се ово може постићи употребом нива најразличитијих и у свим случајевима веома приметних метода.

3) У елементарном стању лантаниди се могу добити електролизом својих истопљених хлорида (ECl_2). Редукција ових хлорида до метала настаје такође ако се дуже времена дејствује водоником на 800° , при чему се опажа потпуно одређена правилност: лакоћа редукције расте у целом низу лантанида од лантана од лутецијума (исто онако као и у низу $\text{La} - \text{Y} - \text{Sc}$). Изузеци су само Sm, Eu и Yb, који граде дихлориде.

4) Лантаниди имају металан сјај са белим, сивим и жућкастим блеском. Електрицитет проводе слично живи, а у табели су наведене тачке топљења и специфичне тежине. Упооређења ради дате су и одговарајуће константе лантана:

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
Температура топљења ($^\circ\text{C}$)	826	775	940	840	1350	1150
Специфична тежина	6,2	6,8	6,8	7,0	6,9	5,2

Металан церијум има сиву боју и по тврдоћи се може упоредити са калајем. Тврдоћа расте у правцу ка самаријуму, који је по овој особини близак гвожђу.

Слично лантану, ови елементи се енергично једине с неметалима. Реакција обично иде с издвајањем знатне количине топлоте, као што се то, на пример, види из приложених података (*ккал/гр-екв*): $\text{CeO}_2 - 58$, $\text{Pr}_2\text{O}_3 - 73$, $\text{Nd}_2\text{O}_3 - 73$, $\text{Sm}_2\text{O}_3 - 72$, $\text{Nd}_2\text{S}_3 - 44$, $\text{CeN} - 26$. Церијум се пали у сувом кисеонику већ на 320° , при чему одмах прелази у четворовалентно стање стварајући CeO_2 . Оксид Ce_2O_3 (т.т. 1692°), који је веома непостојан према оксидационим средствима, може да се добије само веома снажним загревањем CeO_2 у струји водоника.

Сви лантаниди могу да апсорбују знатну количину водоника (до хидрида чији би састав одговарао формулама између E_2H_3 и EH_2), при чему је процес егзотерман. Са угљеником стварају карбиде типа EC_2 , а са многим металима лако се легирају. При том се у неким случајевима стварају интерметална једињења. Од ових су, на пример, у легурама Ce са Al и Mg нађена ова: CeAl_4 , Ce_2Al , CeMg_3 , CeMg . Последње једињење може се употребити као „магнезијумова светлост“ при фотографисању.

5) У техници се из монацитног песка обично добија тзв. мешовит метал с различитом количином појединих лантанида, при чему се главна маса састоји из Ce и

La. Мешовит метал је п и р о ф о р а н, тј. када се од њега отргну ситне честице, оне се саме од себе запале на ваздуху. На томе је заснована примена мешовитог метала за израду „кремена“ за упалаче итд. У ту сврху он се обично или легира са 20—30% Fe или се праве специјалне легуре са Mg, Al итд. Интересантну примену налази слична легура са Fe у артиљерији: ако се зрно снабде овом легуром, његова путања ноћу може лепо да се види, захваљујући светлуцању легуре на ваздуху.

6) Од појединих лантанида примену налази скоро искључиво церијум. Додат (око 0,2%) алуминијуму повећава његову електропроводљивост, чини га врло звонким на удар и побољшава његове механичке особине. Додат волфраму, олакшава израду жице ваљањем.

7) Специфичне тежине оксида E_2O_3 правилно расту при прелазу од Ce_2O_3 (6,85) ка Lu_2O_3 (9,4). У истом смислу се смањује релативна растворљивост хидроксида $E(OH)_3$ у води (растворљивост $La(OH)_3$ износи приближно 0,00001 мол/л.

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Er	Tu	Lu
1	0,61	0,69	0,35	0,26	0,18	0,10	0,08	0,06

Дуготрајним загревањем до 200° у 7 n раствору NaOH хидроксида могу да се одбију у кристалном стању. Са смањењем јонских радиуса E^{3+} олакшана је дехидратација хидроксида.

8) Од халогенида лантанида (EX_3), флуориди су тешко растворни у води и још слабо проучени. Практичан значај има CeF_3 (т.т. 1460°), који се употребљава при изради угљена за лучне лампе. Остали халогениди се добро растварају и могу да се издвоје у облику кристалохидрата (најчешће са $6H_2O$). Занимљив је специфичан ток промене температуре топљења у низу лантанида (сл. 262).

Вредности топлоте стварања (ккал/мол) хлорида ECl_3 (горње цифре) и јодида EJ_3 (доње цифре) дате су у следећој табlici:

La	Ce	Pr	Nd	Gd	Dy	Ho	Er	Tu	Lu	Sc
264	260	258	254	245	236	233	229	229	228	221
167	163	162	158	148	144	142	140	138	133	

Како се из наведених података види, топлоте стварања се постепено смањују са смањењем јонских радиуса лантанида.

9) Н и т р а т и $E(NO_3)_3$ кристалишу обично са 4, 5 или 6 H_2O . При загревању кристалохидрата они се релативно лако разлажу (при чему се неки претходно топе), градећи најпре базне соли, а на вишим температурама — оксиде метала. Постојаност нитрата према загревању снижава се уопште у низу Ce — Lu. Од комплексних соли за њих је најкарактеристичнији тип $M_2I [E(NO_3)_6] \cdot 4H_2O$ или $MII [E(NO_3)_6] \cdot 4H_2O$, где су MI и MII једновалентни, односно двовалентни метали. Магнезијумове соли које припадају овом типу — употребљавају се за одвајање лантанида помоћу фракционе кристализације.

10) Сулфати $E_2(SO_4)_3$ у безводном стању су хигроскопне прашкасте материје. У хладној води већина од њих се добро раствара а при загревању растворљивост се јако смањује (сл. 263). Кристалохидрати обично одговарају типу $E_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Потпуно губе воду тек на релативно високим температурама. На 500° безводни сулфати лантанида још су потпуно постојани, док даље загревање води стварању базних соли, а на 900° састав ових једињења одговара формула $E_2O_3 \cdot SO_3$. Изнад 1000° базне соли потпуно прелазе у оксиде. У низу Ce — Lu, термичка постојаност сулфата (као и нитрата) донекле се смањује. Са сулфатима K, Na и NH_4 сулфати лантанида граде двојне соли углавном типа $M[E(SO_4)_2] \cdot xH_2O$. Неке од ових се каткад употребљавају за одвајање лантанида методом фракционе криста лизације.

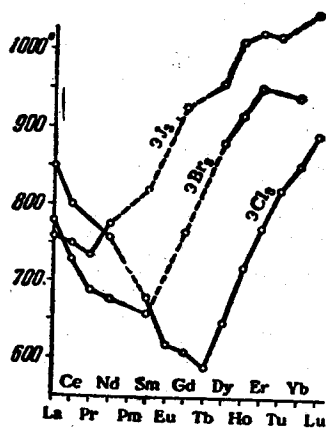
11) Велики значај за хемију лантанида имају о к с а л а т и $E_2(C_2O_4)_3$, јер се њихова слаба растворљивост у води, разблаженим минералним киселинама и у раствору (NH_4), C_2O_4 искоришћује за одвајање лантанида од торијума. У 100 мл воде на 25° раствара се само 0,04 мгр $Ce_2(C_2O_4)_3$, у 100 мл нормалне сумпорне киселине (на 20°) — 164 мгр. У низу Ce — Lu растворљивост оксалата у води, уопште узев, донекле се повећава, док се у разблаженим киселинама смањује.

12) Сулфиди E_2S_3 могу се добити загревањем оксида у струји H_2S . Релативно боље од других проучен је Ce_2S_3 . То је врло тешко топлљива првена материја, која реагује с хлором, сувим HCl и водом тек на око 300°. Напротив, јаке киселине лако разлажу Ce_2S_3 . Сулфиди Pr — Dy имају сивоцрну боју, а сулфиди Ho — Lu жути. Познати су такође сулфиди церијума састава Ce_3S_4 и CeS .

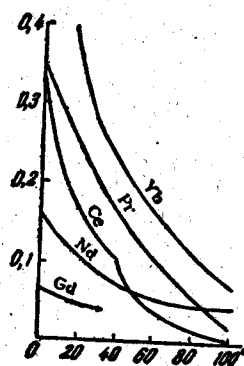
13) Н и т р и д и EN се стварају непосредним сједињавањем лантанида с азотом на око 1000°. По особинама су веома слични нитридима елемената подгрупе скандијума.

14) Карбидима лантанида одговара формула EC_2 . При хидролизаци дају углавном смешу ацетилена са метаном. За низ лантанида познати су такође бори ди састава EB_2 .

15) У алкалној средини једињења тривалентног церијума су редукциона средства и, на пример, из једињења Hg и Ag издвајају слободне метале. Напротив, превођење Ce^{III} у Ce^{II} у киселој средини могуће је само дејством тако јаким оксидационим сред-



Сл. 262 — Температуре топљења халогенида лантанида



Сл. 263 — Растворљивост сулфата лантанида (мол/л H_2O)

става, као што је на пример PbO_2 . Пошто се приликом овог прелаза мења и боја раствора (од безбојне до наранџасте), то се ова појава искоришћује у аналитичкој хемији за доказивање церијума.

16) Церијумдиоксид у веома чистом стању има, изгледа, белу боју. Топи се тек изнад 2600° . Јако жарен CeO_2 је нерастворан у HCl и HNO_3 , али се раствара у врелој концентрованој H_2SO_4 . Церијумдиоксид налази непосредну примену при глачању оптичког стакла.

17) На слабо базним особинама $Ce(OH)_4$ засноване су неке методе одвајања Се од других лантанида. На пример, при разблажењу раствора смеше сулфата водом, $Ce(SO_4)_2$ се јако хидролизује. На тај се начин највећи део церијума таложи док остали лантаниди (и део Се) остају у раствору.

18) Мада у врло малој мери, ипак $Ce(OH)_4$ показује и киселе особине. Тако су неки церати, на пример, Na_2CeO_3 издвојени у чврстом стању. При лакој оксидацији $Ce(OH)_2$ ваздушним кисеоником најпре постају интермедијарни љубичасто до тамноплаво обојени производи, који се могу сматрати дериватима $Ce(OH)_2$ и $Ce(OH)_4$, у којима први хидроксид игра улогу базе, а други киселине. Такав је вероватно карактер тамноплавог мешаног оксида Ce_4O_7 , који се ствара реакцијом CeO_2 с водоником на 1000° .

19) Док се ваздушним кисеоником $Ce(OH)_2$ оксидише до $Ce(OH)_4$, дотле дејством H_2O_2 постаје црвенонаранџаст хидропероксид — $Ce(OH)_2OOH$. Ова реакција је врло осетљива и примењује се за доказивање церијума. Са вишком H_2O_2 могу да се добију пероксиди отвореније боје, све до $Ce(OOH)_4$.

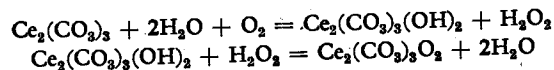
20) Од халогенида четворовалентног церијума познат је само флуорид — CeF_4 . Супротно осталим једињењима Ce^{4+} , ова со је безбојна. Она се може добити дејством флуора на CeF_3 , као у води нерастворљива кристална материја. Из CeF_4 флуор се не може ослободити чак ни на 400° у вакууму, али водоник редукује овај флуорид до CeF_3 већ на 300° (тј. знатно лакше него CeO_2).

21) Нитрат Ce^{4+} је познат само као црвена база со $Ce(OH)(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$. Њен жути раствор додатком јаке HNO_3 постаје црвен. Из оваквог раствора церијумнитрат може да се лако екстрахује етром. С нитратима K, Na, NH_4 лако гради доста постојане црвене комплексне соли типа $M_2[Ce(NO_3)_6]$, а с нитратима двовалентних метала — $M[Ce(NO_3)_6] \cdot 8H_2O$. Различно од нитрата, перхлорат Ce^{4+} је познат у облику нормалне соди — $Ce(ClO_4)_4$.

22) Безводни сулфат издваја се у виду тамножутог кристалног праха, када се на CeO_2 дејствује врелом концентрованој H_2SO_4 . Познат је такође жути кристалахидрат

$Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Наранџаста боја раствора $Ce(SO_4)_2$ додатком H_2SO_4 прелази у црвену. Са сулфатима натријума, калијума и амонијума лако гради двојне соли, например, жуто-наранџаст $K_4[Ce(SO_4)_4] \cdot 2H_2O$ и наранџастоцрвен $(NH_4)_6[Ce(SO_4)_6] \cdot 2H_2O$. Сулфат четворовалентног церијума примењује се у фотографији.

23) Врло занимљива једињења четворовалентног церијума су његови перкарбонати. Ако се у концентрован раствор Na_2CO_3 унесе макаква со тровалентног церијума, онда ће постати $Ce_2(CO_3)_3$, који у вишку Na_2CO_3 даје делимично двојну со типа $Na[Ce(CO_3)_2]$. У додиру с ваздухом раствор ове соли постепено добија тамноцрвену боју церијумперкарбоната. Реакција тече вероватно по схеми:



У присуству релативно слабих редукционих средстава (на пример, As_2O_3) водоникпероксид троши се на њихову оксидацију и друга фаза процеса не може да се обави. Услед тога, под тим условима оксидација целокупног Се иде до четворовалентног ступња, (при чему се ствара жути комплекс $Na_6[Ce(CO_3)_6]$, после чега се реакција прекида. Јача редукциона средства (на пример, глюкоза) редукују не само H_2O_2 већ и церијум (до тровалентног стања). Последњи се поново оксидише ваздушним кисеоником, затим оксидише нову количину глюкозе итд. играјући у овом систему улогу катализатора.

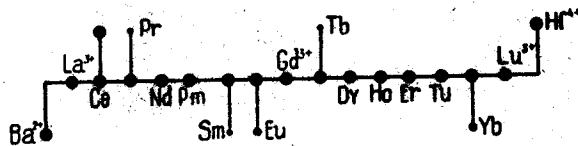
24) Осим церијума једињења четворовалентних лантанида проучена су само још са Pr и Tb. При жарењу на ваздуху соли ових елемената са испарљивим киселинама граде тамноцрне оксиде састава E_4O_7 (тј. $E_2O_3 \cdot 2EO_2$). Црни диоксиди PrO₂ и TbO₂ могу да се добију оксидацијом помоћу KClO₃ што се примењује у сврху одвајања Pr и Tb од других лантанида. Киселине дејствују на све ове оксиде тако, да се лантаниди редукују и постају соли тровалентних Pr и Tb.

25) Једињења двовалентних Sm, Eu и Yb су јака редукциона средства, при чему је двовалентно стање најкарактеристичније за Eu, а најмање карактеристично за Sm. Тако редукција водоника у воденом раствору, по схеми $2E^{2+} + 2H^+ = 2E^{3+} + H_2 \uparrow$ са Sm^{2+} иде доста брзо, са Yb^{2+} — спорије, а са Eu^{2+} — још спорије.

Халогениди EX_2 могу се добити редукцијом одговарајућих халогенида EX_3 водоником при загревању. Безбојни $EuCl_2$ почиње да се ствара већ на 270° , црвенотамни $SmCl_2$ на 400° , светлосиви $YbCl_2$ на 560° . Пошто се у низу халогенида Cl — Br — I постојаност двовалентних деривата донекле повишава, то се бромиди и јодиди EX_2 лакше редукују но хлориди. У води се ови халогениди лако растварају.

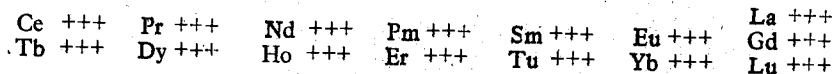
У води скоро нерастворљиви (па према томе и постојанији) су лфати двовалентних Sm, Eu и Yb могу се добити катодном редукцијом одговарајућих сулфата $E_2(SO_4)_3$. То пружа могућност за релативно лако одвајање ових елемената од других лантанида. Безбојни $EuSO_4$ не раствара се не само у води већ ни у разблаженим киселинама, (које растварају се у разблаженим киселинама с издвајањем водоника. Има знакова, тј. стварају се у разблаженим киселинама с издвајањем водоника. Има знакова, тј. које, да постоји могућност добијања сулфата двовалентних La, Ce, Pr, Nd и Gd, под условом да се стабилизују укључењем у кристалну мрежу $SrSO_4$ (што практично може да се постигне дејством стронцијумамалгама на концентрован раствор сулфата лантанида).

26) На сл. 264 схематски је показана валентност лантанида и њихових најближих суседа у шестој периоди (релативне димензије тачака дају приближну оцену карактеристичности валенце датог елемента.) Као што се из схеме види, отступања од тровалентности доста су правилно груписана око три елемента La, Gd, и Lu. Та чињеница указује на нарочиту постојаност електронских структура јона E^{3+} не само код La (2, 8, 18, 18, 8) и Lu (2, 8, 18, 32, 8), већ и код Gd (2, 8, 18, 25, 8), који стоји баш на положају растојања између њих, а код кога је свака од седам квантних њелија 4f-нивоа попуњена једним електроном. Јони ова три именована елемента могли би се са тога становишта сматрати као „инертни гасови“ своје врсте, чијој конфигурацији гледају да се приближе (одавањем или припајањем електрона) суседни им елементи.



Сл. 264 — Валентност лантанида и њихових најближих суседа

На основу сличних претстава предложен је овај „периодни систем“ лантанидних јона:



Јони La⁺⁺⁺, Gd⁺⁺⁺ и Lu⁺⁺⁺ играју улогу атома инертних гасова, јони Eu⁺⁺⁺ и Yb⁺⁺⁺ — халогена, јони Ce⁺⁺⁺ и Tb⁺⁺⁺ — алкалних метала.

§ 7 **Актиниди.** — У актиниде спадају најтежи хемиски елементи, који у периодном систему долазе после актинијума.

Торијум		Протактинијум		Уран		Нептунијум		Плутонијум		Америцијум		Киријум	
	2		2		2		2		2		2		2
90	10	91	9	92	9	93	8	94	8	95	8	96	9
Th	18	Pa	20	U	21	Np	23	Pu	24	Am	25	Cm	25
	32		32		32		32		32		32		32
	18		18		18		18		18		18		18
	8		8		8		8		8		8		8
	232, 12		2	238, 07	2	[237]	2	[239]	2	[243]	2		242
	2		2		2		2		2		2		2
Берклијум		Калифорнијум		Ајнштајнијум		Фермијум		Менделевијум		Нобелијум			
	2		2		2		2						
97	8	98	8	99	8	100	8	101		102			
Bk	27	Cf	28	Es	29	Fm	30	Mv		No			
	32		32		32		32						
	18		18		18		18						
	8		8		8		8						
	[243]		[246]		[247]		[248]						
	2		2		2		2						

Од свих ових елемената свега су три откривена обичним поступцима и то: торијум (1829 год.), протактинијум (1917 год.) и уран (1789 год.). Остали су добивени вештачки: Np и Pu 1940 год., Am и Cm — 1944 год., Bk — 1948 год., Cf — 1950 год., Fm и Es — 1951 год. Сви актиниди подлежу спонтаном радиоактивном распадању (III, § 2), које је најспорије у случају торијума и урана.¹

Земљина кора садржи нешто значајније количине само Th ($6 \cdot 10^{-5}\%$) и U ($2 \cdot 10^{-5}\%$). Безначајне примесе оба елемента улазе у састав иначе распрострањених стена, као што су гранити. Минерали богати торијумом или ураном веома су ретки. Ту пре свега спада т о р и т (ThSiO_4) и у р а н и н и т (U_3O_8 , тј. $\text{UO}_2 \cdot 2\text{UO}_3$).²⁻³

Практични значај Th, U и других актинида (нарочито Pu) данас је скоро искључиво везан са проблемом употребе атомске енергије. Мада се хемија ових елемената интензивно проучава ипак се многи резултати истраживања не објављују. Док за Th и U постоје подаци, дотле у случају других актинида ствари стоје веома лоше. На пример, о особинама Bk, Cf, Fm, Es и њихових једињења скоро се ништа не зна.

У слободном стању актиниди могу да се добију електролизом растопљених соли. Више или мање исцрпно описане су особине само торијума и урана, чије су најважније физичке константе следеће:

Елемент	Специфична тежина	Температура топљења	Температура кључања	Електропроводљивост (Hg = 1)
Th	11,5	1800°	5200°	5
U	18,3	1133°	3500°	3

Оба елемента у компактном стању су бели, сјајни метали са сивкастом (Th) или плавичастом (U) нијансом. Прилично су меки и лако се механички обрађују. Судаћи по непотпуним подацима којима располажемо физичке особине других актинида су сличне Th и U.⁴⁻⁸

Према ваздуху и води, под нормалним условима, торијум је потпуно постојан, док се уран површински оксидише и лагано разлаже воду. У киселинама уран се несравњено лакше раствара од торијума. Алкални раствори не делују на ова два метала.

На повишеним температурама оба елемента се енергично једине не само са халогенама, кисеоником и сумпором, већ и са азотом и угљеником. За њих је веома карактеристична апсорпција великих количина водоника.⁹⁻¹¹

У својим једињењима актиниди испољавају знатно већу разноврсност валентних стања, но што је то случај код лантанида. Позната су следећа валентна стања ових елемената:

Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf
(2,3) 4	(3,4) 5	3, 4, 5, 6	3, 4, 5, 6	3, 4, 5, 6	2, 3 (4, 5, 6)	3	(3, 4)	(3)

Масним бројевима су означене најкарактеристичније валентности, а у заграда су стављене оне које су мало карактеристичне или су подаци о њима недовољно проучени. Како се из наведених података види, карактеристична валенца првобитно (од Th до U) расте, а затим (од U до Cm) опада.¹²

Шестивалентно стање, које као максимално може да се постигне код актинида, најстабилније је у случају урана. Његов наранџасти триоксид (UO_3) кувањем у води прелази у нерастворан жути хидроксид [$UO_2(OH)_2$ или H_2UO_4]. Последњи испољава амфотерни карактер, при чему базне особине преовлађују над киселим. Под дејством алкалија не прелази у раствор, пошто су соли уранове киселине (уранати) тешко растворни. Напротив, киселине лако растварају $UO_2(OH)_2$ и при томе се стварају зеленожуте соли јона UO_2^{2+} (уранила). Већина ових соли добро кристалише и лако се раствара у води. Једна од соли, уранилнитрат [$UO_2(NO_3)_2$] је најприступачнији трговачки препарат урана. Деривати шестовалентног урана немају оксидациона својства. Слично осталим једињењима U сви су они отровни.

Виши оксиди (EO_3) Np и Pu нису добивени. Одговарајући мрки хидроксици имају амфотерни карактер, слично $UO_2(OH)_2$. Из њих се добијају с једне стране нептувати и плутонати, а са друге — соли нептунила (NpO_2^{2+}) и плутонила (PuO_2^{2+}). Добивени су и флуориди U, Np и Pu, састава EF_6 . То су под обичним условима чврсте материје, лако испарљиве, од којих је PuF_6 веома непостојан. Аналогни хлорид (UCl_6) познат је само за уран.

Особеност шестовалентног стања умањује се у низу U — Np — Pu. Највиши оксид који може да се добије за уран је — UO_3 , за нептунујум Np_2O_8 (тј. $NpO_2 \cdot 2NpO_3$), за плутонујум — PuO_2 . Стварање једињења Np^{VI} и Pu^{VI} у растворима, могуће је само под дејством најјачих оксидационих средстава, при чему се нептунујум оксидише лакше од плутонијума. Једињења Np^{VI} и Pu^{VI} у киселој средини су толико јака оксидациона средства да могу да оксидишу сону киселину (Np^{VI} — споро, Pu^{VI} — доста брзо).¹³⁻²⁴

Једињења петовалентних актинида су релативно мало проучена. Карактеристична су углавном за протактинијум, а делимично такође и за U, Np и Pu.

При загревању Pa у кисеонику ствара се бели, тешко-топљиви Pa_2O_5 . Одговарајући хидроксид $[Pa(OH)_5]$ је практично нерастворан у води и ока-

рактерисан веома слабо израженим базним особинама. Познато је релативно мало једињења Pa, на пример, PaCl_5 . Једињења протаktинијума су, по правилу, безбојна.²⁵

Од других деривата петовалентних актинида извдојен је само извeстан број једињења урана — U_2O_5 , UF_5 и UCl_5 . Могућност постојања јонoва EO_2 у киселој средини утврђена је код U, Np и Pu, од којих је најпостојанији NpO_2 . Оксидациона својства у петовалентном стању карактеристична су само за плутонијум.²⁶⁻²⁸

Четворовалентност је типична за торијум и игра више или мање значајну улогу у хемији низа других актинида. Ова валентност је једна од најкарактеристичнијих за нептунијум и плутонијум, док једињења U^{IV} (која могу да се добију дејством Zn на соли уранила у киселој средини) имају јасно изражене редукционе особине. Једињења торијума су у великој већини безбојна, док су једињења других четворовалентних актинида обојена (најчешће — зелено).

Оксиди EO_2 су чврсте материје, практично нерастворне у води. Ово се односи и на хидроксиде $\text{E}(\text{OH})_4$, који имају базни карактер и са разним киселинама лако граде соли. У растворима ове соли подлежу јасно израженој хидролизи.²⁹⁻³⁴

Трoвалентно стање је најкарактеристичније за киријум (једина позната валентност), америцијум и делимично за плутонијум. Сама по себи једињења Pu^{III} су потпуно постојана, међутим, у растворима се споро оксидишу кисеоником из ваздуха. При даљем прелазу ка Np^{III} и U^{III} редукциона активност расте утолико, што растворна једињења трoвалентног урана разлажу воду истискујући водоник (тј. слично активним металима, оксидишу се јонима H).

Мало растворни хидроксиди $\text{E}(\text{OH})_3$ имају јасно изражен базни карактер и са јаким киселинама граде соли, које се само у незнатној мери хидролизују. По својој растворљивости ове соли су веома сличне одговарајућим једињењима лантанида.³⁵⁻⁴⁰

Натријумамалгам редукује растворе једињења америцијума до двoвалентног стања овога. Слична редукција није могла да се установи ни код једног другог актинида. Раствори Am^{II} имају веома јаке редукционе особине, па их кисеоник ваздуха брзо оксидише. Међутим, таложењем тешко растворног AmSO_4 ова оксидација може веома да се успори.⁴¹⁻⁴⁴

По хемиским особинама америцијум и киријум су веома слични одговарајућим лантанидима — еуропијуму и гадолинијуму. Уистини јони Eu... и Am... су ружичасте боје, а јони Gd... и Cm... безбојни; Eu и Am могу да се редукују до двoвалентног стања, а Gd и Cm — не подлежу редукцији. Ова блиска аналогија особина још једанпут потврђује оправданост стављања најтежих хемиских елемената у посебну групу актинида.

Допуне

1) Структура спољних електронских слојева атома актинида утврђена је са већом или мањом сигурношћу само код торијума, урана, америцијума и киријума. Формално посматрано, по овој карактеристици, торијум не спада у актиниде, већ је аналогија хафнијума, тј. припада четвртој групи. Ипак, потпуни подаци о особинама најтежих елемената нагоне нас да Th сматрамо као актинид (са ненормалном електронском структуром).

Распоред спољних електрона у атомима осталих актинида утврђује се на основу података за горе поменута четири елемента и општих поставки, које су у вези са променом релативне постојаности појединих електронских подгрупа са порастом набoја језгра (VI, § 3, доп. 2). Могуће је да овај распоред и није потпуно тачан. Треба приметити да су енергетски нивои подгрупе 5 f и 6 d код актинида (нарочито првих чланова низа) веома блиски

један другоме. Њихов узајамни однос, како изгледа може у неким случајевима да се промени већ под утицајем промене састава проучаваног једињења.

2) Главна индустријска руда торијума је монацитни песак (§ 6, доп. 2), који, понекад, садржи до 25% Th. За добијање урана користи се углавном уранинит (пехбленда) и карнитит ($K_2O \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 3H_2O$).

3) Количине протактинијума у земљиној кори износе свега $8 \cdot 10^{-12}\%$. Он улази увек у састав уранових руда али у односу, који не прелази 0,3 гр Ра на 1000 кг U. Ове руде садрже такође Pu у количинама реда $10^{-4}\%$ у односу на U и још несравњено мање количине нептунијума.

4) Основни поступак индустриског добијања металног торијума и урана јесте електролиза одговарајућих флуорида типа KEF_3 , у растопљеној смеси $KCl + NaCl$ или $CaCl_2 + NaCl$. Растресит слој метала који се таложи на катода, подвргава се затим претапању. Оба елемента могу да се добију загревањем њихових хлорида $ESCl_4$ са NaN или CaH_2 . За уран су познате три алотропске модификације, чије су тачке трансформације 662° и 772° .

5) Елементарни протактинијум је добијен (у количинама стотих делова грама) разлагањем $PuCl_5$ на вофрамској жици у вакууму на високој температури. То је сребрнасто-бео сјајни метал који се на ваздуху не оксидише.

6) Елементарни Np, Am и Cm су добивени (у незнатним количинама) редукцијом флуорида EF_3 парама металног баријума на температурама од око 1200° . Сва три елемента су сребрнастобели метали. У току од 30 минута, нептунијум (т.т. 640°) се на ваздуху приметно не мења. По специфичној тежини (19,5) сродан је урану, док је америцијум (12) више сличан торијуму. Тачка кључања америцијума, изгледа, лежи на око 2500° .

7) Највећи део хемиских испитивања Np и актинида који долазе за њим, (нарочито у ранијем периоду испитивања), извршена су са количинама одређеним микрограмима (μg или γ), тј. милионитим деловима грама. Ово је захтевало разраду специјалних ултрамикрехемиских метода, при чему су све реакције извођене у капиларним судовима под микроскопом, а мерења су вршена на вагама са кварциним опругама и са осетљивошћу до 10^{-8} гр итд. На пример, при првом одређивању специфичне тежине нептунијума, као пикнометар послужила је капилара са пречником 0,3 мм, а унесени метал је износио 40,32 μg .

8) Проучавање хемиских особина многих актинида веома је отежано њиховим брзим радиоактивним распадањем. Тако, Cm се распада 0,5% већ за један дан, при чему раствори његових једињења стално ослобађају гасове (који се стварају на рачун разлагања воде под дејством радиоактивног зрачења). Могуће је, да су овим условљене тешкоће при утврђивању мање постојаних валентних стања киријума.

9) Уран се лако раствара у разблаженој HCl и H_2SO_4 (при чему се стварају једињења UIV), међутим, у хладној HNO_3 растварање тече само споро. На торијум ове киселине (осим конц. HCl) уопште не делују. Најбоље га раствара царска вода.

10) Према различитим неметалима уран је, по правилу, активнији од торијума. На пример, у случају урана, већ на 200° долази до енергичне реакције са кисеоником или хлором, док у случају торијума реакција тече тек изнад 500° .

11) Под обичним условима актиниди лагано упијају водоник, али знатно брже при загревању (код урана максимална брзина апсорпције постиже се на 225°). Загревање торијума у праху, у атмосфери водоника до црвеног усијања, тече уз даље спонтано усијавање метала.

Као резултат овакве апсорпције водоника стварају се хидриди актинида EH_x . То су црне громуљце или прахови, који се по свом граничном саставу приближавају формули EH_4 (за Th и Np) или EH_3 (за U и Pu), мада се у већини случајева овај гранични састав не постиже под атмосферским притиском водоника. Изузетак чини уранхидрид, за који је у интервалу од $150-330^\circ$ доказан састав који строго одговара формули UH_3 .

Подаци реидентне анализе такође потврђују да UH_3 (који, изгледа, садржи у структури везе U—H—U, са растојањем $d(UU) = 3,32 \text{ \AA}$), има карактер одређеног хемиског једињења. Ово једињење има специфичну тежину 11 и ствара се из елемената са знатним издвајањем топлоте (30 ккал/мол). Уранхидрид је крт и има металну електропроводљивост. Спонтано се пали на ваздуху и снажно се редукционо средство, нарочито на високим температурама. Хидриди других актинида су још слабо проучени, али, уопште узев, слични су по особинама UH_3 .

12) Енергетски нивои подгрупе 5f, 6d и 7s су блиски једни другима и то битно више него код аналогних подгрупа у претходној периоди. Овиме се и објашњавају знатно виши пораст валентности првих актинида у поређењу са лантанидима (CeIV). Идући даље карактеристична валентност се поново снижава услед стабилизације подгрупе 5f, са нагомилвањем електрона у њој (и одговарајућег повећања позитивног набоја језгра).

Имајући релативно постојану, до половине испуњену, подгрупу 5f, киријум ће вероватно у свим својим типичним једињењима бити само тривалентан (мада није

искључена ни могућност добијања SmO_2). Код берклијума и елемената који долазе за њим, по аналогији са лантанидима (§ 6, доп. 26), могао би се очекивати пораст карактеристичне валентности, али већ мање изразит, но у случају првих актинида.

13) При сагоревању урана у атмосфери кисеоника (или на ваздуху) не ствара се UO_3 , већ U_3O_8 . Урантриоксид се лако добија пажљивим жарењем (не преко 500°) уранилнитрата. Топлота његовог стварања из елемената је веома велика (293 ккал/мол).

14) Боја ураната јако зависи од природе катјона. Тако, соли Na и K — су жуте, Rb и Cs — наранџастоцрвене, Ag — чоколадносмеђе. Различито од ураната многи плутонати се добро растварају у води.

15) Дејством алкалија на растворе деривата шестовалентног урана не стварају се прости уранати (M_2UO_4) већ, пре свега, за њега далеко карактеристичнији д и у р а н а т и ($\text{M}_2\text{U}_2\text{O}_7$), практично нерастворни и по структури слични дихроматима. На пример, при хемиској преради уранових концентрата првенствено се ствара жути $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$, који служи као обичан полазни материјал за добијање осталих једињења урана. Показује се такође и п о л и у р а н а т и ($\text{M}_2\text{O} \cdot x\text{UO}_3$) сложенијег састава, укључиво до типа $\text{M}_2[\text{U}_6\text{O}_{19}]$, где је $\text{M} = \text{Na}$ или K . Изгледа да аналогна једињења граде и Np и Pu . Шестовалентно стање оба ова елемента постојано је у базној средини.

16) Оксидација нептунијума и плутонијума до шестовалентног стања може лако да се обави са KMnO_4 или $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ у разблаженој врелој сумпорној средини (у присуству јонова Ag^+ као катализатора). Под аналогним условима, дејством KBrO_3 Np се брзо оксидише а Pu — веома споро. У воденим растворима и NpVI и PuVI се споро редукују производима реакције средине са сопственим радиоактивним зрачењем.

17) Једињења са јоном EO_2^{2-} играју важну улогу у хемији U , Np и Pu , а нарочито у случају урана. Већина ових соли (на пример, са анјонима F^- , Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-}) добро се раствара у води и издваја се из раствора у облику кристалохидрата. Од тешко растворних соли најважнији су јодати, фосфати, и оксалати.

Базни карактер хидроксида $\text{EO}_2(\text{OH})_2$ није сувише јасно изражен и хидролиза одговарајућих перхлората тече приметно већ у довољно киселим срединама. За већину других соли хидролиза се у мањој мери запажа, што је условљено тенденцијом јонова EO_2^{2-} да граде комплексе са одговарајућим анјонима. Као последица сличног образовања комплекса, ружичаста боја јонова NpO_2^{2+} и PuO_2^{2+} обично прелази у зелену или жуту.

Поред тешко растворних комплексних ацетата, типа $\text{Na}[\text{EO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$ који су веома карактеристични за U , Np и Pu , издвојени су и $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$, $\text{Cs}_2[\text{UO}_2\text{F}]$, $\text{Cs}_2[\text{UO}_2\text{Cl}_2]$, $\text{K}_2[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]$, $\text{Na}_2[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ итд. Растворљивост ових једињења се често јако разликује од растворљивости полазних простих соли. Нарочито је за уранил карактеристично стварање комплекса са јонима CO_3^{2-} , услед чега су сва једињења UVI растворна у вишку соде, при чему се стварају комплекси $\text{Na}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]$ и $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$. Уранилкарбонат (UO_2CO_3) који чини основу ових комплекса није могао да буде добивен.

18) Оксидацијом тривалентног америцијума помоћу $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ у разблаженој азотној киселини и накнадним додатком CH_3COONa у раствору, добивен је жути талог, изоморфан са комплексним ацетатима шестовалентних U , Np и Pu . Судећи по резултатима испитивања овога остатка, америцијум је у наведеним једињењима шестовалентан.

19) Н и т р а т и $[\text{EO}_2(\text{NO}_3)_2]$ су практично најважније соли јонова EO_2^{2-} . Они су растворни у етру и са овим се добро екстрахују из водених раствора закисељених са HNO_3 (нарочито — засићених са NH_4NO_3). Занимљиво је, да је безводни $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (нерастворан у сувом етру; кристалохидрат $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, при дејству са овим ствара два слоја, а кристалохидрат $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ се хомогено раствара. Из старског раствора могу да се издвоје веома непостојани етерати $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (т.т. 45°) и $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (т.т. 2°). Наведени подаци показују да у етарски слој прелази управо д и х и д р а т уранилнитрата (највероватније у облику комплексне киселине $\text{H}_4[\text{UO}_4(\text{NO}_3)_2]$).

20) У р а н и л с у л ф а т има занимљиву особину да при загревању његовог моларног раствора до 300° (под притиском) долази до раздвајања течности на два слоја. Изгледа, да је ово једини познат случај оваквог понашања индивидуалне соли у раствору.

21) Нормални с у л ф и д ES_2 познат је само у случају урана и може се добити дуготрајним загревањем US_2 са сумпором у затопљеној цеви до 700° . То су сјајни, прилиштни, који се лагано разлажу под утицајем разблажених минералних киселина, али се лако растварају у концентрованој HNO_3 .

Дејством $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ на растворе соли уранила издваја се мрк талог у р а н и л с у л ф и д а — UO_2S . Овај је скоро нерастворан у води али се лако раствара у разблаженим киселинама. У влажном стању на ваздуху брзо прелази у $\text{UO}_2(\text{OH})_2$.

22) Ф л у о р и д шестовалентног урана може да се добије непосредним дејством флуора на уран (у присуству трагова Cl_2). Ствара се такође дејством течног VgF_3 на већину

једињења урана. То су безбојни, веома испарљиви кристали (т. т. сублимације 57° , т. т. 64° под притиском). Молекуларна структура UF_6 одговара неправилном октаедру: атом урана је постављен трима атоима флуора знатно ближе ($1,87 \text{ \AA}$), него осталим трима ($2, 17 \text{ \AA}$). Вода лако хидролизује UF_6 . Овај је веома реактивна материја. Близак њему по особинама, смеђабели NpF_6 (т. т. 53°) добивен је реакцијом NpF_3 са флуором.

Дејством UF_6 на NaF под притиском од 70 атм , ствара се жут производ адиције $UF_6 \cdot 3NaF$. Ова материја је постојана на сувом ваздуху али се хидролизује водом. При загревању се разлике ослобађајући флуор. Аналогни жути производи адиције добивени су такође са KF и TlF (али не са LiF).

23) Црни хлорид шестовалентног урана ствара се при распадању UCl_5 по схеми: $2UCl_5 = UCl_4 + UCl_6$. Ова је материја веома непостојана и већ изнад 100° издваја Cl_2 прелазећи у UCl_4 . Молекулска структура UCl_6 одговара правилном октаедру са U у центру [$d(UCl) = 2,42 \text{ \AA}$].

24) Од *пероксидних* једињења за уран је карактеристичан пре свега жути х и д р а т пероксида $UO_4 \cdot 3H_2O$, који се таложи дејством H_2O_2 на zasiћен раствор $UO_2(NO_3)_2$. Загревањем овог једињења на 100° долази до издвајања једног молекула воде, а даље повишење температуре доводи до отцепљења кисеоника. — Најбољи начин за добијање чистог UO_3 јесте пажљиво загревање UO_4 .

Од соли перкиселина, које могу да се добију дејством H_2O_2 и алкалија на раствор $UO_2(NO_3)_2$, најкарактеристичнији су типови M_4UO_8 и M_2UO_6 . Често ове соли граде и производ адиције са H_2O_2 или UO_4 , што води стварању перураната сложенијег састава. У свим својим пероксидним једињењима уран је, изгледа, шестовалентан.

25) Да Pa_2O_5 нема киселинских својстава јасно је испољено отсуством хемиске реакције при стапању оксида са содом: Врела сумпорна киселина приметно раствара Pa_2O_5 (изгледа, са стварањем јонова PaO_2^+). Он се још лакше раствара у HF , при чему се из раствора лако може да издвоји комплекс $K_2[PaF_7]$, практично нерастворан у води. Чврст под обичним условима (т.т. 301°), али прилично испарљив, $PaCl_5$, ствара се загревањем Pa_2O_5 у струји фосгена (према реакцији: $Pa_2O_5 + 5COCl_2 = 5CO_2 + 2PaCl_5$). У води се $PaCl_5$ лако хидролизује до HCl и $Pa(OH)_5$. Протактинијум може да ствара пероксидна једињења; она, међутим, нису детаљно испитана. Најкарактеристичнија аналитичка реакција за Pa је његово таложење у облику фосфата из јако киселих раствора.

26) Оксид U_2O_5 — може да се добије дуготрајним загревањем U_3O_8 са раствором $KHCO_3$ (вероватна схема реакције је: $U_3O_8 + 4KHCO_3 = K_4[UO_2(CO_3)_3] + U_2O_5 + CO_2 + H_2O$). Уранпентафлуорид познат је у два облика, ствара се узајамним дејством UF_6 и UF_4 на 100° , а уранпентахлорид може да се добије дејством течног хлора на UCl_4 . Зелени (у пропуштеној светлости црвени) кристали UCl_5 лако подлежу термичком разлагању на UCl_4 и UCl_6 . У води се UCl_5 практично потпуно хидролизује. Није могао да се добије UBr_5 .

27) Јони EO_2^+ стварају се било умереном електролитичком редукицијом једињења EVI у киселој средини (UO_2^+), било спонтаном ауторедукицијом једињења EVI у растворима (NpO_2^+ , PuO_2^+). Да би се добила једињења плавозеленог NpO_2^+ може се такође употребити реакција редукиције $NpVI$ са станохлоридом у киселој средини (HCl) или оксидација $NpIV$ нитритом у раствору закисељеном азотном киселином. Изгледа да стварање комплекса није карактеристично за NpO_2^+ . Хидроксид шестовалентног нептунијума је аморфни зелени талог, који се у знатној мери не мења стајањем у течности.

У свим растворима, који садрже један од горе набројаних јонова EO_2^+ , постоји равнотежа по схеми $2EV \rightleftharpoons EIV + EVI$. У случају U ова реакција тече практично само напредно (није реверсивна) међутим, њена брзина веома зависи од киселости средине (најмања је при $pH = 3$). У случају Np равнотежа је практично потпуно померена налево у $1 M$ соној и азотној киселини, али се унеколико помера удесно у $1 M$ сумпорној киселини

$$\frac{[Np^{IV}][Np^{VI}]}{[Np^V]^2} = 2 \cdot 10^{-2}. \text{ У случају } Pu \text{ на основну равнотежу, наведену горе, надовезују}$$

се друге ($Pu^V + Pu^{IV} \rightleftharpoons Pu^{VI} + Pu^{III}$) и ($Pu^V + Pu^{III} \rightleftharpoons 2Pu^{IV}$), при чему је релативна концентрација PuO_2^+ највећа у јако разблаженим растворима сонне киселине. Као коначан резултат Pu^V се редукује до Pu^{IV} , док је Np^V потпуно постојан у не претерано јако киселим срединама.

28) Оксидацијом тровалентног америцијума хипохлоритом у јаком раствору K_2CO_3 , пагано се ствара мрки талог. Овај се раствара у разблаженој H_2SO_4 , при чему се у таквом раствору америцијум постепено редукује до тровалентног стања. Претпоставља се да је мрки талог једињење шестовалентног америцијума.

29) Бели, веома тешко топлјив ThO_2 (т.т. 3050°) ствара се из елемената, уз велико издвајање топлоте (293 ккал/мол). Разблажене киселине практично не дејствују на њега, међутим, загревањем са конц. H_2SO_4 (или стапањем са $KHSO_4$) доста лако прелази у раствор. Алкалије не реагују са ThO_2 , чак ни при топљењу.

Такође веома тешко топљив (т.т. 2176°), мркоцрни уранидиоксид, може да се добије загревањем U_3O_8 у атмосфери водоника. Бледозелени хидроксид, који одговара овом оксиду $U(OH)_4$ има доста слабо изражене базне особине и лако се оксидише до уранове киселине дејством ваздушног кисеоника. Тамнозелен U_2O_5 који се налази у природи, јесте дериват $U(OH)_4$ и H_2UO_4 , тј. то је уранат урана — $U(UO_2)_2$. Лаганим загревањем UO_2 на ваздуху на 250° може да се добије још један интермедијарни оксид урана — плавичасто-црни U_3O_7 .

Мрки NpO_2 и жути PuO_2 могу лако да се добију жарењем нитрата или јодата ових елемената. Дејством NO_2 на 400° непунијумдиоксид се оксидише до Np_2O_7 — Није се могао добити аналогни оксид плутонијума. Водоник на 1200° не редукује PuO_2 .

Као и у случају $U(OH)_4$ и зелено сиви $Np(OH)_4$ и зелени $Pu(OH)_4$ окарактерисани су доста слабо израженим базним особинама. Оксидација ваздушним кисеоником, по навременом реду, отежана је утолико што је $Pu(OH)_4$ у базној средини практично постојан.

Црни AmO_2 ствара се жарењем $Am(NO_3)_3$ на ваздуху. Под дејством сонне киселине издваја се хлор и ствара се $AmCl_3$. Црни оксид типа EO_2 може да се добије и у случају проактинидијума (јаким жарењем Pa_2O_5).

30) У случају торијума и урана за све халогене познати су халогениди типа EX_4 , али је UJ_4 термички непостојан (при загревању прелази у UJ_2). Безводни непунијумтетрајодид уопште не може да се добије, а у случају плутонијума могао је у слободном стању да се добије само тетрафлуорид. На тај начин постојаност, појединих халогенида EX_4 смањује се у низу $U - Np - Pu$. Ипак, NpJ_4 , $PuCl_4$ и $PuBr_4$ су постојани у растворима, док PuJ_4 лагано прелази у PuJ_2 издвајајући јод.

Флуориди EF_4 могу да се добију дејством HF на елементе или њихове диоксида. Сви су доста тешко топљиви, (на пример, зелени UF_4 се топи на 960°), тешко растворни у води и подложују тенденцију стварања комплекса са флуоридима најактивнијих метала. Основни типови образованих комплекса јесу: MEF_3 , ME_2F_6 , M_2EF_6 и M_2EF_7 , где је M — једновалентни метал. Интересантно је да у индивидуалном стању добро дефинисани комплекс K_2ThF_6 није откривен на дијаграму топљења система $KF - ThF_4$. Код урана, поред UF_4 , постоји црни флуорид U_2F_8 , чија структура није потпуно јасна, јер подаци рендгенске анализе утврђују структурну еквивалентност оба атома урана у њему ($d(UF) = 2,31 \text{ \AA}$). Зелени NpF_4 и жути PuF_4 при жарењу у атмосфери водоника редукују се до одговарајућих флуорида EF_3 . Нарочито лако ова редукција тече у случају плутонијума.

Хлориди и бромиди EX_4 обично се добијају жарењем одговарајућих оксида са угљем у струји пара халогенида, било у парама CX_4 или AlX_3 . Жути ThJ_4 и црни UJ_4 добивени су непосредном реакцијом између елемената. Тамнозелени UCl_4 (т.т. 590° , т.кљ. 618°) лако сублимише. Ово се, такође, односи и на мркоцрни UBr_4 . Нешто су мање испарљива једињења торијума — $ThCl_4$ (т.т. 770° , т.кљ. 921°), $ThBr_4$ (т.т. 679° , т.кљ. 857°) и ThJ_4 (т.т. 566° , т.кљ. 837°). Напротив, жути $NpCl_4$ (т.т. 538°) и мрки $NpBr_4$ (т.т. 465°) су испарљивији него аналогна једињења урана. Сви набројани халогениди су добро растворни и у растворима доста јако хидролизовани. Тенденција ка образовању комплекса са одговарајућим халогенидима једновалентних метала код њих је слабије изражена, него код флуорида, при чему се као основни тип комплекса јавља M_2EX_6 . У низу $Cl - Br - J$ та тенденција се брзо смањује. Са Th , U и Np добивени су такође оксихлориди $EOCl_2$. Реакција између $PaCl_5$ и водоника на 800° води стварању жутозеленог $PaCl_4$.

31) Од соли четворовалентних актинида са анјонима кисеоничних киселина, нитрати су добро растворни, сулфати — умерено, а јодати, фосфати и оксалати тешко растворни. Јони $U::$ и $Np::$ окарактерисани су жутозеленом бојом (блеђом у случају Np), а јон $Pu::$ — мрком. Чврсте соли често имају другу боју (на пример, у случају $Pu(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ — ружичасту, а у случају $K_2[Pu(NO_3)_6]$ — зелену).

За већину соли четворовалентних актинида карактеристично је стварање комплекса са одговарајућим солима најактивнијих метала. Боље од других проучена су комплексна једињења торијума. Нитрат и сулфат овога могу да граде комплексе типа $M[Th(NO_3)_6]$, $M_2[Th(NO_3)_6]$, $M_2[Th(SO_4)_3]$, $M_4[Th(SO_4)_4]$, $M_8[Th(SO_4)_4]$. Торијумоксалат са вишком $(NH_4)_2C_2O_4$ даје лако растворан $(NH_4)_4[Th(C_2O_4)_4]$, што се практично искоришћује за одвајање торијума од лантана и лантанида (при преради монацитног песка). Дејством соде на раствор торијумових соли таложи се базни карбонат $ThOCO_3 \cdot 8H_2O$, који са вишком Na_2CO_3 даје лако растворан $Na_6[Th(CO_3)_3]$. Услед стварања овог комплекса, $Th(OH)_4$, који је иначе нерастворан у води, раствара се већ у разблаженим растворима карбоната.

32) Нормални сулфиди ES_2 су познати само у случају Th и U . Црни ThS_2 (т.т. 1925°) може да се добије реакцијом између елемената на 500° , сивоцрни US_2 — дејством H_2S на U_3O_8 на 1300° . Према води ThS_2 је постојан, док се US_2 лагано разлаже. Жарењем на ваздуху оба сулфида лако прелазе у одговарајуће оксиде. У случају $NpIV$ добивен је (дејством пара $H_2S - CS_2$ на NpO_2 на 1000°) само црни оксисулфид — $NpOS$. Аналогни оксисулфиди су познати такође за $ThIV$ и UIV док у случају $PuIV$ сулфид није могао да буде добивен.

33) Реакцијом ThF_4 и UF_4 са $\text{Al}(\text{BH}_3)_3$ могу да се добију безбојни $\text{Th}(\text{BH}_3)_4$ (т.т. 204° са разлагањем) и тамнозелени $\text{U}(\text{BH}_3)_4$. То су кристалне материје типа соли, сличне по особинама LiBH_4 , које се лако разлажу при загревању. На пример, релативно испарљив $\text{U}(\text{BH}_3)_4$ на око 100° прелази у мркопрвени неиспарљиви $\text{U}(\text{BH}_3)_2$, који се при даљем загревању разлаже експлозивно. Изгледа, да се аналогни борхидриди могу да добију и у случају нептунијума и плутонијума.

34) Дејством H_2O_2 на растворе соли торијума издвајају се безбојни талози *пероксидних* једињења чији састав (према активном кисеонику) одговара приближно формули Th_2O_7 . Торијумпероксид нема кисео, већ скоро базни карактер, пошто, поред воде, талози обично садрже хемиски везане анијоне. Што се тиче оксидационих особина, торијумпероксид се понаша слично водоникпероксиду.

Постепено додавање H_2O_2 растворима соли PuIV првобитно изазива појаву црвеномрке боје течности, после чега се лагано издваја волуминозан зелени талог (таложње је најпотпуније при $\text{pH} = 4$). Пошто је по саставу и особинама овај талог сличан торијумпероксиду, може се претпоставити, да у основи његовој лежи аналогно пероксидно једињење — Pu_2O_7 (са четворовалентним плутонијумом). За NpIV добивени су бели талози пероксидних једињења, која још нису ближе проучена.

35) Једињења PuIII могу да се добију у растворима редукцијом једињења PuIV са различитим редукционим средствима, на пример, SO_2 (на хладно реакција тече лагано, међутим, у врелим растворима — брзо). Да би се добила аналогна једињења NpIII потребно је већ јаче редукционо средство ($\text{Zn} + \text{киселина}$). Прелаз UIV у UIII помоћу цинка може да се обави само у јако киселој средини и на хладно.

Има такође знакова да постоји могућност редукције PaV до PaIII , дејством цинка-малгама (у атмосфери водоника) на раствор који садржи овај елемент. — Према валентним стањима, која су за њега карактеристична, берклијум је, изгледа, сличан церијуму. Тако, у соној киселини хлор не оксидише BkIII до BkIV , али се ова оксидација може остварити помоћу NaBrO_3 у азотној киселини. У случају калифорнијума до сада је утврђено постојање само тровалентног стања.

36) Од оксида тровалентних актинида добивен је (жарењем PuO_2 до 1800° у вакууму) само Pu_2O_3 . По својој непостојаности према дејству оксидационих средстава овај оксид је, изгледа, сличан Ce_2O_3 (§ 6, доп. 4). Одговарајући хидроксид $\text{Pu}(\text{OH})_3$ талож се у облику прљавосивог талога, дејством вишка амонијака на растворе соли PuIII . Ваздушним кисеоником хидроксид се брзо оксидише. У киселој средини на собној температури перманганат квантитативно оксидише PuIII до PuIV , а на 60° — до PuVI .

37) Сулфиди E_2S_3 познати су за низ актинида — Th , U , Np , Pu , Am . Поред директне синтезе из елемената, за њихово добијање се примењују и друге методе. На пример, црни Np_2S_3 , добивен је дуготрајном обрадом NpO_2 мешама пара $\text{H}_2\text{S} + \text{CS}_2$ на 1000° . Занимљива особина U_2S_3 је његова полуметална електропроводљивост. За Th , U и Np познати су такође оксисулфиди типа EOS , а за плутонијум — $\text{Pu}_2\text{O}_2\text{S}$.

38) Од соли тровалентних актинида добро су растворљива једињења NO_3^- , ClO_4^- , Cl^- , Br^- , J^- , SO_4^{2-} , док су једињења F^- , JO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} тешко растворна. Јон Sm^{3+} је безбојан, док је за Am^{3+} карактеристична ружичаста боја, за Pu^{3+} — плава, за Np^{3+} — бледопурпурна, а за U^{3+} — црвена. Значајна разлика SmIII и AmIII у односу на лантаниде, јесте знатно лакша растворљивост њихових флуоросиликата. Стварање комплекса за актиниде је много мање карактеристично у тровалентном, него у четворовалентном стању. Ипак, издвојена су нека комплексна једињења. Као пример, могу да нам послуже сиве соли типа $\text{M}[\text{Pu}(\text{SO}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, где је M — једновалентан метал.

39) Као општа метода за добијање безводних халогенида UIII и NpIII (а такође PuF_3) може да послужи редукција одговарајућих халогенида EX_4 , загревањем у струји водоника. Халогениди PuIII , AmIII и SmIII (а такође NpJ_3) могу да се добију непосредним узамјним дејством елемената. Халогениди тровалентних актинида су, по правилу, доста тешко топљиви и тешко испарљиви. Многи од њих су обојени карактеристичним бојама (на пример, UCl_3 је тамноцрвен, PuF_3 — порпуран, PuCl_3 — зелен). У случају плутонијума познати су такође сви могући оксихалогениди типа PuOX , међутим, аналогна једињења нептунијума и урана нису могла да се добију. У следећем су дате топлоте стварања (*ккал/гр-екв*) неких једињења плутонијума из елемената: Pu_2O_3 — 63, PuF_3 — 125, PuCl_3 — 77, PuBr_3 — 63, PuJ_3 — 44, Pu_2S_3 — 40.

40) Загревањем мешце $3\text{ThJ}_4 + \text{Th}$ до 500° ствара се ThJ_3 , а загревањем мешце $2\text{ThJ}_4 + \text{Th}$ изнад 600° — ThJ_2 . Мада ова једињења нису добивена слободна од примеса, ипак је њихова хемиска индивидуалност утврђена, изгледа, доста поуздано. По особинама ThJ_3 и ThJ_2 су слични одговарајућим једињењима цирконијума (што посредно потврђује отсуство $5f$ електрона у атому торијума). Реакција ових са водом тече с издвајањем водоника и прелазом торијума у четворовалентно стање.

41) Црни оксид AmO ствара се редукцијом AmO_2 водоником на 800° . Једињења аналогног састава добивена су такође у случају плутонијума, нептунијума и урана, док су сулфиди ES познати за Pu , U и Th . Сва ова једињења кристалишу по типу NaCl (в. сл. 63), који је карактеристичан такође за MgO и низ других оксида и сулфида двовалентних метала. Изгледа, да са гледишта састава и структуре двовалентност актинида у посматраним једињењима не изазива никакву сумњу.

Ипак набројане материје, исто као и нитриди EN (познати за U , Np и Pu) и карбиди ES (познати за U и Pu), који такође кристалишу по типу NaCl , имају изглед и карактеристичан. Без обзира на разлике типичних валентности O , N и C , растојања језгара у кристалима UO ($d = 2,46 \text{ \AA}$), UN ($d = 2,44 \text{ \AA}$) и UC ($d = 2,48 \text{ \AA}$) су скоро једнака. Очигледно је да се ова чињеница тешко може да сложи са претставама о различитој валентности урана у ова три случаја. Такође нема довољно основа да му се припише било која одређена валентност, нарочито ако се узме у обзир постојање металних особина, тј. слабо везаних електрона код разматраних једињења. Према томе, уопште узев, питање валентности актинида у једињењима типа EX још не може да буде поуздано решено.

42) У случају торијума, поред нитрида типа EN , одавно је познат Th_3N_4 . Нитриди типа E_2N_3 добивени су у случају Th и U . Под високим притиском азота (изнад 100 атм) може да се добије такође UN_2 .

43) Са торијумом и ураном познати су карбиди не само типа ES већ и типа ES_2 . Од њих, црвенкасто сиви UC_2 (т.т. 2425°) постојан је само на високим температурама. Жути ThC_2 (т.т. 2650°) постепено се разлаже водом (а још лакше киселинама) већ под обичним условима. Као основни производи хидролизе, поред $\text{Th}(\text{OH})_4$, постају: ацетилен (50%), метан (30%) и водоник (20%).

44) Силициди типа ESi_2 добивени су у случају торијума, урана нептунијума и плутонијума. Осим тога познати су силициди урана: U_3Si , U_3Si_2 и USi , а такође бориди UB и UB_2 . У случају торијума познати су бориди ThB_4 и ThB_6 .

XII. ДРУГА ГРУПА ПЕРИОДНОГ СИСТЕМА

4			
Be			
2 2	9,013		
12			
Mg			
2 8 2	24,32		
20			
Ca			
2 8 8 2	40,08	30	
		Zn	2 18 8 2
		65,38	
2 8 18 8 2	38		
Sr			
	87,63	48	2 18 18 8 2
		Cd	
		112,41	
2 8 18 18 8 2	56		
Ba			
	137,36	80	2 18 32 18 8 2
		Hg	
		200,61	
2 8 18 32 18 8 2	88		
Ra			
	226,05		

Од раније проучених група периодног система друга се одликује једнакошћу структуре периферног електронског слоја код атома свих елемената ове групе. Са друге стране, други идући слој, до периферног, који остаје попуњен, код појединих претставника различит је. Ова чињеница оставља свој печат на особинама одговарајућих атома и јона и проузрокује поделу елемената који долазе после магнезијума, на две подгрупе: калцијумову и цинкову.

Присуство само два електрона у периферном слоју свих ових елемената доказује да не постоји никаква приметна тенденција да се још неки електрони привуку. Напротив, овде се релативно лако дају издвојити електрони, при чему постају максимално двовалентни позитивни јони.

Као и у случају В—Si, тако и берилијум показује у извесном погледу велико сродство са другим елементом суседне групе — са алуминијумом.

§ 1. Берилијум и магнезијум. — Берилијум припада броју доста распрострањених елемената: на његов део долази око 0,001% целокупног броја атома земљине коре. Количина магнезијума у овој износи 1,4% и овај елемент је, према томе, један од најраспрострањенијих у природи. Поред тога што се налазе у разним минералима и стенама, магнезијумова једињења се налазе увек у водама океана, а такође и у биљним и животињским организмима.¹⁻²

Осим у облику многобројних силиката, магнезијум се среће на земљиној површини углавном као карбонат: доломит ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) и магнезит (MgCO_3). Први понекад гради читаве планинске гребене, а други се такође среће у врло великим масама. Испод слојева разних наноса заједно с наслагама камене соли каткад се налазе и лако растворљиви минерали магнезијума, од којих је најважнији карналит: $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, који обично служи као полазна сировина за добијање

металног магнезијума. Огромне резерве карналита, налазе се у Соликамском, где овај минерал образује слојеве до 100 метара моћности. Знатно ређе срећу се у природи минерали берилијума од којих је најважнији берил $[\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6]$ или $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$.³

У елементарном стању Ве и Мг добијају се обично електролизом својих истопљених соли. У случају берилијума употребљава се, на пример, смеша BeCl_2 и NaCl , а у случају магнезијума — безводни карналит или магнезијумхлорид.⁴⁻⁵

Берилијум и магнезијум су бели метали, који се на ваздуху доста споро (нарочито Ве) превлаче танком опном оксида и тада губе металан сјај. Најважније константе оба елемента су:

	Специфична тежина	Температура топљења	Температура кључања	Електропроводљивост (Hg = 1)
Ве	1,82	1284°	2970°	5
Мг	1,74	651°	1110°	21

Сивобели берилијум је доста тврд и крт, а сребрнастобео магнезијум знатно мекши и пластичнији. Оба елемента (нарочито Мг) налазе значајну практичну примену, углавном у облику различитих легура са другим металима.⁶⁻

При загревању на ваздуху Ве и Мг сагоревају, градећи оксиде ЕО. Оба елемента лако се једине с халогенима, а при загревању и са сумпором и азотом. Реакција иде с издвајањем велике количине топлоте, при чему магнезијум реагује по правилу енергичније од берилијума.⁸⁻⁹

Вода не дејствује на берилијум, пошто се метал превлачи заштитним оксидним слојем. Магнезијум само врло споро реагује с хладном водом, издвајајући водоник. При загревању реакција се приметно убрзава. У разблаженим киселинама оба елемента лако се растварају издвајајући водоник. У свим својим једињењима оба елемента су искључиво д в о в а л е н т н а.¹⁰

Оксиди берилијума и магнезијума су врло тешко топљиве, беле, прашикасте материје. У киселинама се лако растварају. Берилијумоксид раствара се такође у jakim алкалијама. Са водом се оксид ЕО једини, градећи хидроксид $\text{E}(\text{OH})_2$, при чему се реакција дешава с приметним издвајањем топлоте.

Бели аморфни хидроксиди берилијума и магнезијума врло мало се растварају у води. Растворени део $\text{Mg}(\text{OH})_2$ дисосован је само по базном типу. Напротив, $\text{Be}(\text{OH})_2$ има амфотеран карактер и дисосује по схеми:



Услед слабо киселих особина $\text{Be}(\text{OH})_2$, соли са анјоном BeO_2'' (берилати) у воденом раствору врло су јако хидролизоване. Базне особине $\text{Be}(\text{OH})_2$ изражене су јаке, од киселих, али ипак знатно слабије него код $\text{Mg}(\text{OH})_2$ који је база средње јачине. Сагласно свом хемиском карактеру, $\text{Be}(\text{OH})_2$ се раствара и у jakim алкалијама и у киселинама, а магнезијумхидроксид само у киселинама.¹¹⁻¹

Већина соли берилијума и магнезијума лако се раствара у води. Раствори садрже безбојне јоне $\text{E}\cdot\cdot$. Присуство јона $\text{Mg}\cdot\cdot$ даје течности горак, а јона $\text{Be}\cdot\cdot$ сладак, мало опор укус. Соли Ве приметно су хидролизоване водом већ на обичној температури, а соли Мг и jakim киселина — тек при загревању раствора. Сва једињења берилијума су отровна.¹⁶⁻²⁰

По свом хемиском карактеру оба елемента су, уопште узев, слична један другом. Главне разлике међу њима стоје у непосредној вези са знатним повећањем јонског радиуса, када се од Be^{2+} (0,34 Å) пређе ка Mg^{2+} (0,78 Å).

Допуне

1) Берилијум је пронађен 1797 год., али је у елементарном стању добивен тек 1827 год. Разлика између магнезијум- и калцијумоксида утврђена је 1775 год., а метални магнезијум је издвојен 1808 год.

2) У већини својих примарних минерала магнезијум је тесно везан са силицијумом. На површини земље он лако гради хидратисане силикате, при чему се постојаност групе Si-OH у присуству магнезијума јако повећава. Жива материја садржи магнезијума у количини од неколико стотих делова процента, а у састав хлорофила улази до 2%. Целокупна количина овог елемента у живој материји цени се на 10^{11} *ш*. Још несразмерно више налази се у океану, приближно $6 \cdot 10^{16}$ *ш*. Уношењем магнезијумових једињења у земљу повећава се приметно жетвени принос неких културних биљака (на пример, шећерне репе).

3) Примесама различно обојени, прозирни примерци берилиа употребљавају се као драго камење. Ту долази зелен (од примеса хрома) смарагд, плави аквамарин, и др. Лепо смарагди су врло ретки и најскупљи су од свег драгог камења. Кристали аквамарина достижу понекад гигантске размере: најкрупнији је тежио 100 кг.

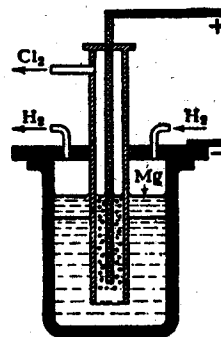
4) Схема једне мале инсталације за добијање металног магнезијума показана је на сл. 265. Растопљене соли помешају се у гвозденом суду, који служи истовремено и као катода. Као анода служи графитни штап, затворен у порозној порцеланској цеви из које одилази хлор који се ствара при електролизи. Да би се спречила оксидација течног магнезијума, који се скупља у горњем делу суда, проводи се преко њега лагана струја водоника. Савремени индустријски електролизери за добијање металног магнезијума имају сложенију конструкцију.

5) Упоредо са обичним електролитичким порцесом, велики значај имају електротермички начини добијања магнезијума. Један од ових заснован је на реверсивности реакције $\text{MgO} + \text{C} + 156 \text{ kcal} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Mg}$, чија је равнотежа на врло високим температурама (изнад 2000°) померена у десно.

Практично, овај процес се изводи загревањем пресоване смеше MgO (добијеног печењем природног магнезита) са самлевеним антрацитом у лучној електричној пећи. Издвојене паре одмах по изласку из пећи разблажују се великом запремином јако охлађеног водоника, захваљујући чему се температура нагло снизи на $150-200^\circ$, те равнотежа не може да се помери улево. Таложени се у виду праха, метални магнезијум (који садржи примесе MgO и C) се затим претапа. На такав начин добијен метал одликује се високом чистоћом (99,97%).

Други електротермички начин добијања магнезијума не искоришћује угљеник као редукционо средство, већ силицијум (обично се употребљава феросилицијум са садржајем најмање 75% Si). Као сировина служи печени доломит, који се помешан са силицијумом загрева под смањеним притиском изнад 1100° . Под овим условима реакција тече према једначини $2(\text{CaO} \cdot \text{MgO}) + \text{Si} + 131 \text{ kcal} = \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 2\text{Mg}$, при чему се као једини испарљиви производ појављују паре магнезијума.

6) Од легура магнезијума најчешће се примењује „магналијум“ и „електрон“. Први је легура Al с 5—30% Mg . „Магналијум“ је тврђи и чврћи од чистог алуминијума, лакше се обрађује и полира. Под техничким именом „електрон“ подразумевају се уопште легуре у којима је магнезијум главни састојак. Овакве легуре садрже обично Al (до 10,5%), Zn (до 4,5%) и Mn (до 1,7%). Понекад у њихов састав улазе Cu , Be , Ti и др. Имајући одличне механичке особине, „електрон“ је по својој специфичној тежини (око 1,8) само нешто тежи од чистог Mg . Како „магналијум“ тако и „електрон“ на ваздуху превуку се заштитном оксидном опном која их чува од даље оксидације. Додатак 0,05% Mg у ливено гвожђе јако повећава ковност овога и отпорност на кидање. Производња магнезијума, која је 1915 год. износила свега неколико стотина тона, достигла је 1941 год. количину од 80 хиљада т. (без СССР), с јасно израженом тенденцијом ка даљем брзом порасту.



Сл. 265 — Схема електролизера за добијање магнезијума

7) Пошто Ве мање од свих осталих на ваздуху постојаних метала задржава рендгенске зраке (на пример 17 пута мање од Al), он је постао незаменљив материјал за израду оних делова рендгенских цеви, кроз које зраци продиру напоље. За ту сврху примењују се плочице од Ве дебљине 1—2 мм. Занимљива особина металног берилијума је изванредно велика брзина простирања звука у њему (реда 12,5 км/сек.). Берилијум као примеса јако повећава тврдоћу, јачину и хемиску постојаност бабра, не смањујући при том његову електропроводљивост. Легура са три процента берилијума показује четири пута већи отпор на кидање него чист бакар. Легура овог са 2% Ве двапут је тврђа од челика који не рђа и врло је постојана како према механичким тако и према хемиским утицајима. При садржају од 0,5 — 1,3% берилијума у баку, легура има лепу златну боју одликује се и звонким звуком при удару. Врло лепе резултате дала је алитиравању (XI, § 2, доп. 5) аналогна обрада површина предмета од лива и челика помоћу берилијума. Додатак од 1% Ве челику за опруге врло много повећава јачину и дуготрајност израде предмета од тога материјала. Тако, опруге од таквог челика не губе своју еластичност чак ни на црвеном усијању. Светска производња берилијума износила 1935 год. око 500 т. Данас је још знатно већа.

8) Ниже су изнете топлоте стварања неких једињења берилијума и магнезијума, срачунате у ккал на грам - еквивалент метала:

	F	Cl	Br	J	O	S	N
Be	120	56	40	20	73	28	22
Mg	132	77	62	43	73	42	19

9) На изванредно јаком развијању светлости при горењу магнезијума заснована је његова примена за израду светлосних ракета и у фотографији („магнезијумова светлост“). У оба случаја магнезијум се обично меша с материјама које лако отпуштају кисеоник. На пример, немачке светлеће ракете примењене у прошлом рату садржавале су 45% Mg, 48% NaNO_3 и 7% органског везивног материјала.

10) У напонском реду магнезијум и берилијум (који се налази између Mg и Zn) стоје доста далеко улево од водоника. Према томе, оба метала морала би приметно разлагати воду. Ипак се на обичној температури (а са Ве ни при загревању) ово скоро и не дешава. То је проузроковано тешком растворљивошћу оксида оба метала (а нарочито Ве), захваљујући чему, оксидни слој, који се ствара на површини метала, чува га од даљег дејства воде.

Концентрирана хладна HNO_3 не делује на берилијум, а врела га раствара. Супротно магнезијуму берилијум се раствара с издвајањем водоника и у растворима јаких база (у разблаженим само при загревању, а у 50%-тној KOH — већ на обичној температури).

11) При веома јаком жарењу ВеО (т.т. 2520° , т.кљ. 3900°) и MgO (т.т. 2800°) сублимишу и таложе се као кристали тешко растворни у киселинама. Различито од велике већине других оксида ВеО добро проводи топлоту.

Берилијумоксид улази понекад у састав зубарског цемента и употребљава се као катализатор при синтезама органских материја (углавном естара). Магнезијумоксид, који се у техници добија печењем природног магнезита, врло је важна сировина за израду разних ватросталних предмета и вештачког грађевинског материјала „ксилолит“, „фибролит“. Чист магнезијум оксид („печена магнезија“) налази примену у медицини.

12) Основа ксилолита је магнезијумов цемент, који се добија мешањем на 800° жареног магнезијумоксида са 30%-тним воденим раствором MgCl_2 (на два тежинска дела MgO најбоље је узети један тежински део анхидрованог MgCl_2). Услед стварања више или мање дугих ланаца — Mg — O — Mg — са хидроксилним групама или атомима хлора на крајевима, смеша кроз неколико часова прелази у белу врло тврду масу која се да лако глатчати.

При изради ксилолита првобитној смеси додају се струготине и сл. Осим ксилолита који се углавном употребљава за покривање подова, на бази магнезијумовог цемента израђује се често и воденично камење, тоцила итд. Фибролит су плоче добијене пресовањем дрвених струготина натопљеним магнезијумовим цементом. Тај материјал је лак, не проводи топлоту ни звук и није запаљив.

13) Водени раствор, засићен на обичној температури, садржи у литру само око 0,3 гр $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и приближно 100 пута мање Ве(OH)₂. Вредности других константи дисоцијације по базном типу износе $3 \cdot 10^{-8}$, одн. $5 \cdot 10^{-11}$. Таложење берилијумхидроксида у процесу неутрализације киселог раствора, дешава се на око pH = 5,7, а магнезијумхидроксида на pH = 10,5.

14) Осим у киселинама, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ се раствара и у растворима амонијумових соли (што је важно за аналитичку хемију). Растварање, на пример, у NH_4Cl бива по схеми: $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{MgCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{OH}$ и проузроковано је стварањем релативно мало

дисосованог (нарочито у вишку NH_4Cl) амонијумхидроксида. Захваљујући томе што је ова реакција могућа, метални магнезијум реагује с растворима амонијумових соли знатно енергичније него са чистом водом. Слично $\text{Mg}(\text{OH})_2$ понашају се и многи други хидроксида метала, ако су мало, али ипак приметно растворљиви у води [на пример, $\text{Mn}(\text{OH})_2$]. Напротив, у води практично нерастворљиви хидроксида [на пример, $\text{Al}(\text{OH})_3$] нерастворљиви су и у амонијумовим солима.

15) За технологију берилијума је важна чињеница што се његов хидроксид, супротно $\text{Al}(\text{OH})_3$, добро раствара у $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (или засићеном раствору NaHCO_3). То се понекад искоришћује за издвајање Ве од Аl при преради берила. Најпре се овај топи са K_2CO_3 и добијена смеша обрађује загревањем са разблаженом H_2SO_4 , да би се издвојила силицијумова киселина. Велики део алуминијума се издваја у облику калијумове стипсе, док се остатак (а такође и примеса Fe) таложу раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Из филтрата, закисељеног са HCl , кувањем се удаљује CO_2 , а затим амонијаком таложу $\text{Be}(\text{OH})_2$. Ради дефинитивног пречишћавања, $\text{Be}(\text{OH})_2$ се поново раствара у амонијумкарбонату или се врши прекристалисавање и дестилација базног ацетата берилијума.

16) Вредност константе дисоцијације H_2BeO_2 (на $2\text{H}^+ + \text{BeO}_2^{2-}$) износи приближно $K = 2 \cdot 10^{-30}$. Услед врло јаке хидролизе берилата, издвајање је могуће само из алкохолних раствора. На тај начин добијени су безбојни K_2BeO_2 и Na_2BeO_2 . У воденом раствору у отсуству вишка алкалија, обе соли практично су потпуно хидролизоване.

17) Дејством Na_2O_2 на јако охлађен концентровани раствор MgCl_2 издваја се као талог хидрата пероксида магнезијума. Приликом анхидровања пероксид се разлаже. Неки производи који садрже $\text{MgO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ налазе примену за белење тканина и у медицини.

18) Халогениди Ве и Mg безбојни су, расплињују се на ваздуху и лако се растварају у води. Изузетак чини MgF_2 (т. т. 1250° , т. кљ. 2260°), чија је растворљивост врло мала ($7-8 \text{ мг/л}$). Већина њих издваја се из раствора у облику кристалохидрата: $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ итд. При загревању ових једињења издваја се један део халогеноводоничне киселине, а заостају у води тешко растворљиве базне соли. У анхидрованом стању халогениди Ве и Mg доста се тешко топе (тачке топљења: $\text{BeF}_2 - 543^\circ$, $\text{BeCl}_2 - 405^\circ$, $\text{BeBr}_2 - 488^\circ$, $\text{BeI}_2 - 480^\circ$, $\text{MgCl}_2 - 718^\circ$, $\text{MgBr}_2 - 711^\circ$). Халогениди берилијума одликују се високим напонима паре (т. кљ.: $\text{BeF}_2 - \text{око } 800^\circ$, $\text{BeCl}_2 - 500^\circ$, $\text{BeBr}_2 - 487^\circ$, $\text{BeI}_2 - 480^\circ$). На не сувише високим температурама паре халогенида берилијума састоје се углавном из удвојених молекула — Be_2X_4 .

Адиционе реакције карактеристичне су углавном за флуориде који лако (нарочито у случају Ве) граде комплексе типа $\text{M}[\text{EX}_3]$ и $\text{M}_2[\text{EX}_4]$, где је М једновалентан метал. Као пример може да нам послужи Na_2BeF_4 (т. т. 575°), познат у две кристалне модификације, чија је растворљивост већ сама по себи веома мала, а још мања у присуству вишка NaF . Магнезијумхлорид даје једињење типа $\text{M}[\text{MgCl}_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, коме припада и природни карналит и аналогна амонијумова со. Загревањем ових може се добити анхидрован MgCl_2 (без стварања базне соли). Анхидровани BeCl_2 лако се раствара у алкохолу и етру (при чему се из последњег раствора издваја со са два молекула кристалног етра). Берилијумјодид даје адиционо једињење са амонијаком (саства $\text{BeI}_2 \cdot 3\text{NH}_3$) и многим органским једињењима.

Од халогенида Ве и Mg практичну примену налази углавном MgCl_2 , који се добија у великим количинама у виду отпадака при преради карналита на KCl . На 176° карналит се топи у својој кристалној води и истовремено се разлаже, при чему KCl скоро потпуно остаје као талог, а $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (т. т. 106°) остаје као течност. Магнезијумхлорид се употребљава за добијање металног Mg, за израду магнезијумовог цемента, у медицини итд. Примену у медицини има такође MgI_2 . Из раствора ове соли у метилалкохолу може да се издвоји кристалоалкохолат саства $\text{MgI}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$.

19) Н и т р а т и берилијума и магнезијума лако се растварају не само у води него и у алкохолу. Кристалишту с водом, обично у облику $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При загревању оба нитрата се лако анхидрују (делимично разлажући се) и затим прелазе у одговарајуће оксиде.

20) С у л ф а т и берилијума и магнезијума лако се растварају у води и мање су хидролизоване од хлорида и нитрата. Под обичним условима издвајају се као кристалохидрати саства $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. У природи MgSO_4 среће се у виду минерала горке соли ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) и кизерита ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Кизерит се чак и при загревању раствара врло споро (изгледа — тек пошто пређе у кристалохидрат богатији водом). Природни кизерит може да послужи као подесан материјал за добијање MgO и SO_2 , јер се при загревању са угљем распада по схеми: $\text{MgSO}_4 + \text{C} + 61 \text{ ккал} = \text{CO} + \text{SO}_2 + \text{MgO}$. Горка со употребљава се у текстилној индустрији и индустрији хартије, а и у медицини као пургатив.

Са сулфатима неких једновалентних метала BeSO_4 и MgSO_4 граде двојне соли, углавном типа $\text{M}_2[\text{E}(\text{SO}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Од ових нарочито су интересантни тзв. шенити, састава $\text{M}_2[\text{Mg}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где је М — једновалентни катјон. Шенит $\text{K}_2[\text{Mg}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ употребљава се каткад као калијумово минерално ђубриво.

21) У води скоро нерастворни неутрални карбонати (ECO_2) берилијума и магнезијума могу се добити само при истовременом великом вишку CO_2 у раствору. У противном случају таложе се такође скоро нерастворљиве базне соли [на пример, $(\text{EОН})_2\text{CO}_3$]. Ове се стварају кадгод се на соли Ве или Mg дејствује растворима алкалних карбоната. Загревањем с коцентрованим раствором KHCO_3 , оне се могу превести у нормалне карбонате. Базна со магнезијума, приближног састава $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, под именом *magnesia alba* налази примену у разним гранама индустрије, а и у медицини.

Неутрални карбонати Ве и Mg релативно лако издвајају угљендиоксид и прелазе у одговарајуће оксиде. Са BeCO_3 ово распадање постаје приметним одмах изнад 100° , са MgCO_3 — око 500° . На овоме је засновано искоришћавање природног магнезита за добијање CO_2 и MgO. На овај начин добијен угљендиоксид веома је чист и служи за производњу вештачких минералних вода. Печени магнезит (тј. углавном MgO) служи за израду ватросталних опека и сл.

22) Карбонати Ве растварају се у вишку карбоната алкалних метала и — нарочито лако — у јаком раствору $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Растварање је проузроковано стварањем двојних соли типа $\text{M}_2[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]$. Аналогне, али тешко растворљиве соли, даје такође магнезијумкарбонат када се на њ дејствује jakim растворима алкалних карбоната (или бикарбоната). Познати су, на пример, $\text{K}_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{KH}[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ итд. Солима овог типа припада и природни доломит — $\text{Ca}[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2]$. Вероватно услед стварања сличног, али лако растворљивог амонијумовог једињења, не јавља се талог када се на соли магнезијума дејствује jakim раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Напротив, разблажени раствори овог реактива, у отсуству других амонијумових соли, делимично таложе базне карбонате магнезијума (већим делом тек при загревању или после дужег стајања). Ако се CO_2 пропусти кроз течност која садржи суспендован MgCO_3 , настаје растварање талога проузроковано стварањем киселих карбоната по схеми: $\text{MgCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Можда би било правилније ово протумачити као комплексну киселину типа $\text{H}_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2]$, која би одговарала поменим двојним солима.

23) Велику практичну примену за сушење многих течности и гасова има анхидровани магнезијум перхлорат („анхидрон“). По интензивности моћи сушења $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ приближује се анхидриду фосфорне киселине (IX, § 5, доп. 24), имајући над овим то важно преимућство што се дужим загревањем на 220° со, која је под вакуумом апсорбовала воду и расплинула се, може поново анхидровати и поново употребити.

24) Од тешко растворљивих соли магнезијума практично је важан његов фосфат и арсенат. Нарочито су тешко растворљиве у води (али лако у минералним киселинама) двојне соли магнезијума и амонијума типа MgNH_4EO_4 (где је E = P или As). Стварање кристалног талога једног или другог служи у аналитичкој хемији за доказивање јона Mg^{++} , с једне стране, и фосфорне и арсенове киселине — са друге. Реакција иде према једначини, на пример, $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 = \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \downarrow + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.

25) Од осталих соли ових елемената нарочито је занимљив базни ацетат берилијума $[\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$, који се добија дејством концентроване CH_3COOH на $\text{Be}(\text{OH})_2$. Ова со, која кристалише у правилним октаедрима (т.т. 284° , т.кљ. 331°), раствара се у органским растварачима и сублимише без разлагања. Таква без разлагања испарљива, једињења берилијума позната су са још неким другим органским материјама.

26) Сулфиди берилијума и магнезијума (ES) могу се, добити само сувим путем, пошто их вода разлаже издвајајући H_2S . Подесан начин добијања чистог MgS је спровођење струје азота помешаног с парам CS_2 преко магнезијумоксида загрејаног на 800° .

27) Хидриди берилијума и магнезијума, опште формуле $(\text{EH}_2)_x$ добијени су помоћу LiAlH_4 (XI, § 2, доп. 35). Особине ових једињења још нису описане.

28) Нитриди Ве и Mg могу се добити непосредним сједињавањем елемената са азотом. У случају Ве реакција тече само на 900° док у случају Mg — почиње већ на 560° . Берилијумнитрид (Be_2N_2) је безбојна, веома тврда материја која се топи тек на око 2200° (под притиском). Хладна вода га скоро не разлаже. Магнезијумнитрид (Mg_2N_2) увек се ствара напореда са оксидом при сагоревању метала, нарочито ако се ово врши с ограниченим приступом ваздуха. То је зеленкастосив прах који се с водом лако разлаже на $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и NH_3 , с великим ослобађањем топлоте. У случају магнезијума познат је и црвеномрки мешани нитрид LiMgN и фосфид Mg_3P_2 .

29) Берилијумкарбид, састава Be_2C , ствара се при жарењу ВеО са угљем у електричној пећи. Вода га разлаже и при томе се издваја метан. Од карбида магнезијума — MgC_2 и Mg_2C_3 — први се лако добија загревањем магнезијума у праху до 500° у струји

стања, други — до 600° у струји пентана. Вода разлаже MgC_2 и при томе се издваја ацетилен, а разлагањем Mg_2C_2 углавном се добија алилен ($CH_2 = C \equiv CH$). Изнад 500° MgC_2 се распада на угљеник и Mg_2C_2 , који се изнад 800° разлаже на елементе. Од с и л и ц и д а магнезијума познати су Mg_2Si и $MgSi_2$. Берилијум се лако легира са силицијумом, али не гради одређена једињења.

§ 2. Кристали. — При прелазу материја из течног (или раствореног) стања у чврсто могу постојати два случаја: неке материје се издвајају у више или мање крупне посебне честице одређеног облика, друге — у виду хомогене масе, по спољњем изгледу и особинама једнаке у свима правцима. Чврсте материје првог типа (на пример, со, шећер) зову се *кристалним*, другог (туткало, каучук) — *аморфним*.

Кристални или аморфни карактер материје зависи пре свега од њених сопствених особина, а затим и од услова под којима се дешава прелаз у чврсто стање. Мењајући целисходно ове услове успело је да се добију у кристалном облику и типично аморфне материје, као што су каучук, туткало и др. Ближа испитивања показала су да се и многе друге аморфне материје у суштини састоје из кристала, али толико малих да се не могу видети ни микроскопом.

Према томе, основна структура материје у чврстом стању је *кристал*. На његове димензије у врло јаком степену утичу услови кристализације, која се обично изводи из раствора. Ако се жели да се добију мали кристали, онда се раствор, засићен на високој температури мора брзо хладити. Обратно, ако се жели да се створе крупни кристали, онда се остави да раствор стоји на обичној температури да би кристалисање ишло споро, услед поступног испаравања растварача.

При брзом хлађењу засићеног раствора, кристализација почиње (нарочито при мешању) одједном на многим местима; ствара се, како се то каже, много центара кристализације, тј. најситније кристалне клице. Код спорог хлађења број таквих првобитно насталих центара кристализације није велики; даље издвајање чврсте материје из раствора дешава се углавном управо на њима и отуда се ствара много мањи број кристала, али зато много крупнијих. При пречишћавању соли прекристалисањем обично се гледа да се добију мали кристали, јер крупни често у себи задржавају матични раствор, што утиче на њихову чистоћу. Обратно, ради проучавања кристалних облика жеља је да се добију што крупнији.¹⁻³

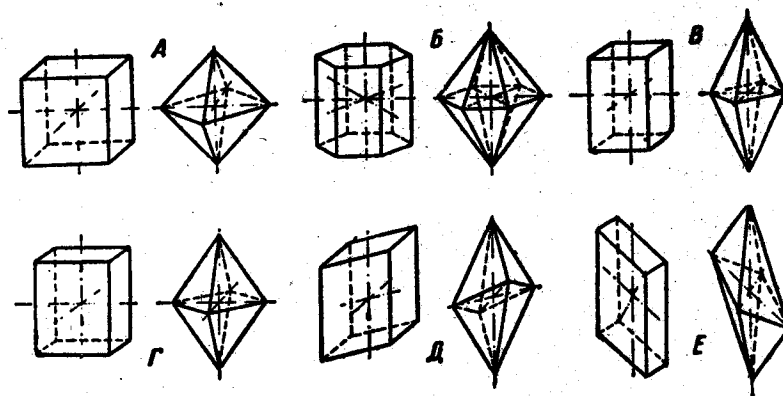
Најкарактеристичнија особина кристала је њихова векторјалност, тј. неједнакост особина (чврстине, проводљивости топлоте, брзине растварања и др.) у разним правцима. То, а нарочито различита брзина раста појединих делова, узрок је разноврсности кристалних облика, од којих су неки најпростији показани на слици 266.

Спољни облик кристала може се окарактерисати његовом већом или мањом *симетријом*. Ова зависи од присуства или отсуства одређених елемената симетрије у које долазе центри, равни и осе.

Под центром симетрије подразумева се тачка која дели на пола сваку ону дуж, која везује спољне површине кристала и пролази кроз њу ма у којем правцу. Као што се на сл. 267 види, центар симетрије (С) постоји, на пример, код коцке.

Ако постоји равна симетрије (π или P), онда се један део кристала односи према другом као предмет и његов лик у огледалу. Ако са тога гледишта посматрамо коцку (сл. 267), онда видимо да се код ње могу поставити три равни симетрије (π) кроз средине ивице и шест таквих равни (P) кроз углове.

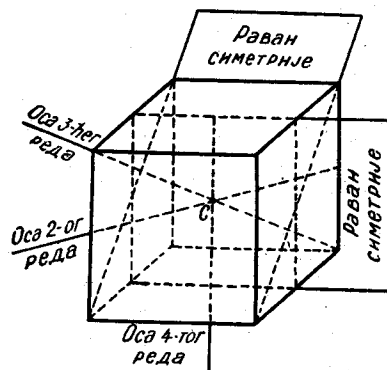
Ако се кроз кристал може спровести оса симетрије (λ или L), то онда значи да се обртањем око исте може постићи потпуна подударност новог положаја са пређашњим. Ред осе одређује се углом који је неопходан да се пређе да би обртањем дошло до подударања, а бројно се изражава у деловима од 360° тога угла.



Слика 266 — Призматични и пирамидални облици кристала

Очигледно је да се при пуном обртању за 360° свака фигура мора подударати сама са собом, те тако оса првог реда није уопште карактеристична. За кристале је карактеристично постојање осе симетрије 2, 3, 4 и 6 реда.

Например, коцка (сл. 267) има три осе четвртог реда (које пролазе кроз средине страна), 4 — трећег (кроз супротна темена) и 6 — другог (кроз средине ивица).



Сл. 267 — Елементи симетрије коцке

Сумарно, симетрија коцке окарактерисана је у кристалографији (науци о кристалима) овим ознакама: $3\lambda^4 4\lambda^3 6L^2 C 3\lambda 6P$. Као што се види коцка има врло велики број елемената симетрије. Идеално симетрична фигура је лопта.⁴⁻⁸

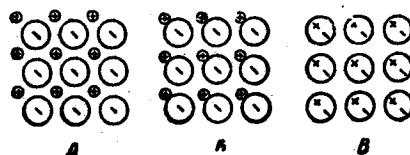
Раније је већ показано (III § 7) да је испитивање унутрашње структуре кристала постало могућим тек после 1912 г. Данас је унутрашња структура кристала објашњења већ за многе материје.⁹⁻¹⁶

Природа честица које сачињавају чворове просторне решетке кристала (в. сл. 58) може бити утврђена полазећи од главних типова валентне везе. Тако, код једињења саграђеног по јонском типу, кристална решетка ће се састојати из појединих правилно распоређених јона (А, сл. 268). Најкарактеристичније је за овакве решетке то, што сваки јон стоји у једнаким односима према свим осталим јонима, супротног знака, који га непосредно окружују. На тај начин индивидуалност појединих молекула потпуно се губи и цео кристал постаје један циновски молекул (III, § 7).

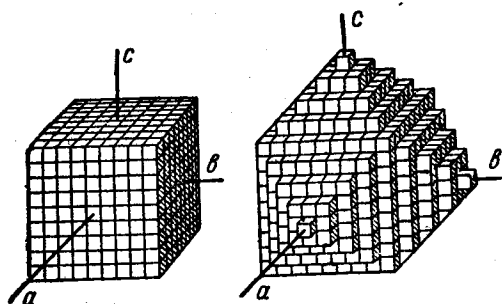
Напротив, код једињења ковалентног типа решетка се састоји из појединих молекула (в. сл. 268). Схему Б на сл. 268 можемо сматрати као прелазни случај; мада је стварање јона овде већ започето, ипак су они још тесно везани у посебне парове. Захваљујући томе таква решетка се по свом општем карактеру приближује молекулској.¹⁷

Најмања могућа запремина просторне решетке кристала, која још у потпуности показује све особености његове структуре зове се *елементарна ћелија*. Цео кристал може се конструисати простим ређањем таквих елементарних ћелија једне поред друге у три димензије, као што је то схематски приказано на сл. 269. Према томе, за објашњење унутрашње структуре једног кристала довољно је знати облик елементарне ћелије, њене димензије и распоред честица које сачињавају кристал.

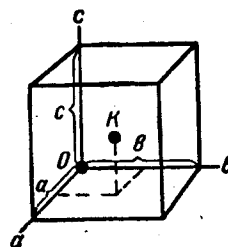
Разгледајмо као пример елементарну ћелију показану на сл. 270. Координатне осе a , b , c , код ње су постављене под правим угловима једна на другу, α (т.ј. $\angle aOc$) = β (т.ј. $\angle bOc$) = γ (т.ј. $\angle aOb$) = 90° . Отсечци на осама такође су једнаки, т.ј. $a = b = c$. Тим односима ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ и $a = b = c$) потпуно је одређен облик дотичне елементарне ћелије: то је коцка. Њене димензије су потпуно одређене дужином једне ивице, означене у овом случају обично са a_w .



Сл. 268 — Схематски јонских и молекулских решетака



Сл. 269 — Схематски приказ изградње кристала из елементарних ћелија



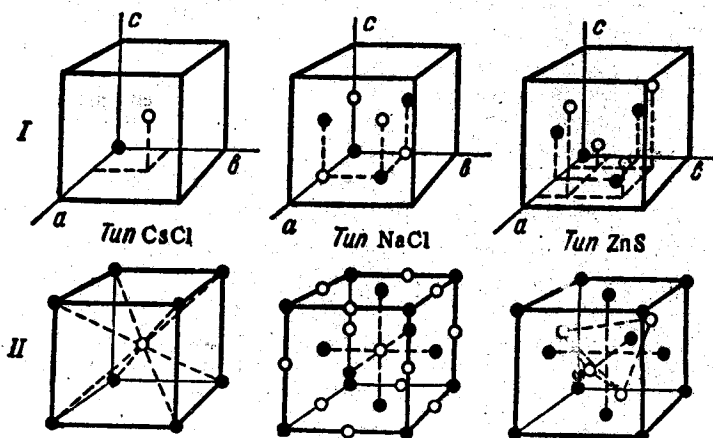
Сл. 270 — Пример елементарне ћелије

Распоред честица дат је трима координатама (a , b , c) њихових центара, при чему се као почетак координата узима угао ћелије, поседнут једном од честица. Бројне вредности координата изражавају се у деловима одговарајуће ивице елементарне ћелије. Тако, координате честица O и K сл. 270, биће (000) и $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$. Најкраће растојање између центара обе честице (d) може се израчунати по правилима геометрије. У даном случају оно је једнако половини дијагонале коцке, тј. $d = 0,5 a_w \sqrt{3} = 0,866 a_w$.

Распоред појединих честица кристала зависи у првом реду од хемиског састава кристалне материје. При том у случају *јонског* једињења најважнију улогу игра његов *ион* (AB , AB_2 , A_2B_3 итд.).

За најпростија *бинарна* (тј. која се састоје само из две материје) јонска једињења најчешће долазе у обзир структуре показане на сл. 271.

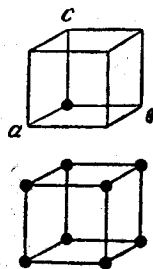
Први ред слике (I) показује низ елементарних, кубних ћелија, у којима црни и бели кружићи одговарају јонима супротног знака. Структура елементарне ћелије CsCl већ је раније размотрена (сл. 270). Спајањем низа таквих ћелија једне са другом (по плjosнимa коцке), може се конструисати цео кристал CsCl. Ако се из њега издвоји запремина само једне елементарне ћелије, то је она испуњења јонима као што показује доњи ред (II) слике 271. Овако и с п у њ е не ћелије заједно са својим основним карактеристикама (угловима, дужинама ивица и координатама структурних елемената), наводе се обично у литератури.



Сл. 271 — Најпростије структуре бинарних једињења

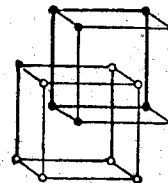
Кристал типа CsCl (друкчије — типа центрисане коцке) изгледа да се састоји из две просте кубне решетке (сл. 272) испуњене у једном случају јонима Cs^+ , у другом — јонима Cl^- и стављене затим једна у другу онако као што је то показано на слици 273. Из ове се види да је сваки

јон Cs^+ окружен са осам јона Cl^- на подједнаким растојањима и, обратно, сваки јон Cl^- са осам јона Cs^+ . На тај начин координациони број решетке типа центрисане коцке једнак је о с а м. У случају самог цезијумхлорида $a_w = 4,11 \text{ \AA}$ и $d = 3,56 \text{ \AA}$.



Сл. 272 — Проста кубна решетка

Решетка једињења AB, с којом се најчешће срећемо, јесте решетка типа NaCl (сл. 271), чија елементарна ћелија садржи осам јона — четири позитивна и четири негативна. Сваки од тих јонова на најближем растојању ($b = 0,5 a_w$) окружен је са шест супротно наелектри-



Сл. 273 — Схема структуре CsCl

саних јона (што се лепо види за централни јон постављен на доњем делу сл. 271 у центру коцке). Координациони број решетке овог типа је, према томе, ш е с т. За саму кухињску со $a_w = 5,62 \text{ \AA}$ и $d = 2,81 \text{ \AA}$.

Решетка сфалерита (ZnS) је пример треће карактеристичне структуре за ред једињења AB. У њеној елементарној ћелији (сл. 271) налази се такође осам јона, али другачије распоређених него у случају NaCl. Координациони број решетке овог типа једнак је ч е т и р и. Растојање између центара су-

протно наелектрисаних јона $d = 0,433 a_n$. У случају ZnS имамо: $a_n = 5,39 \text{ \AA}$ и $d = 2,33 \text{ \AA}$.¹⁸⁻²⁰

Знајући растојање језгара (d) у кристалним решеткама, ми смо да поставимо и питање о одређивању апсолутних димензија атома и јона. Претпостављајући да су лоптастог облика, можемо узети да је d једнако збиру радијуса двеју суседних честица (тачније њихових сфера дејства). Очигледно је да ако су они оба једнаки, радијус сваке честице биће једнак половини d . Ако елемент има кристалну структуру типа гигантског молекула (III § 7), онда нам је непосредно дат и радијус његовог атома.²¹

У случају јонских решетака ствар се компликује утолико што се d не сме делити просто напола. Имајући величину d решетке низа соли, морамо ради изналагање јонских радијуса претходно одредити какав управо део од d припада катјону, а какав анјону. Кад се не зна радијус ниједног јона, немогуће је извести ово одређивање. Напротив, ако знамо макар један радијус, онда имамо основу за изналагање свих осталих. Најпоузданији резултати добијени су били за јоне F^- (1,33 \AA) и O^{2-} (1,32 \AA) помоћу оптичких метода. После овог, изналагање радијуса других јона већ није претстављало тешкоћу. На пример, ако знамо d решетке NaF (2,31 \AA), простим рачуном налазимо да је радијус јона Na^+ једнак $2,31 - 1,33 = 0,98 \text{ \AA}$. Полазећи од познатих радијуса катјона, лако је тачно израчунати радијусе анјона.

Преглед на овај начин нађених радијуса најобичнијих елементарних јона изнет је у приложеној табlici (бројеви у заградама одговарају величинама израчунатим полутеориским путем). Релативне димензије појединих елементарних јона виде се из сл. 274 чија размера одговара увеличању од 30 милиона пута.²²⁻²⁵

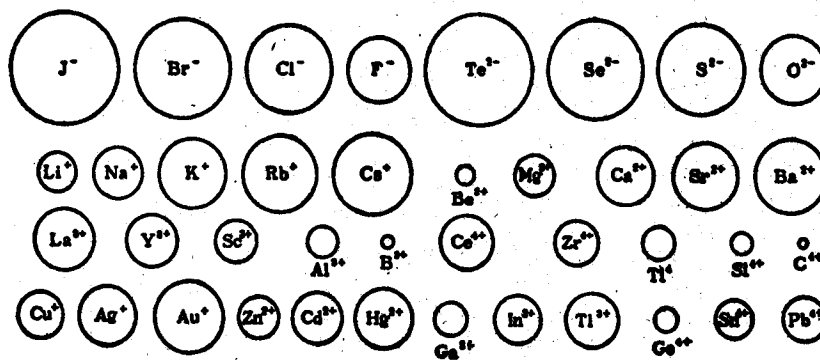
Електронска структура јона	Набој јона									
	2-	1-	0	1+	2+	3+	4+	5+	6+	7+
2		H 1,54	He 1,22	Li 0,78	Be 0,34	B (0,20)	C (0,15)	N (0,11)	O (0,09)	F (0,07)
2,8	O 1,32	F 1,33	Ne 1,60	Na 0,98	Mg 0,78	Al 0,57	Si 0,39	P (0,34)	S (0,29)	Cl (0,26)
2, 8, 8	S 1,74	Cl 1,81	Ar 1,91	K 1,33	Ca 1,06	Sc 0,83	Ti 0,64	V (0,59)	Cr (0,52)	Mn (0,46)
2, 8, 18				Cu (0,96)	Zn 0,83	Ga 0,62	Ge 0,44	As (0,47)	Se (0,42)	Br (0,39)
2, 8, 18, 8	Se 1,91	Br 1,96	Kr 2,01	Rb 1,49	Sr 1,27	Y 1,06	Zr 0,87	Nb 0,69	Mo (0,62)	Tc (0,56)
2, 8, 18, 18				Ag 1,13	Cd 1,03	In 0,92	Sn 0,74	Sb (0,62)	Te (0,56)	I (0,50)
2, 8, 18, 18, 8	Te 2,11	J 2,20	Xe 2,20	Cs 1,65	Ba 1,43	La 1,22	Ce 1,02			
2, 8, 18, 32, 18				Au (1,37)	Hg 1,12	Tl 1,05	Pb 0,84	Bi (0,74)		

Зависност јонских радијуса од структуре спољних електронских љуски јасно се испољава при посматрању катјона. Ови се могу поделити у три велике групе:

I. Катјони који по својој електронској структури одговарају инертним гасовима (2, 10, 18, 36, 54 и 86 електрона).

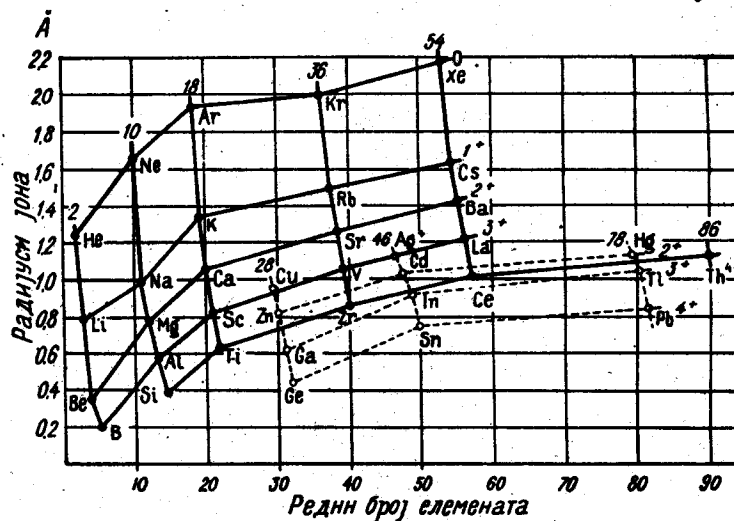
II. Катјони који су споља ограничени попуњеним слојем од 18 електрона (28, 46, и 78 електрона) и

III. Катјони с непопуњеним спољним електронским слојем



Сл. 274 — Релативне димензије јона

Радијуси позитивних јона типа инертних гасова, на схеми сл. 275, одговарају чворовима мреже нацртане, пуним линијама. Као што се из цртежа види, њихова се димензије доста правилно смањују, уколико се валентност



Сл. 275 — Радијуси елементарних позитивних јона

елемената повећава, а повећавају уколико расте њихов редни број. Општи ток промене радијуса приближно је онакав као и код атома инертних гасова.

Јони друге групе (мрежа од тачкастих линија) при истој валентности имају знатно мање димензије од јона типа инертних гасова,

који су им блиски по редном броју. Ово вреди уопште и за јоне с не пот-
п у н и м спољним слојем, који нису показани на слици 275.²⁶⁻²⁷

Структура кристала јонског једињења, тј. образовање решетке једног или другог типа, зависи углавном од три фактора: 1) од релативног броја структурних јединица, 2) од односа између њихових димензија и 3), од њиховог узајамног утицаја једног на други. Смисао првог фактора јасан је по томе што на пример, решетка соли типа MX_2 не може бити саграђена потпуно истоветно решетки соли типа MX , јер се у првој мора разместити два пута већи број анјона него у другој. Суштина и карактер дејства трећег фактора биће размотрени у идућим одељцима ове књиге; овде се, међутим, можемо задржати на утицају релативних димензија честица.²³⁻²⁹

Ако посматрамо низ аналогних једињења типа, на пример, MX , код којих се при непромењеном X хемиска природа M постепено мења, или обратно, онда у сваком таквом низу у извесној етапи може да настане промена структуре кристалне решетке. Ова појава (морфотропија) стоји у тесној вези с релативним димензијама M и X , при чему промена структуре решетака настаје онда када однос *радијус* M : *радијус* X достигне извесну одређену величину. Као пример могу да послуже два овде изложена низа једињења са постепеним променама односа *R* катиона: *R* анјона.

Материја	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
R_K/R_A	0,26	0,59	0,80	0,96	1,08	0,43	0,54	0,73	0,82	0,91
Тип решетке	ZnS			NaCl			NaCl			CsCl

Као нарочити случај морфотропије може се сматрати промена кристалне структуре једне исте материје при промени спољних услова. Ова појава се зове *полиморфизам*. Она је карактеристична за врло многе материје. Као пример може да нам послужи прелаз структуре халогенида амонијума од типа CsCl ка типу NaCl при загревању:

Co	NH_4Cl	NH_4Br	NH_4I
R_K/R_A	0,79	0,73	0,65
Тачка прелаза	184°	138°	-18°

Ови бројеви показују да смањење координационог броја кристалне структуре ($8 \rightarrow 6$) бива утолико лакше, уколико је мањи однос R_K/R_A код ових соли.³⁰⁻³¹

Ако су радијуси било која два јона једнаког набоја врло блиски један другом, ти јони могу каткад истовремено суделовати у стварању решетке једног истог кристала. На пример, из смеше раствора KCl и KBr издвајају се *мешовити кристали*, од којих сваки садржи у свом саставу и Cl^- ($r = 1,81 \text{ \AA}$) и Br^- ($r = 1,96 \text{ \AA}$), при чему количина једног или другог јона зависи само од њиховог процентног садржаја у раствору. Захваљујући стварању мешовитих кристала $\text{K}(\text{Cl}, \text{Br})$, могуће је добити кристалну со састава $\text{Cl}_x\text{Br}_y\text{K}_{x+y}$ ма са каквим вредностима за x и y , тј., могуће је остварити практично непрекидан прелаз материје састава KCl ($y = 0$) у материју састава KBr ($x = 0$). За такве случајеве оправдано је било, према томе, мишљење Бертолеа (I, § 2) о непрекидној промени састава хемиских једињења.³²

Материје истог типа молекулске структуре (KCl и KBr , KMnO_4 и BaSO_4 итд.), које граде међу собом мешовите кристале, зову се *изоморфним*. Захваљујући врло блиском сродству решетака, кристал једне од изоморфних материја изазива кристализацију пресићеног раствора друге. У засићеном, пак,

раствору продужује да расте, покривајући се слојем друге материје. Леп пример групе изоморфних соли јесу стипсе различитог састава (XI, § 2). Многобројни случајеви изоморфизма познати су и код материја других класа.³³⁻⁴²

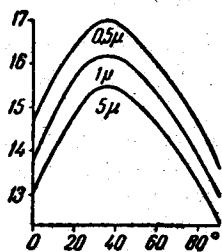
Допуне

1) Ако се при каквој било хемиској реакцији ствара у даној средини тешко растворљива материја, онда најпре настаје груписање неколико његових молекула у мале примарне агрегате. У појединим случајевима, када се издвајање чврсте фазе врло брзо врши, агрегати се могу, изгледа, састојати из честица слењених без икаква реда. Међутим, овакво аморфно стање је неpostoјано и брже или спорије прелази у кристално. Као добар пример може да нам послужи „стаклени лед“, који се ствара при наглом хлађењу водене паре испод -110° . Како сам назив каже, овај лед је сличан стаклу, тј. нема одређену кристалну структуру. Међутим, већ при загревању до -80° брзо долази до кристализације и прелаза у обичан лед.

По правилу, већ први агрегати честица које се излучују из раствора саграђени су правилно и чине сасвим мајушне кристалне клице. Даље иду истовремено два процеса: А) рашићење већ створених центара кристализације на рачун свежих молекулских слојева, који се на њима постепено таложе и Б) стварање нових примарних агрегата. Зависно од природе материје која се издваја из средине, а такође и од спољних услова, оба процеса могу тећи разним брзинама. Ако је ова знатно већа код процеса А, онда ћемо имати стварање релативно малобројних, али зато сразмерно крупних честица, које ће се таложити на дно суда у јаче или слабије збијеном слоју („кристаласта“ талози). Ако је, напротив, брзина процеса Б знатно већа, број честица биће врло велики, а њихове димензије мале. И тада се наталоже трошне грудвице или пахуљице, које се састоје из великог броја мајушних примарних агрегата слењених један с другим без икаква реда („аморфни“ талози). Најзад, ако су обе брзине приближно једнаке, могу се истовремено стварати честице најразличитијих димензија.

Уопште говорећи, масовно стварање кристалних клица постићићемо брзим мешањем раствора материја нахладно. Напротив, споро мешање врелих раствора повољно утиче на рашићење кристала. Што се тиче концентрације раствора, ту је већ зависност сложенција: највеће димензије издвојених честица одговарају неким средњим концентрацијама, при чему и смањивање и појачавање ове води повећању дисперсности талога.

2) Ако се у једином истом суду у раствору истовремено налазе и ситни и крупни кристали било које материје, онда се постепени ситни кристали растварају, а крупни расту. То је проузроковано нешто већом растворљивошћу првих, као што се то види, например, из података на сл. 276 (у милимолима на литар). У вези с тим, раствори засићени у односу на крупне кристале, још су незасићени у односу на ситне. Ови се растварају, концентрација раствора се повећава и један део растворене материје таложи се на површини крупних кристала. Теориски се то продужује све дотле док у раствору не остане један велики кристал. У пракси се ово стање обично не може постићи, јер би за то требало врло много времена.

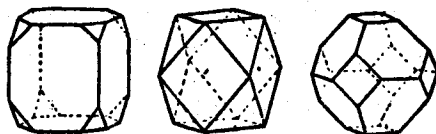


Сл. 276 — Растворљивост CaSO_4 при различитим величинама кристала.

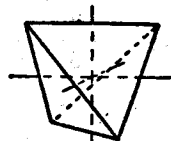
3) У хладним растворима процес рашићења једних кристала на рачун других иде споро, у врелим, међутим, знатно брже. Пошто врло ситно кристаласти талози или пролазе кроз поре цецила или их брзо запуше, те се, према томе, споро цеде, — то се каткад у техници димензије кристала морају повећати, а тако исто и у квантитативној анализи, где губитак и малих количина материја може да поквари анализу. У већини случајева, ради увеличавања кристала, довољно је оставити их да стоје у раствору неколико часова. Каткад, у случајевима врло мале растворљивости материје, погодно је неко време држати раствор у кључању, јер при загревању (услед повећања растворљивости и убрзања дифузије) рашићење једних кристала на рачун других иде знатно брже.

4) Сви најразличитији кристални облици разних материја могу се свести на 32 класе и уврстити у шест кристалних система. Ако се у унутрашњости кристала распореди координатне осе, то његове пљосни секу на њима отсечке одређене дужине. Припадност кристала једном или другом систему одређује се релативним распоредом координатних оса и односима дужина отсечака на њима. Примери најпростијих призматичних и пирамидалних (тачније бипирамидалних) облика разних система дати су на сл. 266).

а) *Регуларна* (кубна, тесерална) система. Све три осе (тачније — отсечци) стоје једна на другој управно и једнаке су по величини. Најпростији облици регуларне системе су коцка и октаедар (сл. 266, А). Често се срећу њихове разне комбинације једног облика с другим (сл. 277). Важан облик регуларног система је тетраедар (сл. 278). Од целокупног броја проучених кристала на део регуларне системе долази око 8%. У облицима ове системе кристалишу многи метали, дијамант, NaCl, KCl, ZnS, Pb(NO₃)₂ итд.



Сл. 277 — Комбинација коцке и октаедра



Сл. 278 — Тетраедар

б) *Хексагонална* система различито од других окарактерисана је са четири осе, од којих је једна главна и управна у односу на остале три, које између себе граде једнаке углове (60°). Ове три осе имају једнаке дужине, а главна може бити дужа или краћа. Од кристалних облика главни су хексагонална призма и бипирамида (в. сл. 266, Б). Главни облик је такође ромбодар (сл. 279). Хексагоналној системи припада око 7% свих познатих кристала. По њој кристалишу многи хемиски елементи, затим H₂O, SiO₂, HgS, NaNO₃ итд.

в) *Квадратна* (тетрагонална) система. Све три осе стоје управно једна на другу. Две су једнаке — а трећа — главна — може бити дужа или краћа. Главни облици су квадратна призма и октаедар са квадратном основом (сл. 266, В). По квадратној системи кристалише око 5% проучених материја, например, Sn, SnO₂ и неке соли.

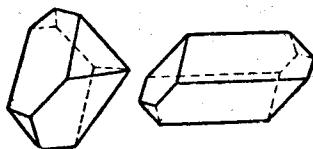
г) *Ромбична* система. Све три осе стоје управно једна на другој, али су неједнаке по величини. Главни облици показани су на сл. 266 Г. По овој системи кристалишу KNO₃, K₂SO₄, PbSO₄ итд. и многи минерали; уопште, око 28% свих испитаних кристала.

д) *Моноклинска* система. Две осе стоје управно једна на другој, трећа је нагнута у односу на њихову раван, остајући управна на једну од прве две (сл. 266, Д). По моноклинској системи кристалишу KClO₃, Na₂SO₄ · 10H₂O, шећер итд. По овој системи кристалише највећи део свих проучених кристала — око 42%.

е) *Триклинска* система. Све три осе стоје једна према другој под разним угловима и имају различите величине (сл. 266, Е). Очигледно је да кристални облици триклинске системе могу бити најразноврснији. По њој кристалишу K₂Cr₂O₇, CuSO₄ · 5H₂O, итд., уопште око 10% свих испитаних кристала.

Проучавање кристалних облика материја, које се формирају по овој или оној системи, често нам омогућује да непосредно утврдимо њихов хемиски састав.

5) Мада је избор једног или другог кристалног облика одређен углавном природом саме материје која кристалише, ипак на релативну брзину рапшења пљосни у већем или мањем степену утиче и природа растварача и присуство неких примеса у раствору. Тако се понекад може вештачки потпуно изменити обичан кристалан облик. Кукињска со, например, која обично кристалише у коцкама, из раствора који садржи карбамид издваја се у облику октаедра. Напротив, стипсе у присуству карбамида кристалишу у коцкама, док је њихов карактеристичан облик октаедар. Практично се са оваквим вештачким променама кристалних облика човек врло ретко среће.



Сл. 280 — Кристали октаедарског типа

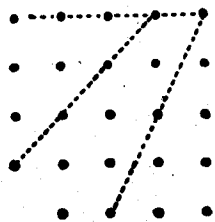
6) Под обичним условима правилно образовани крупни кристали добијају се врло ретко, што зависи углавном од срastaња једних кристала са другим. Осим тога, спољни облици кристала обично и сами по себи више или мање отступају од раније показаних најпростијих облика. На пример, оба кристала показана на сл. 280 потичу од идеалног облика правилног октаедра. Без обзира на врло знатну разлику, по изгледу заједнички основни облик за сва три кристала може се доказати мерењем углова између одговарајућих страна, јер ти углови чак и при највећем отступању од општег облика остају строго непромењени и карактеристични за један или други кристалан тип.



Сл. 279 — Ромбодар

7) За кристале карактеристична је често тзв. мозаична структура. Већ се давно претпостављало, а затим је експериментално било потврђено, да крупни кристали нису идеално хомогени, већ да се састоје из великог броја сићушних кристалића сраслих једни с другима, чији узајамни распоред не одговара потпуно строго правилном облику. У зависности од природе материје и услова рашћења кристала, сићушни кристалићи који га сачињавају, могу имати разне димензије. Они су обично тако мали да се не могу непосредно посматрати. Изузетак је метални бизмут, чија се мозаична структура може видети под микроскопом.

8) Кристали могу да имају такође, микродефекте: празнине у неким чворовима просторне решетке, смештање појединих честица међу таквим чворовима или једновремена комбинација оба ова облика поремећења идеалне структуре. Као што је показао Р. И. Френкел (1926 год.) са микродефектима кристалне решетке тесно је повезан процес дифузије у чврстим телима.



Сл. 281 — Типови равни одбијања у кристалу NaCl

9) Неопходан услов за стварање одређених кристалних облика је правилан распоред честица које улазе у састав кристала, при чему долазе у обзир 230 просторних група, тј. варијаната таквог распореда. Према томе, у сваком кристалу морају постојати паралелне равни на једнаким отстојањима једна од друге и подједнако испуњене честицама (сл. 281). Проучавање унутрашње структуре кристала засновано је на интерференцији рендгенских зракова при њиховом одбијању од низа таквих паралелних равни. Теорија ове појаве износи се детаљно у оптици, па ћемо је ми само додирнути у оноликом опсегу колико је потребно за разумевање основних принципа методике рендгенске анализе кристала.

Да би се интерференција уопште могла десити, неопходно је да растојање између суседних равни одбијања не буде мање од половине таласне дужине упадног зрака. У односу на видљиву светлост (таласне дужине 4000 до 7000 Å), овај услов постоји у системима као што је, на пример, танка опна нафте на води: услед интерференције сунчаних зракова јављају се карактеристичне дугине боје разних нијанса.

У случају неких најпростијих кристала, лако је израчунати да је растојање између њихових равни одбијања много мање од оног при којем би се могла јавити интерференција зракова видљиве светлости. На пример, мол NaCl износи 58,455 гр и садржи $6,02 \cdot 10^{23}$ засебних молекула. Тежина сваког износи, према томе, $58,455 \text{ гр} / 6,02 \cdot 10^{23} = 9,710 \cdot 10^{-23}$ гр. Но, кукињска со кристалише у коцкама, при чему је њена специфична тежина једнака 2,173. Отуда налазимо да 1 cm^3 кристала NaCl садржи $2,173 \text{ гр} / 9,710 \cdot 10^{-23} \text{ гр} = 2,239 \cdot 10^{22}$ молекула или два пута више, тј. $4,478 \cdot 10^{22}$, засебних јона. Сваки од њих, према томе, заузима запремину коцке једнаку $1 \text{ cm}^3 / 4,478 \cdot 10^{22} = 2,23 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$. Ивица такве коцке износи $d = \sqrt[3]{2,23 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3} = 2,814 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 2,814 \text{ Å}$. Није тешко увидети да је ова дужина, која одговара растојању између две суседне равни одбијања кристала NaCl, х и љ а д у пута мања од дужине таласа зракова видљиве светлости. У другом положају налазе се рендгенски зраци, јер се у том случају могу добити таласи десетих делова онгстрема, тј. потпуно задовољавају услов за интерференцију.

10) За разматрање карактера саме појаве користимо се цртежом са сл. 282. Нека на паралелне равни кристала, удаљене једна од друге растојањима d , падну под углом α два паралелна зрака (L_1 и L_2) исте таласне дужине (λ). Сваки од њих се притом делимично одбија од сваке равни, а делимично продире даље. При положају приказаном на сл. 282 од 1 односно 2 равни одбијени делови упадних зракова L_1 и L_2 (који нас само у овом случају интересују) сливају се у један општи одбијени зрак L . Пошто други зрак (L_2) мора да прође (до тачке B) дужи пут, он заостаје за првим притом за дужину $AB - BB$. Ако на ову дужину долази n цео број таласа, тј. ако се ова дужина може изразити у облику $AB - BB = n \lambda$ (где је n цео број), то при сусрету оба одбијена зрака (у тачки B) они услед интерференције појачавају један другог, и заједнички одбијени зрак постаје „јаснији“. У противном случају, тј. када при датим λ , d и α заостајање зракова одбијених од суседних равни не одговара целом броју таласа, услед интерференције настаје потпуно потирање и, према томе, заједнички одбијени зрак и не постоји.

Из цртежа сл. 282 може се извести онај однос између λ , d и α , при којем само може постати заједнички, одбијени зрак:

$$n \lambda = AB - BB = AB - AG = AE - AG = GE = BE \sin \alpha = 2 d \sin \alpha$$

Ову основну једначину рендгеноскопије — $n \lambda = 2 d \sin \alpha$ — први су извели 1913 године, независно један од другог, Брег и московски кристалограф Г. В. Вулф. Често је називају Вулф-Брегова релација.

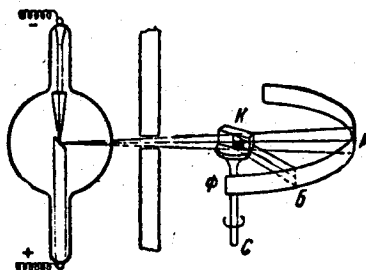
Упадни углови који задовољавају овај услов одређени су односом $\sin \alpha = n \lambda / 2d$. Према томе, на пример, од равни кошке кухињске соли зрачење с таласном дужином 0,440 Å одбијаће се приметно само ако упадни угао задовољава услов: $\sin \alpha = n \cdot 0,440 / 2 \cdot 2,814 = n \cdot 0,0782$, одакле добијамо:

n	1	2	3	4	итд.
α	4°29'	8°58'	13°34'	18°14'	итд.

С повећањем n интензитет заједничког одбијеног зрака брзо се смањује. С обзиром на то, најјаснији резултати добијају се ако се употребе одбијања првог реда ($n = 1$).

Пошто се α и n могу непосредно одредити из података огледа, то су у једначини $n\lambda = 2d \sin \alpha$ — непознате само две величине — λ и d . Када се зна једна од њих, лако се може наћи друга. Тако, употребљујући кристал NaCl (код којег се d може непосредно израчунати из густине) можемо одредити таласну дужину рендгенских зракова добијених из једне или друге апаратуре. Обратно, употребљујући зраке познатих λ , можемо наћи растојање између разних површина одбијања кристала које испитујемо, што нам допушта (по одређеним правилима рендгеноскопије) да утврдимо његову унутрашњу структуру.

11) Експериментално проучавање унутрашње структуре кристала не врши се више по првобитној методи (в. сл. 59), већ по једној од метода које ћемо сада описати. По методи „ротирајућег кристала“ узан сноп монокроматских (т. ј. истих таласних дужина) рендгенских зракова пада на кристал K (сл. 283) утврђен на постољу C које се може обртати. Прошавши кроз кристал без одбијања, један део зракова даје притом на фо-

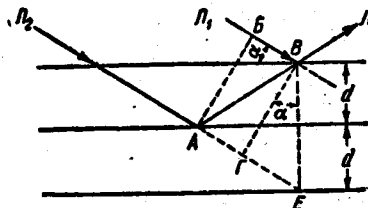


Сл. 283 — Схема Брегове апаратуре

тографском филму Φ мрља A , а на другим местима филма не појављују се мрље докле год се не испуне услови дати ранијом једначином. Али при лаганом обртању постоља C настаје моменат када је тражени услов испуњен. На филму се појављује тада пеге B . Даље окретање C води уништењу зрака, који се затим поново појављује итд. Као пример дат је на сл. 284 рендгенограм AlN (централна мрља A зацрњена), добијен по методи ротирања кристала.

12) За рад по методи ротирајућег кристала потребан је релативно крупан кристал, који није могуће увек добити. Напротив, по методи праха (Дебај-Шерера) може да се ради с врло ситним кристалним прахом. Схема такве апаратуре дата је на сл. 285. Округли сноп монокроматских зракова, пролазећи кроз отвор оловне дијафрагме, пада на стубић K , добијен пресовањем кристалног праха материје коју испитујемо. Како су у пресованом стубићу поједини кристали оријентисани без икаквог

реда, то се међу њима морају увек налазити и такви чији положај равни одбијања одговара раније поменутиим условима. Због тога није потребно да се стубић окреће и на фотографском филму Φ , поред централне пеге A , непосредно се добија низ пруга (сл. 286), из чијих се по-



Сл. 282 — Схема интерференције зракова

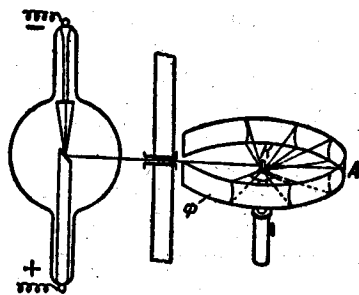


Сл. 284 — Рендгенограм AlN по методи ротирајућег кристала

ложаја могу израчунати карактеристичне константе за дату кристалну материју. (Дебај-Шереров рендгенограм). Знатно простија од методе ротирајућег кристала у погледу спремања полазног материјала и извршења самог огледа, Дебај-Шерерова метода нешто је мање тачна, а израчунавање структуре сложеније. Мада јако смањивање димензија појединих кристалића, који се испитују, води постепено све јачем распливавању линија на рендгенограму, ипак ова метода допушта да се изведу закључци (иако само општег карактера) чак и за честице пречника неколико милимикрона. У томе се састоји неочењиво преимућство Дебај-Шерерове методе, захваљујући којој се стварно могло решити питање, на пример, унутрашње структуре колоидних честица и многих „аморфних“ материја.

13) Одбијање рендгенских зракова од равни кристала проузроковано је њиховим расипањем од стране електрона који улазе у састав честица што испуњавају дату раван. Очигледно је да расипање (а према томе и одбијање), ако су равни подједнако испуњене самим честицама, мора бити утолико јаче уколико више електрона садржи свака од њих.

Посматрајући са тога становишта кристал NaF и знајући да је број појединих честица у њему два пута већи од броја молекула, можемо, што се тиче природе самих тих честица, учинити две крајње претпоставке: а) кристал се састоји из неутралних атома Na и F



Сл. 285 — Схема Дебај-Шерерове апаратуре

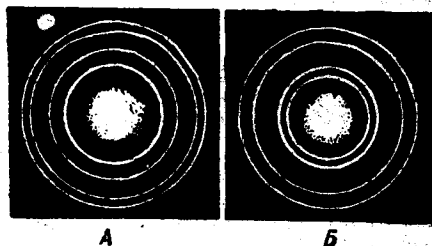
и б) кристал се састоји из јона Na^+ и F^- . По првој претпоставци морали бисмо очекивати да ће се од равни испуњене атомима Na (11 електрона) рендгенски зраци јаче одбити него од равни испуњене атомима F (9 електрона). По другој — одбијање треба да буде подједнако, пошто сваки од ова два јона садржи по 10 електрона. Уствари интензитет зракова одбијених и од једне и од друге равни практично је једнак. Ово указује на то да се кристал NaF не састоји од атома, већ од јона.

Ипак, не треба мислити, да кристали соли имају идеалну јонску структуру, тј. да електронски облаци валентних веза у потпуности припадају анјонима. Уствари ови облаци су делимично расподељени између јона и реална наелектрисања ових се само више или мање приближавају вредностима које одговарају њиховим валентностима (на пример, у кристалу NaF они су пре + 0,9 и - 0,9, него ли + 1 и - 1).

14) Чињеница да одбијање рендгенских зракова проузрокују електрони и да оно зависи од њиховог броја намеће извесна ограничења у примени рендгеноскопске методе за испитивање кристалне структуре. На пример, помоћу ње се не може непосредно одредити распоред водоника у решетци. Осим тога, врло је тешко дати објашњење о структурама једињења у које једновремено улазе атоми врло малог и врло великог редног броја. На пример, у случају LiJ зраци одбијени од јона Li^+ (само два електрона) толико су слаби, у поређењу са онима одбијеним од јона J^- (54 електрона), да се положај литијума у решетци на основу рендгенског LiJ уопште не може непосредно одредити (већ се мора посредним путем према распореду јона J^-). С друге стране, иста зависност расипања од броја електрона објашњава зашто плочица, на пример, од Be (4 електрона) лако пропушта рендгенске зраке, док их плочица од Pb (82 електрона) напротив, врло јако апсорбује. У вези с тим је и релативно лако продирање рендгенских зракова кроз човечије тело, које се скоро искључиво састоји из елемената малих редних бројева.



Сл. 286 — Рендгенограм Cu по Дебај-Шереровој методи



Сл. 287 — Дифракција рендгенских зракова (А) и електрона (Б) при пролазу кроз оксид цинка

15) Као што је већ раније примећено (IV, § 2, доп. 9) у погледу дифракције сноп електрона понаша се аналогно рендгенским зрацима (сл. 287). Та аналогија је допустила да се изради *електронографска* метода за испитивање структуре, принципијелно сродна поменутој рендгенографској методи, али са низом битних особености.

При електронографском одређивању структуре на објект се упућује сноп електрона жељене брзине, постигнуте одређеним електричним полем. Ако је v — разлика потенцијала убрзавајућег поља (у волтима), онда се дужина таласа одговарајућег електронског снопа (у онгстремима) одређује односом $\lambda = \sqrt{150/v}$. На пример, електронски сноп са $\lambda = 0,1 \text{ \AA}$ ствара се при разлици потенцијала од 15000 волти.

Док рендгенски зраци продиру до знатне дубине кристала, сноп електрона већ се потпуно одбија само од неколико површинских равни. Према томе, за проучавање унутрашње структуре кристала боље је употребљавати рендгенске зраке. Напротив, електронографија нам даје могућност да испитујемо површинске слојеве чврстих тела, што има нарочити значај, например, код хетерогене катализе.

Обе методе се могу употребити за утврђивање структуре материје не само у кристалном (или течном) већ и у гасовитом стању. У ту сврху сноп рендгенских зракова или електрона управља се на струју паре дотичне материје. Мада се молекули у таквој струји налазе у потпуном нeredу, ипак сасвим одређен и идентичан, просторни размештај атома у свима њима проузрокује правилан карактер линија на добијеним фотографијама, што пружа могућност да се путем дешифровања ових установа унутрашња структура испитиваних молекула.

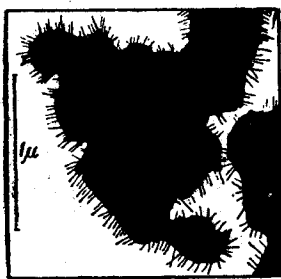
С принципијелне стране, поменуте методе нису потпуно еквивалентне, јер дифракцију рендгенских зракова изазивају првенствено електрони, а катодних — атомска језгра. Друкчије речено, при рендгенографском испитивању утврђује се просторни распоред центара тежишта електронских облака атома, а при електронографском — њихових језгара. Ипак се по правилу једно подудара практично са другим и обе методе дају резултате који се лепо слажу.

Електронографска метода има то веће пренућство над рендгенографском што је време експоновања потребно за добијање јасних фотографија дифракционог снопа несравњено мање. Према томе, она се углавном много и примењује — огромна већина молекулских структура одређена је управо електронографском методом.

16) Могућност да се електронским снопом управља помоћу електричног и магнетског поља искоришћена је за конструкцију електронског микроскопа. Теориско увеличавање је 100 милиона пута према 2000 пута код обичног микроскопа. Практично су постигнута увеличавања до 1 милион пута, што омогућује разликовање појединих честица са пречником до 10 Å.

Општи изглед једне од конструкција електронског микроскопа показана је на сл. 288. Да би се избегло расипање електрона од стране молекула на којима они наилазе, мора се у унутрашњости апарата одржати висок вакуум, што је главни недостатак електронског микроскопа, са гледишта угодности употребе.

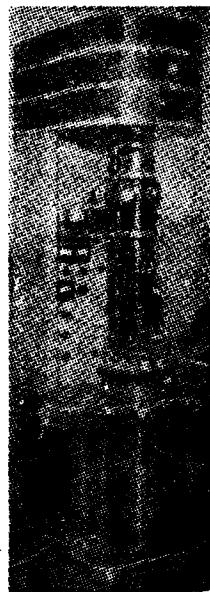
На сл. 289 као пример дата је помоћу електронског микроскопа добијена фотографија финог волфрамовог праха са увеличањем од 30 хиљада пута. Снимак јасно показује да је површина честица покривена танким кристалним иглицама, за које се раније није знало.



Сл. 289 — Електронска фотографија Волфрамовог праха

контактна, карактеристичне за поједине атоме. Вредности ових последњих (у онстремима) за неке елементе износимо овде:

H	C	N	O	F	P	S	Cl	As	Se	Br	Sb	Te	I
1,17	1,72	1,57	1,35	1,35	1,9	1,85	1,80	2,0	2,00	1,95	2,2	2,20	2,15

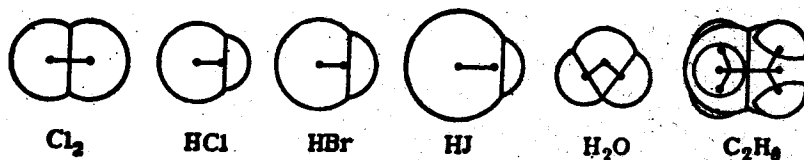


Сл. 288 — Електронски микроскоп

Већ из овог примера види се велики значај који може имати електронски микроскоп за проучавање површинских структура. Не мање перспективе отварају се поред овога и у читавом низу других области. На пример, тек уз помоћ електронског микроскопа омогућено је да се посматрају тзв. вирусн, малени изазивачи грипа и многих других болести.

17) Као што је већ раније поменуто (III § 7 доп. 1), свака молекулска решетка може се рашчланити на поједине атоме који је састављају, што допушта да се установи просторни распоред атомских језгара и да се одреди растојање између њих. Иако су ова растојања d у унутрашњости молекула и ковалентни радиуси атома (III § 5) који из ових растојања проистичу, од основног значаја за структурну карактеристику самних молекула, то су са гледишта структуре кристала важнија међу молекулска растојања, која се на одговарајући начин могу рашчланити на радијусе међумолекулског

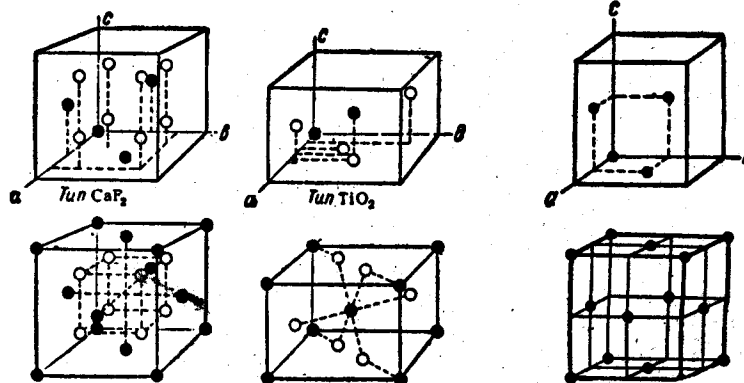
Полазећи од ових бројева, могу се конструисати модели молекулских облика показани на слици 290 (увеличање 30 милиона пута). Они претстављају покушај да се ближе одреди спољни облик молекула, тј. просторно ограничење сфера дејства атома који га сачињавају.



Сл. 290 — Модели молекулских облика

18) Најкарактеристичније структуре за једињења типа AB_3 (тзв. тернерна) показане су на сл. 291. У кристалима флуорита (CaF_2) сваки јон Ca^{2+} опкољен је са осам јона F^- , а сваки од ових — са четири јона Ca^{2+} . Координациони бројеви решетке једнаки су, према томе, 8 и 4. За сам флуорит $a_w = 5,45 \text{ \AA}$ и $d = 2,36 \text{ \AA}$.

Супротно флуориту, који кристалише по тесералној системи, рутил (TiO_2) кристалише у квадратној системи и ивица c његове елементарне ћелије није једнака са друге две ивице. Сваки јон Ti^{4+} опкољен је са шест јона O^{2-} , а сваки од ових — са три јона Ti^{4+} . Решетка је, према томе, окарактерисана координационим бројевима 6 и 3. За сам рутил имамо: $a = b = 4,58 \text{ \AA}$, $c = 2,95 \text{ \AA}$, $d = 1,97 \text{ \AA}$.



Сл. 291 — Најобичније структуре тернерних једињења

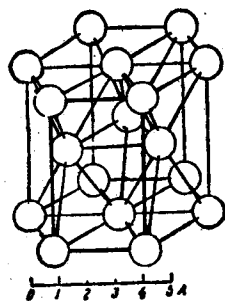
Сл. 292 — Коцка са центрисаним странама

19) Поред структуре центрисане коцке, за хемиске елементе (нарочито за метале) још су карактеристичније решетке коцке с центрисаним странама (сл. 292) и типа хексагоналног збијеног паковања, за шта нам као пример може послужити решетка металног магнезијума показана на сл. 293. Координациони број обе последње структуре једнак је дванаест. У првом случају имамо $d = 0,707 a_w$, у другом — $d = a$. Обе структуре допуштају максимално могуће паковање лоптица, и при том су једнаке густине. Тако спаковане лоптице за оба случаја показане су на сл. 294.

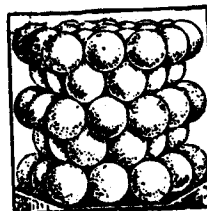
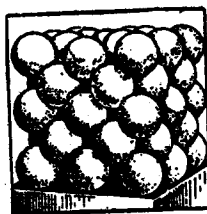
20) Паковање лоптица једнаког радиуса по било ком структурном типу доводи до следеће попуне простора:

Тип паковања	Коорд. број	Попуњен део. %	Непопуњен део (%)
Максимално збијено ...	12	74	26
Центрисана коцка	8	68	32
Поста коцка	6	52	48
Тетраедарско (дијамант)	4	34	66

Како се из ових података види чак и у случају максимално збијеног паковања више од четвртине целокупне запремине долази на простор и змеђу лоптица.



Сл. 293 — Решетка металног магнезијума



Сл. 294 — Максимално збијено паковање лоптица

21) Бројне величине радијуса атома за структуре металног карактера дате су у приложеној табlici:

Радијуси атома метала (Å)

Li	Be																	
1,56	1,11																	
Na	Mg	Al																
1,92	1,60	1,43																
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As				
2,38	1,97	1,61	1,45	1,36	1,28	1,31	1,27	1,25	1,24	1,28	1,33	1,39	1,39	1,40				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb				
2,51	2,15	1,80	1,58	1,47	1,40	1,36	1,32	1,34	1,37	1,44	1,49	1,57	1,58	1,61				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi				
2,70	2,24	1,86	1,57	1,47	1,41	1,37	1,34	1,35	1,38	1,44	1,50	1,70	1,74	1,82				

Изнете величине радијуса атома одговарају решеткама са координационим бројем 12, који је најобичнији за метале. При прелазу на координационе бројеве 8, 6 и 4 оне се морају смањити множењем са 0,97, одн. 0,96, одн. 0,88.

22) У следећој табlici дате су вредности радијуса неких јонова (Å) који нису укључени у таблицу главног текста (подаци разних аутора):

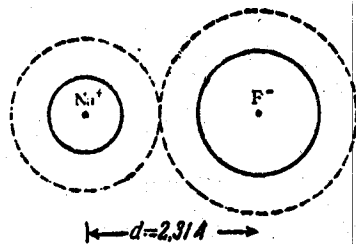
OH ⁻	1,53	Tl ⁺	1,49	V ²⁺	0,72	Lu ³⁺	0,99	Hf ⁴⁺	0,86	Re ⁴⁺	0,71
SH ⁻	2,00	J ⁺	1,30	Mn ²⁺	0,91	Ti ³⁺	0,69	Th ⁴⁺	1,10	Ru ⁴⁺	0,65
CN ⁻	1,92	Ra ²⁺	1,52	Fe ³⁺	0,83	V ³⁺	0,65	U ⁴⁺	1,05	Pb ⁴⁺	0,64
NO ₃ ⁻	1,89	Eu ²⁺	1,24	Co ²⁺	0,82	Cr ³⁺	0,64	V ⁴⁺	0,61	Os ⁴⁺	0,67
HSO ₄ ⁻	2,06	Yb ²⁺	1,06	Ni ²⁺	0,78	Mn ³⁺	0,70	Mn ⁴⁺	0,52	Ir ⁴⁺	0,66
BF ₄ ⁻	2,28	Ge ²⁺	0,98	Cu ²⁺	0,82	Fe ³⁺	0,67	Mo ⁴⁺	0,68	Pt ⁴⁺	0,64
ClO ₄ ⁻	2,36	Sn ²⁺	1,02	Pd ²⁺	0,72	Rh ³⁺	0,68	W ⁴⁺	0,68	Ta ⁵⁺	0,68
OH ₃ ⁺	1,35	Pb ²⁺	1,32	Pt ²⁺	0,87	As ³⁺	0,69	Se ⁴⁺	0,69	I ⁵⁺	0,98
NH ₄ ⁺	1,43	Ti ²⁺	0,76	Ce ²⁺	1,18	Sb ³⁺	0,90	Te ⁴⁺	0,89	Re ⁶⁺	0,55

Ефективни радијуси су одређени и за неке сложеније јоне. Као пример могу да послуже [SnCl₆]²⁻ — 2,98 Å, [Ni(NH₃)₆]²⁺ — 2,58 Å, [Al(OH₄)]²⁺ — 3,3 Å.

23) За актинијум и актиниде дају се следеће вредности јонских радијуса (Å):

Ac ³⁺	Th ³⁺	U ³⁺	Np ³⁺	Pu ³⁺	Am ³⁺	Th ⁴⁺	Pa ⁴⁺	U ⁴⁺	Np ⁴⁺	Pu ⁴⁺	Am ⁴⁺	U ⁵⁺
1,11	1,08	1,04	1,02	1,01	1,00	0,95	0,91	0,89	0,88	0,86	0,85	0,87

Како се из ових података види у низу актинида запажају се исте постепене промене јонских радијуса, као и у случају лантанида (XI § 6). Треба имати у виду, међутим, да се апсолутне величине ових радијуса не могу непосредно упоредити са горе наведеним вредностима (в. податке за Th^{4+} и U^{4+}), пошто су одређиване другом методом.



Сл. 295 — Истинске и ефективне димензије јонска

јусима атома или јона у малопре поменутом смислу, јер не постоје никакве јасне границе спољних електронских омотача. Радијуси дејства, према претставама таласне механике, истовремено су и стварни у том смислу, што се одређују довољним приближавањем густине електронских облака нули. Ово се лепо види на сл. 296, која показује распоред те густине код јона Na^+ и Cl^- , чији су ефективни радијуси једнаки 0,98 Å, односно 1,81 Å.

25) Величине радијуса дејства зависе пре свега од типа везе у кристалу и доста нагло се мењају при његовој промени. У случају једног истог типа везе приметни утицај показује број суседа који непосредно опкољавају дату честицу, тј. координациони број карактеристичан за дату структуру. Најзад, код једног истог типа везе и истог координационог броја радијус дејства унеколико се мења и у зависности од хемиске природе честица које опкољавају дату честицу. Али промене радијуса дејства проузроковане овим фактором нису релативно велике.

Из реченог произилази да су у случају једног истог типа везе и једнаког координационог броја величине радијуса дејства приближно константне. То пружа могућност да се растојања d у кристалним решеткама ма какве дате структуре схвате као адитивне величине, тј. величине добијене из одговарајућих радијуса простим сабирањем. У озом параграфу, а и даље у тексту изнете величине јонских радијуса дејства одређене су полазећи од структуре типа NaCl , окарактерисане координационом бројем 6, при чему су као основа изабрана једињења код којих је узајамно дејство хемиске природе јона морало бити минимално. При прелазу ка координационом броју четири, величине јонских радијуса треба смањити приближно за 6%, а при прелазу ка координационом броју 8 — повећати их за 4%.

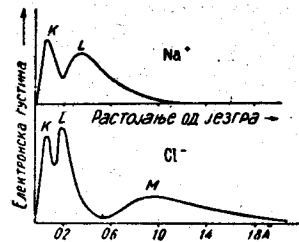
26) Узроци наглог смањивања јонских димензија при прелазу од структуре инертних гасова ка 18 — електронским омотачима могу се лепо разумети ако се размотре радијуси јонска тривалентних елемената групе лантанида. Нарочито повољни услови постоје овде због тога, што промена набоја језгра за 14 јединица не повлачи за собом промену ни у броју електронских слојева ни у валентности јона.

Елемент	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ред.бр.	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Радијус јона (Å)	1,22	1,18	1,16	1,15		1,13	1,13	1,11	1,09	1,07	1,05	1,04	1,04	1,00	0,99

Као што се из ових бројева види, пораст редног броја елемента при осталим једнаким условима (број електронских слојева и валентност) иде с постепеним смањивањем радијуса јона. Другим речима, привлачење електрона језгру, при повећању његовог набоја за јединицу, постаје јаче него међусобно одбијање електрона проузроковано увођењем још једног електрона више у већ постојећи електронски слој. Према томе, при истовременом

24) Са становишта корпускуларне претставе, спољни електронски омотачи две честице, због узајамног одбијања, не могу се додиривати један са другим (III § 6). Према томе, ове радијусе, одређене за атоме или јоне, треба сматрати само као ефективне (тј. акционе) величине. Стварна слика структуре, на пример, NaF може се са тога гледишта дати схемом на слици 295, где су пуњим линијама показане стварне, а тачкастим димензије дејства јона Na^+ и F^- . Стварни радијуси (одређени границама спољних електронских слојева) не подударују се, према томе, с ефективним.

Са гледишта таласне механике (IV § 2 доп. 10) не би се смело уопште говорити о стварним радијусима, јер не постоје никакве јасне границе



Сл. 296 — Распоред електронских густина код јона

увођењу у јои једног протона (у језгро) и једног електроиа (у већ постојећи електроиски слој) *ефективни* набој језгра донекле се повећава.

Очигледно је да се исто такво повећавање ефективног набоја језгра мора догодити при прелазу од Ca^{2+} ка Zn^{2+} , од Sc^{3+} ка Ga^{3+} и т.д. Пошто се број електроиских слојева при томе не мења, то настаје смањивање димензије јона (в. таблицу наведену ниже).

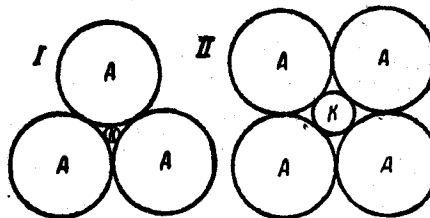
Ефективни набој језгра може приближно да се изрази простом функцијом његовог општег наелектрисања (тј. редног броја одговарајућег елемента): $Z_{ef} = Z^{2/3}$

Структура	Јои	Радијус	Δ	Радијус	Јои	Структура
8	K ⁺ Ca ²⁺ Sc ³⁺ Ti ⁴⁺	1,33	0,37	0,96	Cu ⁺ Zn ²⁺ Ga ³⁺ Ge ⁴⁺	18
8		1,06	0,23	0,83		8
2		0,83	0,21	0,62		2
		0,64	0,20	0,44		
8	Rb ⁺ Sr ²⁺ Y ³⁺ Zr ⁴⁺	1,49	0,36	1,13	Ag ⁺ Cd ²⁺ In ³⁺ Sn ⁴⁺	18
18		1,27	0,24	1,03		18
8		1,06	0,14	0,92		8
2		0,87	0,13	0,74		2

27) Из кристалних решетака израчунати ефективни радијуси *елементарних* ајона по правилу су мањи од радијуса одговарајућих инертних гасова, при чему је величина за двовалентне јоне још мања него за једновалентне. Пошто при прелазу од атома инертног гаса ка одговарајућем једновалентном, затим двовалентном ајону број електрона и њихов распоред остаје непромењен, а набој језгра се смањује, стварни радијуси честица у овом изу морају се повећавати.

Ово би, несумњиво, и одговарало резултатима огледа, кад би се одређивање ефективних радијуса могло извести на слободним ајонима. Али услови су у кристалу већ битно друкчији, јер се у њему ајони налазе под дејством врло знатних сила привлачења, од стране јонова супротног знака. Дејство ових сила не може, а да се не испољи у смањивању ефективних радијуса и смањивање је уколико јаче уколико је већи набој јона. На тај начин, резултати експерименталног одређивања ефективних радијуса елементарних ајона не стоје у противречности са основним претставама теорије о структури атома.

28) Саставимо две врсте кругова различитих радијуса једне са другима тако, да се један круг радијуса K додирује с максимално могућим бројем кругова радијуса A . Као што се види из модела на сл. 297, распоред који би одговарао схеми I могућ је само ако однос радијуса K : радијусу A није мањи од 0,15, а распоред II — не мањи од 0,41. Ако би се од кругова прешло на чврсте лоптице, то се на основу сличних модела може израчунати најмањи однос радијуса, при коме се може јавити једна или друга конфигурација. Резултати овог рачуна изнети су у табlici:



Сл. 297 — Координациони бројеви за кругове разног радијуса.

Број лопти A (координациони број K)	Распоред лопти A	За једињење MX одговара структура	Конфигурација могућа само при односу R_K/R_A не мањем од
2	једна према другој	линиска	0,00
3	у теменима троугла	равни	0,15
4	„ „ тетраедра	ZnS	0,22
6	„ „ октаедра	NaCl	0,41
8	„ „ коцке	CsCl	0,73

Проверавање добијених односа може се извести на низу једињења истога типа (захваљујући чему искључујемо први наведени фактор у основном тексту); при томе се

Анион	Катион			
	Mg	Ca	Sr	Ba
O	0,59	0,80	0,96	1,08
S	0,49	0,61	0,73	0,82
Se	0,41	0,56	0,66	0,75
Te	0,37	0,50	0,60	0,68

морају изабрати материје код којих утицај саставних делова један на други релативно није велики (да би се могао занемарити трећи фактор). Таква су једињења типа MX , где је $M = Mg, Ca, Sr, Ba$, а $X = O, S, Se, Te$. За њих израчунат однос $R_K : R_A$ дат је у следећој табели. Као што се види из података сва та једињења имају $R_K : R_A \geq 0,41$ и, према томе, могу кристалисати по решетци типа $NaCl$. Као једини изузетак јавља се $MgTe$, за које је

R_K/R_A мањи од допуштеног односа за решетку типа $NaCl$. Као што оглед показује, из целог овог низа једини $MgTe$ не кристалише по решетки типа $NaCl$ већ типа ZnS .

Добро слагање резултата теорије и експеримента постоји и за ова тернерна једињења:

Структура	флуорита (коорд.бр. 8 и 4)				рутила (коорд. бр. 6 и 3)							
Флуориди EF_2	Ba	Pb	Sr	Hg	Ca	Cd	Mn	Zn	Fe	Co	Ni	Mg
R_K/R_A	1,08	0,99	0,95	0,84	0,80	0,77	0,68	0,62	0,62	0,62	0,59	0,59
Оксиди EO_2	Th	U	Ce	Pr	Zr	Te	Pb	Sn	W	Mo	Ti	V
R_K/R_A	0,84	0,80	0,77	0,76	0,66	0,67	0,64	0,56	0,52	0,52	0,48	0,48

Отступање од теориског односа R_K/R_A (0,73) постоји овде само код ZrO_2 . Такви поједини изузеци потпуно су природни с обзиром на испрецизност саме схеме израчунавања. Правилности се у главним цртама, на крају крајева, овим изузецима не оспоравају.

29) У поређењу са другим кристалним структурама бинарних једињења, *шејрадарска* решетка типа ZnS показује неке карактеристичне особености. Она се јавља само код C, Si, Ge, Sn , и једињењима које они међусобно граде (на пример, SiC) и неких бинарних једињења састављених од елемената подједнако у периодном систему од четврте групе. Неопходан (али не увек довољан) услов за стварање тетрадарске структуре, је, према томе, да у спољним слојевима оба атома буде заједно осам електрона. Врло је занимљиво такође што при једнакости збира редних бројева оба атома, растојања између њихових језгара остају практично константна, као што се види, на пример, из приложене таблице:

Једињење . . .	SiC	AlN	SiSi	AlP	ZnS	CuCl	SnSn	InSb	CdTe	AgJ
Број електрона										
спољних слојева	4+4	3+5	4+4	3+5	2+6	1+7	4+4	3+5	2+6	1+7
Редни број елемената . . .	14+6	13+7	14+14	13+15	30+16	29+17	50+50	49+51	48+52	47+53
$d(\text{Å})$	1,89	1,87	2,35	2,36	2,35	2,34	2,79	2,79	2,80	2,81

На тај начин по једном истом типу и скоро с једнаким структурним карактеристикама могу кристалисати у хемиском погледу јако различите материје као што су, на пример, Sn и AgJ . Из упоређења случајева $SiSi$ и ZnS произлази да једнаке вредности за d код решетки имају каткад и материје с различитим збиром редних бројева.

30) Код неких материја, променом температуре опажају се неколико полиморфних трансформација. Тако је NH_4NO_3 познат у пет различитих кристалних облика, чије тачке трансформације леже на $-18, 32, 84$ и 125° . Облик који постоји на највишој температури (и који кристалише по регуларној системи) окарактерисан је постојањем слободне ротације оба јона.

31) Полиморфне трансформације могу да буду условљене не само променом температуре, већ и променом притиска. Карактер утицаја оба фактора непосредно је везан са различитим степеном попуњености простора у структурама развог типа (допуна 20): снижење температуре и повишење притиска оспособљава их за постизање максималне збијености (низ $ZnS \rightarrow NaCl \rightarrow CsCl$), супротно, повишење температуре и снижење притиска — води растреситијем паковању (низ $CsCl \rightarrow NaCl \rightarrow ZnS$).

32) Топлота стварања мешаних кристала у систему $KCl - KBr$, при једнаким количинама обеју компонента износи $0,2 \text{ kcal/mol}$, тј. процес формирања изоморфних кристала је слабо егзотерман.

33) По Гриму (1925 г.) изоморфизам настаје када се истовремено испуне ови главни услови:

- 1) да је молекулски састав компонената истог типа (на пример, KBF_4 , KMnO_4 и BaSO_4)
- 2) да је структура елементарних ћелија слична једна другој;
- 3) да су димензије елементарних ћелија доста блиске. Тако код соли с јонима структуре инертних гасова разлика не сме под обичним условима прећи 6%, а на температурама блиских тачака топљења — 13%.

Значај последњег услова види се на примеру овог низа: LiCl ($a_w = 5,13 \text{ \AA}$), NaCl ($a_w = 5,62 \text{ \AA}$), KCl ($a_w = 6,28 \text{ \AA}$). Док NaCl на високим температурама даје мешовите кристале и са LiCl и са KCl , докле ове две соли између себе не могу да граде такве кристале. Случај ограничењег мешања карактеристичан је, на пример, за NaJ ($a_w = 6,46 \text{ \AA}$) и RbJ ($a_w = 7,31 \text{ \AA}$): решетка NaJ може да прими у се само до 10% RbJ , а решетка RbJ — само до 20% NaJ .

Постоје и поједини изузеци од ових правила. На пример, LiF и LiH не показују неограничено изоморфно мешање без обзира на то што је тип решетке код ових једињења један исти, а растојања се у њима разликују само за 1,5%. Отступање од општег правила у даном случају проузроковано је највероватније различитом електројском структуром оба анјона.

34) Изоморфизам је открио Мичерлих 1819 г. У то време се сматрало да изоморфне могу бити само оне материје које су врло сродне по хемиској природи елемената из којих су састављене. Међутим, из раније реченог произлази да тај услов није никако једини и неопходан. Диста, једињења као што су, на пример, KBF_4 и BaSO_4 по изоморфизму су много ближа једно другом, него врло сродни по саставу LiCl и KCl .

На тај начин изнесено гледиште као целина није исправно. Али то ипак не значи да није тачно у извесним границама, јер сродне хемиске материје врло често одговарају и поменутих условима за изоморфизам.

У историји развоја хемије, изоморфизам је играо врло велику улогу, јер се често употребљавао да се утврди валентност елемената, а помоћу ње и атомска тежина. На пример, полазећи од тога да су соли Ho и Tu изоморфне са одговарајућим солима неких тровалентних елемената, установљена је тровалентност Ho и Tu , што је омогућило (знајући њихове еквиваленте) да се одреде и њихове атомске тежине.

35) Треба разликовати два облика изоморфизма. У једном случају мешовити кристали се стварају путем узajамне замене појединих саставних делова молекула (на пример, у систему $\text{KCl} - \text{KBr} - \text{јоновни Cl}^- \text{ и Br}^-$). У другом, замену у кристалној решетки врше само цели молекули или њихови агрегати (напр. у систему $\text{KMnO}_4 - \text{BaSO}_4$). Као практична последица овога не стварају се изоморфни кристали при веома малој концентрацији једне од компонената (јер су шансе за формирање недисосованих молекула у јако разблаженим растворима безначајно мале).

Захваљујући изоморфизму BaSO_4 и KMnO_4 , кристали прве материје лако узимају у се веће или мање количине друге. Према томе, при таложењу BaSO_4 из раствора који садржи KMnO_4 , талог је увек обојен црвено или ружичасто. Пошто су честице KMnO_4 распрострањене по свој маси кристала, овај талог се ни прањем не може обезбојити. Могућност појаве оваквих (или оних заснованих на адсорпцији — VII § 3 доп. 9) случајева тзв. заједничког таложења, мора се увек имати на уму при извођењу хемиских анализа.

36) Изоморфизам омогућује понекад стабилизацију једињења непостојаних под обичним условима. Као пример може да нам послужи стабилизација сулфата низа двовалентних лантанида, стварањем изоморфних кристала са SrSO_4 (XI § 6 доп. 25).

37) У неким случајевима мешане кристале граде и материје сличне молекулске структуре, али различитог типа кристалне структуре. Такве изоморфне материје су, на пример, RbCl и CsCl . У решетки сваког од њих један катјон може се заменити другим, али само до извесног процента.

38) Нарочити интерес претстављају случајеви ненормалног изоморфизма, када мешане кристале (у одређеним границама) граде материје које нису сродне ни по молекулској структури ни по типу решетке. Као карактеристични примери могу да послуже парови: LiF и MgF_2 , CaF_2 и YF_3 . Из чињенице да се замењујући део CaF_2 са YF_3 , димензије кристалне решетке флуорита скоро не повећавају, произлази да се у њој налазе „слободна“ места која се попуњавају вишковима јона F^- .

39) Са постојањем „слободних“ места у решетки кристала, понекад је повезано стварање *чврстих раствора* (XI § 3 доп. 5). Уопште узев, разликују се три типа структуре. Ако се пође од просторне решетке материје А, то одмах замена неког броја честица А истим бројем честица В доводи до стварања структуре и замене, замена мањим бројем честица В — до структуре истискивања, а накнадно продирање већег броја честица В у решетку А — до структуре утискивања. Очигледно је да ово последње може да се догоди само на рачун „слободних“ места у првобитној просторној решетки. Најчешће се срећу чврсти раствори измене, а најређе — структура типа истискивања.

40) Као што се из свега горе изложеног види, димензије атома и јона играју најважнију улогу у погледу структурних особености кристала. Несумњиво је да од њих веома зависи и низ других особина чврстих тела. Ипак су правилности које се овде показују још мало проучене.

Боље од других разрађено је питање *тврдоће* кристала. Ова се обично одређује по Мосовој скали, којој као основа служи овај низ природних минерала, распоређених по растућој тврдоћи:

1. Талк (1) 3. Калцит (10) 5. Апатит (44) 7. Кварц (1500) 9. Корунд (36000)
2. Гипс (1,4) 4. Флуорит (27) 6. Ортоклас (900) 8. Топаз (5500) 10. Дијамант (5 000 000)

Цифре наведене у загради приближно карактеришу праве односе тврдоће појединих наведених минерала (талк је узет за 1). Како се из ових цифара види, Мосова скала је у ствари веома неравномерна (при чему је дијамант тврђи од талка не 10, већ 5 милиона пута).

При употреби Мосове скале тврдоћа материје одређује се према њеном отпору на запаране. На пример, стакло пара минерале 1—4, а са друге стране њег апарују минерали 6—10. Према томе, његова тврдоћа износи око 5. Утврђујући однос стакла према апатиту, може се тврдоћа оценити до десетих делова скале. Материје тврдоће испод 2 парају се ножом, тврдоће испод 5 — обичним ножем, тврдоће испод 7 — турпијом. С обзиром на векторијалност особина кристала, одређивање тврдоће методом парања може за једну исту материју дати донекле различите резултате, у зависности од избора пљосни кристала и правца повлачења црта. Из горе изложеног произилази да је ова метода, додуше врло проста, али у исто време у врло груба.

41) При једнаком типу решетака и непромењеној валентности структурних елемената тврдоћа кристала расте са смањењем растојања међу њима (d). Повећање полупречника атома или јонова који граде решетку, према томе, води смањењу тврдоће кристала

Решетка типа NaCl

Материја	MgS	CaS	SrS	BaS	CaO	CaS	CaSe	CaTe
Радијус јона који се мења (Å)	0,78	1,06	1,27	1,43	1,32	1,74	1,91	2,11
Тврдоћа	4,5—5	4,0	3,3	3	4,5	4,0	3,2	2,9

Решетка типа ZnS

Материја	BeS	ZnS	CdS	HgS	ZnO	ZnS	ZnSe	ZnTe
Радијус јона који се мења (Å)	0,34	0,83	1,03	1,12	1,32	1,74	1,91	2,11
Тврдоћа	7,5	4	3,2	3	5	4	3—4	3

С друге стране, при неизмењеном типу решетке и растојања између честица, тврдоћа се повећава са увећањем њихове валентности:

Особине	Решетка типа NaCl				Решетка типа ZnS			
	NaF	MgO	ScN	TiC	CuBr	ZnSe	GaAs	GeGe
d (Å)	2,31	2,10	2,23	2,23	2,46	2,45	2,44	2,43
Валентност	1	2	3	4	1	2	3	4
Тврдоћа	3,2	6,5	7—8	8—9	2,5	3—4	4—5	6,5

Изузетна тврдоћа, дијаманта условљена је нарочито погодним удруживањем оба фактора — малог растојања језгара ($d = 1,54 \text{ \AA}$) и високе валентности угљеника (4).

42) Слично тврдоћи, и код *стипшиљовити* соли јасно је изражена зависност од радијуса јона. Као што показују бројеви изнети примера ради, код једног истог типа решетке

стишљивост (тј. смањење запремине са повећањем притиска) расте уколико се радијус променљивог јона повећава:

Материја	NaCl	KCl	RbCl	NaCl	NaBr	NaJ
Радијус јона који се мења (Å).....	0,98	1,33	1,49	1,81	1,96	2,20
Релативна стишљивост (NaCl = 1)	1	1,37	1,78	1	1,29	1,73

43 Непосредно од радијуса јона зависи такође и величина енергије кристалне решетке (III § 7 доп. 2). Ова се у случају једињења саграђених од јона типа инертног гаса може приближно израчунати помоћу једначине.

$$U = 287,2 \frac{V_K V_A \Sigma n}{r_K + r_A} \left(1 - \frac{0,35}{r_K + r_A} \right) \text{ ккал/мол}$$

где су V_K и V_A — валентности катјона односно анјона, r_K и r_A — њихови радијуси, а Σn — број јона у хемиском молекулу једињења.

При упоређењивању разних једињења једног са другим згодније је изразити енергију кристалних решетака срачуната не на грам-молекул већ на грам-еквивалент материје (што пружа могућност да се непосредно сравне међусобна дејства јона у једињењима најразличитијих типова — АВ, АВ₂ и т.д.). У том случају једначина добија још простији вид: $U = 256 (V_K + V_A) (r_K + r_A) \text{ ккал/гр-екв.}$

Обе једначине дају обично резултате са могућом грешком до неколико процената и по тачности, уопште узев, приближно су једнаке. Ове једначине се не могу применити на једињења која у свом саставу садрже јоне типа различитог од инертних гасова.

§ 3. Земноалкални метали. — Елементи подгрупе калцијума називају се земноалкалним металима. Ово име потиче отуда што њихови оксиди („земље“ по алхемичарима) дају води алкалну реакцију.

Распрострањеност елемената подгрупе калцијума у природи је врло различита. Док на део самога калцијума долази 1,5% од целокупног броја атома у земљиној кори, количина најтежег члана подгрупе — радијума — врло је мала ($8 \cdot 10^{-12}$ %). Средњи елементи — стронцијум (0,008%) и баријум (0,005%) — стоје ближе калцијуму.

Осим у разним сложеним силикатним стенама, Са, Sr и Ва срећемо углавном у облику њихових тешко растворљивих карбоната и сулфата као минерале:

CaCO ₃ — калцит	• CaSO ₄ — анхидрит
SrCO ₃ — стронцијанит	SrSO ₄ — целестин
BaCO ₃ — витерит	BaSO ₄ — барит

Калцијумкарбонат у облику кречњака и креде често образује читаве планинске гребене. Знатно ређе се среће у великим наслагама кристаласт облик CaCO₃ — мермер. За калцијумсулфат најтипичнија су налазишта у облику минерала гипса (CaSO₄ · 2H₂O), која су често огромне моћности. Осим побројаних, важан минерал калцијума је још флуорит (CaF₂).

Сулфати стонцијума и баријума распрострањенији су као минерали него карбонати. Примарна лежишта радијума везана су за уранове руде, при чему на 1000 kg урана руда садржи само 0,3 гр радијума.¹⁻³

Индустриску примену налазе ови елементи скоро искључиво у облику једињења, чије карактеристичне особине одређују област њихове употребе. Изузетак чине соли радијума чији је практичан значај везан искључиво за њихову општу особину — за радиоактивност (III § 2). Услед тога цена соли радијума управо је пропорционална садржају метала у њима. Радијумове соли се углавном употребљавају за разна научна испитивања и у медицини. Хемија

радијума и његових једињења је још сасвим непотпуно проучена. Уопште узев, по својим особинама он је веома сличан баријуму.

У слободном стању елементи подгрупе калцијума могу се добити електролизом својих истопљених соли. То су сребрнастобели метали. Калцијум је доста тврд, стронцијум, а нарочито баријум, знатно су мекши. Практичну примену (при изради легура, у органској синтези ит.д.) налази за сада само калцијум.⁴

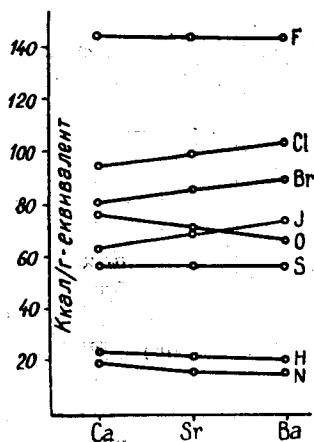
Неке физичке константе земноалкалних метала изнете су у следећој табlici:

Особине	Ca	Sr	Ba	Ra
Специфична тежина	1,6	2,6	3,6	5,0
Температура топљења (°C)	851	770	704	960
Температура кључање (°C)	1440	1380	1540	1140
Електропроводљивост (Hg=1)	21	4		

Сва њихова испарљива једињења боје пламен карактеристичном бојом: Ca — наранџастоцрвеном, Sr и Ra — као кармин црвеном и Ba — жутозеленом. Тиме се често користимо при хемиској анализи да бисмо доказали ове елементе.

На ваздуху се калцијум и његове аналогије одмах покрију жућкастом превлаком, која поред нормалних оксида (EO) делимично садржи и пероксиде (EO₂) и нитриде (E₃N₂). У напонском низу земноалкални метали стоје више улево него магнезијум, и према томе, лако истискују водоник не само из разблажених киселина већ и из воде. Енергичност реакције повећава се при прелазу од Ca ка Ra. У свим својим постојаним једињењима ови елементи су искључиво двовалентни.

С неметалима земноалкални метали се једине веома енергично и то с издвајањем знатне количине топлоте, као што се види из слике 298. Нарочито су интересантни хидриди EH₂, који се стварају при загревању калцијума и његових аналогија у струји сувог водоника. Ова једињења имају типичан јонски карактер, при чему је анјон негативно наелектрисан водоник (H⁻). И са таквим елементом који је у слободном стању хемиски инертан, као што је азот, земноалкални метали непосредно се једине већ при релативно слабом загревању. При жарењу се једине и са угљеником, градећи карбиде типа EC₂.⁵⁻¹⁰



Сл. 298. Топлоте стварања једињења Ва, Sr и Ca

Оксиди калцијума и његових аналогија (EO) су беле, врло тешко топљиве материје, које се енергично једине с водом, градећи беле хидроксиде [E(OH)₂]. То су јаке и у води доста добро растворљиве базе. У низу

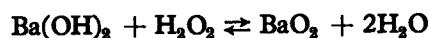
Ca—Sr—Ba базни карактер хидроксида се појачава. Упоредо с тим, врло брзо расте и њихова растворљивост.

Калцијумоксид (*негашени креч*) и његово једињење с водом — $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (*гашени креч*) налазе велику примену у грађевинарству. С хемиске стране операција „гашења“ креча састоји се у сједињавању CaO с водом са знатним издвајањем топлоте по схеми:



Калцијумхидроксид је најјефтинија и зато у техници најчешће употребљавана јака база. Раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (**б а р и т н а в о д а**) примењује се у лабораторијама за доказивање CO_2 .¹¹⁻¹³

Поред нормалних оксида, код елемената подгрупе Ca познати су бели *пероксиди* типа EO_2 . Практични значај има од њих само **б а р и ј у м п е р о к с и д** (BaO_2), који се, на пример, примењује као полазни материјал за доојање водоникпероксида. Ово је засновано на реверсивности реакције:



Пошто је сам H_2O_2 врло слаба киселина, равнотежа ове реакције се помера улево, чак и под дејством киселине као што је угљена [услед неутрализације $\text{Ba}(\text{OH})_2$].

Технички се BaO_2 добија загревањем BaO у струји ваздуха на температури до 600° . Притом настаје сједињавање с кисеоником према реакцији:



Даље загревање води, обратно, распадању BaO_2 на баријумоксид и кисеоник (на томе је био заснован сада напуштен начин добијања кисеоника из ваздуха). С обзиром на потпуно распадање BaO_2 на температурама изнад 800° , сагоревањем металног баријума добија се само његов оксид.¹⁴⁻¹⁵

Дејством киселина на оксиде и хидроксиде земноалкалних метала лако се добијају одговарајуће *соли*. Ове су по правилу безбојне. Од једињења с обичним минералним киселинама соли са анјонима Cl^- , Br^- , J^- и NO_3^- лако су растворљиве; напротив, са анјонима F^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} и PO_4^{3-} — тешко су растворљиве у води. Супротно јонима Ca^{2+} и Sr^{2+} , јон Ba^{2+} веома је отрован. Многе соли ових елемената налазе разноврсну практичну примену.^{16, 17}

Халогениди земноалкалних метала по својим особинама деле се на две оштро издвојене групе. У једну долазе флуориди, у другу — остали халогениди. Флуориди су скоро нерастворни, не само у води већ ни у разблаженим киселинама. Њихови кристалохидрати нису познати. Соли осталих халогена добро се растварају у води и из раствора се издвајају у облику кристалохидрата.¹⁸⁻²²

Баријум нитрат кристалише под обичним условима без воде. Напротив, нитрати Ca и Sr издвајају се из раствора у облику кристалохидрата. Ови се лако растварају у води, док је растворљивост $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ [и $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$] знатно мања, (при чему се кристали $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ растварају само веома лагано).

Калцијумнитрат се много употребљава као азотно минерално ђубриво. Његова хигроскопност, која би јако сметала транспорту, отстрањује се превођењем у базу со (путем додавања CaO). Нитрати стронцијума и баријума служе у пиротехници за израду смеша које сагоревају црвеним (Sr) или зеленим (Ba) пламеном.²³⁻²⁵

Сулфати Sr и Ba кристалишу под обичним условима без воде. Изнад 66° и калцијумсулфат се издваја из раствора у безводном стању (у облику анхидрита); испод поменуте температуре таложи се гипс — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Поменути сулфати тешко се растварају у води, при чему се у низу Ca—Ba растворљивост брзо смањује.

Загревањем на 150° гипс прелази у хидрат сиромашнији водом, састава $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ако се прах овог хидрата замеси са водом (60—80% тежине гипса) настаје, обратно, сједињавање воде с хидратом, при чему се сва маса стврдне услед искристалисавања. На томе је заснована употреба гипса за израду отисака разних предмета, а исто тако и као везивни грађевински материјал.²⁶⁻³³

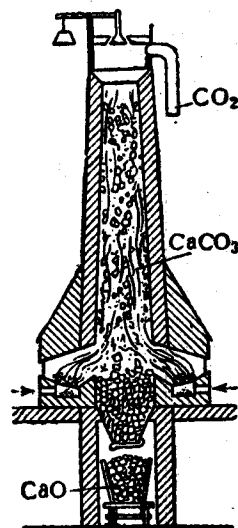
Карбонати земноалкалних метала практично су нерастворни у води и не стварају кристалохидрате. При жарењу испуштају CO_2 и прелазе у одговарајуће оксиде. Термичка постојаност карбоната брзо расте у низу Ca—Sr—Ba. Практички најважнији је калцијумкарбонат.

Примена појединих природних варијетета CaCO_3 врло је различита. Кречњак служи за добијање најважнијег грађевинског материјала — креча и цемента. Креда се употребљава као минерална боја, као основа за смеше за полирање ит.д. Мермер је диван материјал за скулпторске радове, за израду електричних разводних табли, и т.д.³⁴

Годишња светска производња креча из кречњака рачуна се на десетине милиона тона. Термичка дисоцијација CaCO_3 бива с апсорпцијом знатне количине топлоте:



Печење креча у индустријским размерима врши се најчешће у јамским пећима (сл. 299). Важан споредан производ је угљендиоксид.³⁵



Сл. 299. Схема јамске пећи за печење кречњака.

Креч налази широку примену у низу разних грана индустрије: металуршкој, хемиској, индустрији хартије, стакла ит.д. Знатне количине креча употребљавају се и у пољопривреди. Најважнија и човечанству од најстаријих времена позната примена креча је примена у грађевинарству (под називом „кречни малтер“) као средство да се камен, опеке и т.д. следе једно са другим. Обично се помеша креч с песком (1 део на 3—4 дела песка) и толиком количином воде да се добије тестаста маса. Ова маса се постепено стврдњава услед кристализације калцијумхидроксида и стварања кристалног CaCO_3 (на рачун угљендиоксида из ваздуха) према реакцији:



Једновремено се стварају и силикати калцијума (на рачун SiO_2 из песка). Услед издвајања воде при стврдњавању малтера тек сазидане зграде остају дуго влажне.³⁶

Знатна преимућства над кречом има један други, још важнији грађевински материјал — цемент. Поред тога што се његовом применом отстрањује дуготрајна влажност зграде, цемент се одликује и способношћу да отврдне не само на ваздуху већ и под водом. Ово стврдњавање врши се, осим тога, много брже него код малтера. Годишња производња цемента износи око 100 млн. т.

Цемент, који се израђује вештачким путем, је зеленкастосив прах, састављен углавном из смеше разних силиката и алумината калцијума, претежно Ca_3SiO_5 , Ca_2SiO_4 и $\text{Ca}_3(\text{AlO}_3)_2$. Замешен с водом, дају масу која може да се стврдне. Прелаз из тестастог у чврсто стање зове се „везивање“ и траје обично неколико часова. С хемиске стране процес везивања цемента састоји се углавном у хидратацији његових саставних делова.³⁷⁻⁴²

Поред већ побројаних соли Са, Sr и Ва, за хемију ових елемената веома су важни њихови кисели карбонати, састава $\text{E}(\text{HCO}_3)_2$. Они се доста добро растварају и познати су само у раствору. Постају дејством угљен-диоксида раствореног у води на нормалне карбонате по схеми:



Ова реакција је реверсивна, при чему се при загревању равнотежа помера у смеру распадања бикарбоната. Од бикарбоната земноалкалних метала обично се у природним водама налази само $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Његово присуство у води даје овој пријатан, свеж укус (који нема дестилисана вода).

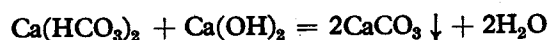
Количина соли довалентних метала у природној води често одређује „тврдоћу“ воде. Притом се тврдоћа разликује као привремена и стална. Прва је проузрокована бикарбонатима двовалентних метала — $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, поред мањих количина $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, а каткад и $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$. Привременом се назива стога што може да се отстрани простим кувањем воде: бикарбонати се притом разлажу и нерастворљиви производи овог разлагања (карбонати Са и Mg, хидроксид гвожђа) таложе се на зидовима суда у виду калена. По боји овог може се приближно оценити количина $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ у употребљеној води: ако нема гвожђа, талог има чисто белу боју, док у случају да га има у знатним количинама — црвено мрку.

Стална тврдоћа воде проузрокована је солима које се не таложе при загревању. То су најчешће сулфати и хлориди Са и Mg. Од њих изузетан значај има мало растворљиви CaSO_4 , који се при испаравању великих количина воде у једном истом суду таложи у облику врло компактне наслагае.

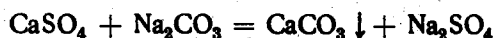
При раду парног котла са тврдом водом, његова загревна површина покрива се каменом. Пошто овај рђаво проводи топлоту, то пре свега рад самог котла постаје нееконичан: већ наслага дебљине само 1 мм повишава потрошњу горива приближно за 5%. С друге стране, зидови котла изоловани од воде слојем наслагае могу се загрејати до врло високе температуре. Како се гвожђе притом постепено оксидише, зидови губе своју јачину, што може довести до експлозије котла. Како парни погон постоји у многим индустријским предузећима и игра засада водећу улогу у саобраћају, питање тврдоће воде практично је веома важно.

Сем за напајање котла, тврда вода је неподесна и за извођење технолошких процеса низа индустријских грана (на пример у бојарству). Она изванредно отежава прање рубља, косе и друге операције у вези са употребом сапуна. Ово је условљено нерастворљивошћу соли виших масних киселина које улазе у састав сапуна и двовалентних метала, због чега се, с једне стране, запрљају опрани предмети, с друге — утрошак сапуна је нерационалан.⁴³

Пошто је прецишћавање воде од растворених соли помоћу дестилације доста скупло, то се за „омекшавање“ тврде воде употребљавају хемиске методе. Привремену (друкчије карбонатну) тврдоћу обично отстрањују тако што се води додаје $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у количинама које строго одговарају анализом нађеном садржају бикарбоната. Притом по реакцији:



сав бикарбонат прелази у нормални карбонат и таложу се. Од сталне (друкчије — некарбонатне) тврдоће, вода се ослобађа најчешће додавањем мале количине соде, која изазива стварање талога по реакцији:



Вода затим стоји неко време у специјалним таложницима и тек се после тога употребљава за напајање котлова или у индустрији. Ради омекшавања тврде воде у малим размерама (у перионицама и т.сл.) обично се додаје мало соде и остави да вода постоји. При том се двовалентни метали потпуно талоче у облику карбоната, док соли натријума, које остају у раствору, не сметају употреби сапуна.

Из изложеног произлази да се сода може употребити за отстрањење и привремене и сталне тврдоће, док се калцијумхидроксидом може отстранити само привремена. Ипак се у техници гледа да се по могућству употреби управо $\text{Ca}(\text{OH})_2$, што је условљено несравњеном јефтиноћом овога производа у поређењу са содом.⁴⁴⁻⁴¹

Допуне

1) Једињења калцијума (кречњак, гипс) позната су била и практично искоришћавана још у најстарија времена. Баријум је откривен 1774 год., стронцијум 1792 год. У слободном стању Са, Sr и Ва први пут су добивени 1808 год.

Радијум је претсказао Д. И. Менделеев 1871 год., а открила га је М. Склодовска-Кири 1898 год. Данас има свега око 1 кг добивеног радијума. Као полазни материјал за добијање радијума, поред ураниових руда, могу послужити и неке подземне воде. Недавно је откривено да је муљ на дну океана знатно богатији радијумом него његова примарна лежишта.

2) Једињења калцијума има увек у земљишту и природним водама, а и у животињским и биљним организмима. Биљке извлаче из земље велике количине једињења калцијума, например, (у кгр СаО на тону):

Озима раж		Јара пшеница		Кромпир		Шећерна репа	
зрно	слама	зрно	слама	кртола	лишће	корен	лишће
0,9	2,9	0,5	2,5	0,3	8	0,6	1,7

Још већи потрошачи су дуван, хељда, детелина и т.д. Ипак, захваљујући врло великим количинама калцијума у већини земљишта, њихово осиромашење у односу на овај елемент опажа се релативно ретко.



Сл. 300. Рад срца изван организма

3) Значај соли калцијума за животињски, (у том броју и човечији) организам не ограничава се на суделовање у изградњи скелета (IX § 5 доп. 1), већ игра битну улогу и у измени материје. Дневна потреба човека у калцијуму износи око 0,7 гр. Стварна количина овог елемента која улази у организам много зависи од врсте хране. Она је релативно мала код претежно биљне исхране, већа при масној, а нарочито велика при млечној исхрани. Повећање количине калцијума у храни животиња повлачи и његову бољу асимилацију и према изведеним посматрањима оно води бржем рашћењу и продужењу живота.

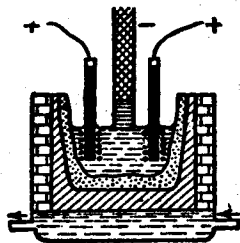
Као што су показала испитивања физиолога, јон Ca^{++} , који се налази у крви, игра врло важну улогу такође у активисању и регулисању рада срца. Ако из тела (на пример жабе) издвојено срце испирамо раствором блиским соном саставу крви (9 гр NaCl , 0,42 гр KCl , 0,24 гр CaCl_2 , 0,2 гр NaHCO_3 и 2 гр глукозе на литар воде), онда такво изоловано срце продужује да ради и ван организма (слика 300), непрекидно претаклајући раствор којим се испира.

Промена састава овог раствора одмах се испољава на процесу: увођење вишка K^{+} изазива слабљење или потпун прекид срчане делатности, док увођење вишка Ca^{++} , напротив,

изазива његово нагло појачање. На слици 301 претстављена је крива пулсација изолованог срца жабе, добијена при једном од огледа. Леви део цртежа одговара раду срца у додиру са соним раствором нормалног састава. Увођење KCl (1 : 2000) у раствор изазива потпун прекид. Напротив, увођењем раствора $CaCl_2$ (1 : 5000) оно постепено поново оживи и почиње да пулсира много енергичније но у случају раствора нормалног састава.

На тај начин јон Ca^{++} игра улогу непосредног узбудног срчане делатности, док је улога јона K^+ баш супротна. Њихово заједничко присуство у крви омогућава подржавање нормалног рада срца, при чему повећавањем концентрације једног јона дејство другог може бити потпуно или делимично парализано. Такви односи при физиолошким процесима зову се антагонизма јона.

Присуство јона Ca^{++} у крви важно је још у једном погледу: као што оглед показује, ако нема калцијума, крв се не згрушава на ваздуху. Јони калцијума, играју, према томе, у животињском организму врло важну заштитну улогу, јер би у њиховом отсуству организам утинуо од мале огреботине (због крварења). Занимљиво је такође приметити, да је количина соли у крвном серуму блиска количини соли у морској води, тј. средини у којој се, изгледа, зачео живот.



Сл. 302. Шема електролизера за добијање калцијума

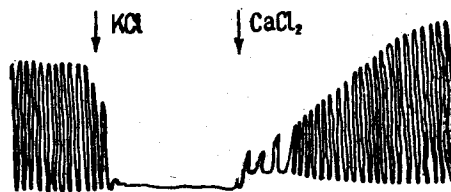
лован од ваздуха очврснутим кором соли). Пречишћавање се врши обично дестилацијом у вакууму или у атмосфери аргона.

5) Хидриди земноалкалних метала су безбојне кристалне материје. Температура при којој почиње сједињавање водоника са металом, у низу $Ca - Sr - Ba$ нешто се снижава (она износи 300, одн. 215, одн. 170°).

Загревани на ваздуху, хидриди EH_2 запаље се и сагоревају у оксид EO и воду. У осутву ваздуха они почињу да се разлажу на метал и водоник, тек на 600—700°. Под малим надпритиском водоника CaH_2 топи се на 816° без разлагања. С водом хидриди EH_2 реагују бурно по схеми: $EH_2 + 2H_2O = E(OH)_2 + 2H_2$, или, у јонима: $2H^-$ (из хидрида) + $2H^+$ (из воде) = $2H_2$. Ова би реакција могла да послужи као погодна метода за добијање водоника, јер сем CaH_2 (чији један килограм даје приближно 1 м³ H_2) потребна је још само вода. Ова се реакција врши са толико знатним ослобађањем топлоте да се CaH_2 замочен у малим количинама воде, сам од себе запаље на ваздуху. Још је енергичније дејство разблажених киселина, разних неметала и т.д. на хидриде EH_2 . Редукциона моћ ових хидрида толико је велика да они, на пример, редуктују CO_2 до слободног угљеника.

С обзиром на своју непостојаност под обичним условима — у присуству влаге, CO_2 и кисеоника — хидриди земноалкалних метала још нису нашли примену у индустрији (иада се калцијумхидрид понекад употребљава за добијање неких метала у слободном стању). Међутим, њихова изузетна велика редукциона моћ могла би да нађе врло разноврсне практичне примене. У лабораторијама калцијумхидрид се успешно примењује за квантитативно одређивање садржаја воде у неким органским течностима, кристалохидратима и т.д.

6) Нитриди земноалкалних метала састава E_3N_2 су безбојне, тешко топљиве материје (Ca_3N_2 топи се на 900°). У низу $Ca - Sr - Ba$ сједињавање метала са азотом знатно је олакшано: почиње на 410°, одн. 380°, одн. 260°. Ове нитриде вода разлаже енергично по схеми: $E_3N_2 + 6H_2O = 3E(OH)_2 + 2NH_3$.



Сл. 301. Крива пулсације изолованог жабљег срца

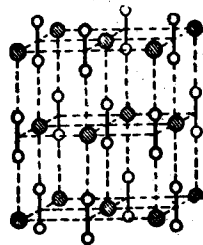
4) Електролизер за добијање металног калцијума (сл. 302)

је у ствари пећ са унутрашњом графитном облогом која се споља хлади текућом водом. У њој се стоји безводни $CaCl_2$, а као електроде служе катода од гвожђа и анода од графита. Процес се изводи при напону од 20—30 волти, јачине струје 3000 ампера и на што је могуће ниској температури. Захваљујући овој последњој чињеници, графитна облога пећи остаје све време покривена заштитним слојем чврсте соли. Пошто се калцијум лепо издваја само при довољној густини струје на катода, ова се у току електролизе постепено диже у вис тако да само њен крај остане замочен у растоп. На тај начин катода је уствари сам метални калцијум (који је изолован од ваздуха очврснутим кором соли).

7) Поред нормалних нитрида познати су и првенотамни пернитриди земноалкалних метала састава E_3N_4 . Ови се могу добити загревањем одговарајућих амида $E(NH_2)_2$ у вакууму. С разблаженим киселинама пернитриди поред два молекула амонијака дају и молекуле слободног азота.

У течном амонијаку амиди $E(NH_2)_2$ скоро су нерастворни [нешто боље од других раствара се $Ba(NH_2)_2$]. Ако се загревање врши у затвореном суду онда постају и м и д и земноалкалних метала, састава ENH , који се могу добити (заједно с хидридима EH_2) такође загревањем одговарајућих нитрида у атмосфери водоника.

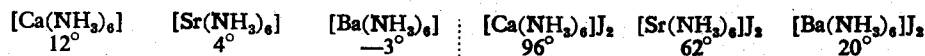
8) Карбиди (EC_2) калцијума и његових аналога, који постају загревањем смеше метала (или њихових оксида) с угљем, с водом се разлажу с издвајањем ацетилена. Они кристалишу по неколико деформисаном типу кухињске соли, тако да решетку испуњавају јони E^{2+} и удвојени јони C_2^{2-} (сл. 303). Познати су и силициди земноалкалних метала типа аналогног карбидима (за Ca осим тога — $CaSi$ и Ca_2Si) и бориди састава EB_2 .



Сл. 303. Структура кристала CaC_2

9) Изванредно су занимљиви комплексни амонијака ти Ca , Sr и Ba састава $E(NH_2)_6$, који постају када се на ове метале дејствује течним или гасовитим амонијаком нахладно. То су чврсте материје, металног сјаја, по изгледу потсећају на злато или бакар и одликују се великом електропроводљивошћу. Ова чињеница допушта да се сматрају солима које садрже комплексне катјоне $[E(NH_2)_6]^{2+}$ (или $[E(NH_2)_6]^{+}$ а као анјоне — слободне електроне (в. IX § 1 доп. 11).

На ваздуху се ова комплексна једињења запале сама од себе, а при стајању у отсуству ваздуха прелазе у одговарајућа амидна једињења типа $E(NH_2)_2$. У низу $Ca - Sr - Ba$ постојаност комплексних амонијака донекле се смањује, као што се види из приложених података о температурама на којима напон NH_3 достиже 50 мм живиног стуба. Ради упоређења изнети су такође одговарајући подаци о амонијакатима $[E(NH_2)_6]J_2$:



Дејство амонијака на земноалкалне метале сасвим је друкчије при загревању него нахладно, наиме, тада се стварају нитриди и хидриди.

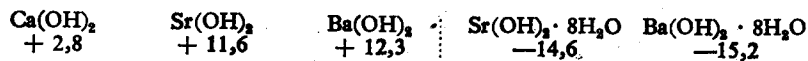
10) Разблажени раствори земноалкалних метала у течном амонијаку имају интензивно плаву боју. Дејством угљенмоксида на ове растворе могу да се издвоје у облику белих прахова, неиспарљиви карбонили Ca , Sr и Ba састава $E(CO)_2$. Ово су, вероватно, соли са анјоном $C_2O_2^{2-}$, чија би електронска структура била следећа: $[\ddot{O} = \ddot{C} - \ddot{C} = \ddot{O}]^{2-}$. Реакција ових са ваздушним кисеоником или водом тече веома бурно, а при загревању наступа експлозивно разлагање.

11) Промене особина оксида и њихових хидроксида теку доста правилно, не само за земноалкалне метале већ и у целом низу $Be - Ba$. Ово је условљено постепеним повећањем радијуса јонана E^{2+} уз одржање електронске структуре истога типа (инертног гаса).

Елемент	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Радијус јона E^{2+} (Å)	0,34	0,78	1,06	1,27	1,43
Температура топљења					
EO ($^\circ C$)	2520	2800	2585	2430	1923
Топлота хидратације					
EO (ккал/мол)	3,4	9,7	15,9	19,5	24,5
Растворљивост $E(OH)_2$					
на 20° (мол/л)	$8 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$

У том истом низу ($Be - Ba$) брзо се појачава базни карактер хидроксида. Тако су за други константу дисоцијације $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ и $Ba(OH)_2$ добивени бројеви 0,003, 0,03 и 0,23.

12) Из раствора се обично издвајају хидроксида $E(OH)_2$ у облику $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ и $Ca(OH)_2 \cdot H_2O$. Док се растварање самих хидроксида [а такође монохидрата $Ca(OH)_2$] дешава с издвајањем топлоте, при растварању октахидрата апсорбује се топлота (ккал/г-мол):



У вези с тим (сагласно принципу померања равнотеже) растворљивост $\text{Ca}(\text{OH})_2$, с једне стране, и октахидрата хидроксида Sr и Ba с друге, при промени температуре, мењају се управо у супротном правцу (зр на литар H_2O):

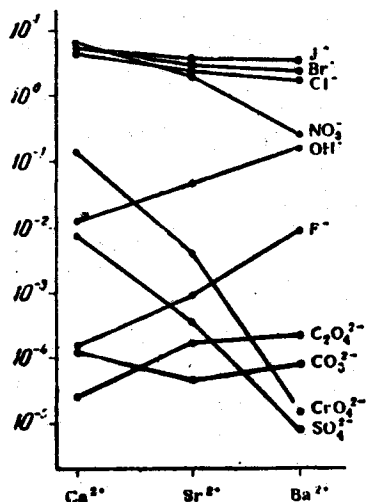
	0°	20°	50°	100°
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0,173	0,166	0,13	0,08
$\text{Sr}(\text{OH})_2$	0,4	0,8	2,5	21,8
$\text{Ba}(\text{OH})_2$...	1,7	4,3	13,1	101,5(80°)

С обзиром на знатно повећање растворљивости при загревању, хидроксида Sr и Ba лако се могу прекристалисати. Јачина везе воде у кристалохидратима, исто онако као и код самих хидроксида, повећава се при прелазу од Ca ка Ba. Ово се види из кривих анхидровања хидроксида $\text{E}(\text{OH})_2$, изнетих на сл. 304.

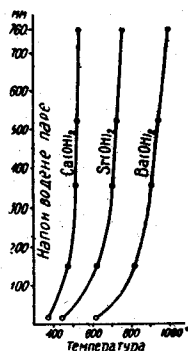
13) Ако при „гашењу“ креча, воду заменимо раствором NaOH, онда ћемо добити тзв. содни креч.

Практично овај се добија на тај начин, што се раствору љуте соде додаје самлевен CaO , па се после брижљивог мешања, добијена маса испарава до сува у гвозденим судовима. Содни креч је интимна смеша $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и NaOH и много се употребљава у лабораторијама за апсорпцију угљендиоксида. Његов приближан састав је: 83% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 5% NaOH, 12% H_2O .

14) Стварање пероксида Ca и Sr аналогних BaO_2 , из оксида, иде знатно теже и са мањим издвајањем топлоте (9, одн. 25 ккал по граммолекулу кисеоника). У вези с тим и постојаност њихова је много мања. Као општа метода за добијање пероксида EO_2 употребљава се реакција водоникпероксида са одговарајућим хидроксидом. Притом постају кристалохидрати пероксида састава $\text{EO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ чијим се анхидровањем (на 100—130°) могу добити и слободни пероксиди. Поред кристалохидрата, са BaO_2 познат је и чврст производ адисије водоникпероксида састава $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Иако је у односу на многе материје јако оксидационо средство, баријумпероксид (слично водоникпероксиду) реагује с неким другим материјама као редукционо средство. Управо такав карактер имају његове реакције са солима многих тешких метала. На пример, са меркурихлоридом реакција тече према једначини: $\text{HgCl}_2 + \text{BaO}_2 = \text{Hg} + \text{BaCl}_2 + \text{O}_2$.



Сл. 305. Растворљивост соли Ca, Sr и Ba (мол/л H_2O).



Сл. 304. Криве анхидровања $\text{E}(\text{OH})_2$.

15) Загревањем белих пероксида EO_2 , под високим притиском кисеоника, могу да се добију жута пероксидна једињења Ca, Sr и Ba, која по саставу одговарају формулама типа EO_4 . Она делимично постају, такође, при загревању хидрата обичних пероксида са 30%-тним раствором H_2O_2 . Супротно пероксидима EO_2 , постојаност ових једињења у низу Ca — Sr — Ba брзо се смањује: док на 130° анхидровани CaO_4 издржава загревање до 270° без разлагања, докле се BaO_4 разлаже већ на 50—60°. Вода дејствује на жуте пероксиде EO_4 разлажући их на EO_2 и молекулски кисеоник.

16) Растворљивост најважнијих соли (а такође хидроксида) Ca, Sr и Ba под обичним условима показана је на сл. 305, из које се види да се за поједине анјоне у низу Ca — Sr — Ba она различито мења. Ова чињеница је важна за аналитичку хемију, јер су на њој засноване неке методе за одвајање ових катјона једног од другог. На пример, оштра разлика у растворљивости хромата пружа могућност да се одвоји Ba од Sr и Ca. Незнатна растворљивост калцијум оксалата употребљава се за доказивање трагова овог елемента (на пример у обичној води за пиће).

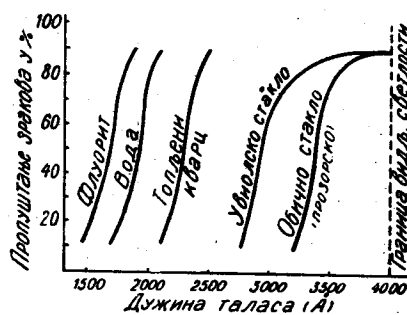
17) Тровање једињењима баријума праћено је повраћењем, проливом и унутрашњим крварењем и т.д. Смртна доза износи око 0,8 гр баријумових соли. Као средство прве помоћи може да послужи уношење разблаженог раствора MgSO_4 .

18) Тачке топљења и кључања флуорида Ca, Sr и Ba су веома високе (т.т. CaF_2 — 1400° , SrF_2 — 1190° , BaF_2 — 1280° ; т. кљ. CaF_2 — 2500° , SrF_2 — 2460° , BaF_2 — 2260°). При добијању путем двогубе измене они се (нарочито CaF_2) издвајају у облику веома волуминозних, слузастих талога, који лако граде колоидне растворе.

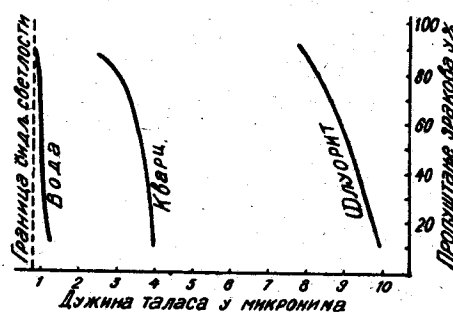
Од флуорида практични значај има само природни CaF_2 , који се широко употребљава у керамичкој индустрији, служи као сировина за добијање HF и т.д. Његова светска производња превазилази 100 хиљ. ш.

Релативно не широка, али важна област примене флуорита је израда разних оптичних прибора. Погодни за ову сврху доста велики прозачни кристали, лишени унутрашњих недостатака срећу се веома ретко. Богато налазиште таквог „оптичког“ флуорита налази се у Таџикистану (СССР). Тежина појединих кристала из овог налазишта понекад достиже 20 kg.

Флуорит се нарочито цени у оптици због своје изузетне провидности за ултраљубичасте и инфрацрвене зраке. Као што се види из сл. 306 и 307, флуорит у овом погледу далеко превазилази и обично и кварцно стакло.



Сл. 306. Пропустљивост ултраљубичастих зракова



Сл. 307. Пропустљивост инфрацрвених зракова

20) Хлориди, бромиди и јодиди земноалкалних метала издвајају се из раствора обично са шест (Ca, Sr) или са два (Ba) молекула H_2O . Многи се од њих расплињују на ваздуху и лако се растварају у алкохолу. Обе последње особине појачавају се у низу Ba — Sr — Ca и Cl — Br — J. Температуре топљења анхидрованих соли су доста високе: CaCl_2 — 772° , CaBr_2 — 760° , CaJ_2 — 575° , SrCl_2 — 866° , SrBr_2 — 643° , SrJ_2 — 507° , BaCl_2 — 958° , BaBr_2 — 847° . И њихове тачке кључања леже близу једна другој. Добијање анхидрованих соли може се извести путем лаганог загревања кристалохидрата до довољно високе температуре (у случају CaCl_2 до изнад 260°). При брзом загревању настаје делимично издвајање слободне халогеноводоничне киселине. Калцијумхлорид гради лако пресићене растворе.

Анхидровани CaCl_2 због своје хигроскопности употребљава се често као средство за сушење, његов кристалохидрат — помешан са снегом као средство за хлађење, његов раствор — као средство за поливање прашљивих путева. Ова последња употреба заснована је опет на хигроскопности CaCl_2 , захваљујући чему поливен пут остаје дужи времена влажан. Баријумхлорид се употребљава у борби против штеточина у пољопривреди и као важан реактив (на јон SO_4^{2-}) у хемским лабораторијама.

21) Раствори CaCl_2 каткад се употребљавају као течности које служе за равномерно одржавање високих и niskих температура. Тачке кључања и мржњења таквих раствора у зависности од њихове концентрације изнете су овде:

gr CaCl_2 у 100 gr воде	25,0	41,5	69,0	101	137,5	178	222	268	292
Температура кључања ($^\circ\text{C}$)	...	105	110	120	130	140	150	160	170	175

gr CaCl_2 у 100 gr раствора	5	10	15	20	25	30	32,5
Температура мржњења ($^\circ\text{C}$)	-2,4	-5,9	-11,0	-16,6	-29,9	-48,0	-51,0

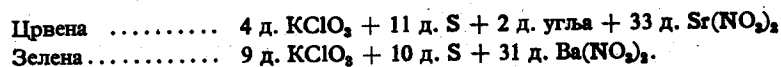
22) Осим нормалних халогенида познати су и неки халогениди једновалентних катјона ових елемената, од којих су нешто боље од других проучени CaCl , CaJ , CaF и BaCl . Прва три једињења добијају се загревањем на високим температурама одговарајућих нормалних халогенида с металним калцијумом, по схеми, например: $\text{CaCl}_2 + \text{Ca} = 2\text{CaCl}$. При лаганом хлађењу сви се они обратно распадају на нормални халогенид и метал. Међутим, врло брзим хлађењем својих растопина они се могу добити у облику лепо развијених кристала, који су обојени карактеристичном бојом црвенољубичастом за CaCl (предео постојаности $> 800^\circ$), мрком CaJ ($> 780^\circ$) и наранџастојумом за CaF ($> 1400^\circ$).

Халогениди једновалентног калцијума, једном већ расклађени, могу се чувати доста дуго. Али је због велике хигроскопности ових једињења неопходно потребно да се заштите од влаге из ваздуха, јер их вода одмах енергично разлаже по схеми, на пример: $2\text{CaCl} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$.

Хлорид једновалентног баријума постаје на катоди при електролизи растопљеног BaCl_2 . Услед тога добијање металног баријума електролизом знатно је теже него добијање Sr и Ca , и зато је подесније добити га путем редукције BaO (у вакууму) помоћу металног алуминијума на 1200° по схеми: $3\text{BaO} + 2\text{Al} + 19 \text{ ккал} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Ba}$. Различно од калцијума и стронцијума, који образују густо паковање коцке са центрисаним странама, баријум кристалише по типу CsCl .

23) Нитрати калцијума и стронцијума кристалишу обично са $4\text{H}_2\text{O}$. Загревањем до 100° лако се дехидратишу. Даљим загревањем нитрати прелазе у одговарајуће нитрите, а тек при јачем жарењу долази до разлагања на EO и оксиде азота. Потпуни распад бива тек на доста високом температурама.

24) Пиротехничке смеше, које при сагоревању дају различитом бојом јако обојене пламене, налазе широку примену у ватромету и у сигнализацији. Као пример дајемо састав црвене и зелене бенгалске ватре (у тежинским деловима):



Квалитет добивене смеше јако зависи од степена сувоће полазних материјала и брижљивости са којом је извршено млевење и мешање.

25) Добро растворан баријум перхлорат у анхидрованом стању енергично привлачи влагу и може да се користи као средство за сушење. По својој вредности у овом смислу $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ приближава се анхидрону (§ 1 доп. 23).

26) Растворљивост сулфата земноалкалних метала на обичним температурама износи приближно (молова по литру): $\text{CaSO}_4 - 8 \cdot 10^{-3}$, $\text{SrSO}_4 - 5 \cdot 10^{-4}$, $\text{BaSO}_4 - 1 \cdot 10^{-5}$, $\text{RaSO}_4 - 7 \cdot 10^{-6}$. Растворљивост у јакој сумпорној киселини знатно је већа, што је проузроковано делимичним стварањем комплекса. Одговарајућа комплексна једињења типа $\text{ESO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ добијена су и у слободном стању. Двојне соли одговарајуће комплексне киселине $\text{H}_2[\text{E}(\text{SO}_4)_2]$ са сулфатима Na , K , NH_4 познате су само код Ca и Sr . Релативно велика растворљивост $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$ искористићује се каткад у аналитичкој хемији да би се Ca одвојио од Sr , чија је аналогна со знатно мање постојана и мало растворљива у води.

27) Техничко печење гипса, ради добијања везивног материјала, не сме се вршити изнад 180° . Добити производ налази се у трговини под именом печеног гипса или албастера. Печење изнад 350° даје растворан облик безводног CaSO_4 , а изнад 500° — нерастворан, који се не може поново сјединити с водом, и према томе, не може се искористити као везивни материјал („мртвопечени гипс“).

Базне соли, састава $x\text{CaSO}_4 \cdot y\text{CaO}$ (хидраулични гипс), које постају при још јачем печењу, ($900-1200^\circ$), замешане с водом поново дају масу која се стврдњава. Ово стврдњавање изазвано је сједињавањем с водом и искристалисавањем материјала при чему се створени кристали тесно испреплећу и срасу једни с другима, што проузрокује велику механичку чврстоћу стврднуте масе. Она је у исто време врло постојана према дејству воде, променама температуре и т.д. Хидраулички гипс се примењује у грађевинарству за израду подова, степеница, транспарорника и т.сл., а и као везивни материјал. Материјал по својим особинама сличан хидрауличком гипсу, тзв. анхидритни цемент, може се добити, такође, ако се самлевеном природном анхидриту додају мале количине CaO . Сам хидраулички гипс био је познат још 2000 год. пре наше ере Египћанима, који су га употребљавали за извођење разних конструкција.

28) Осим других области примена, природни гипс (још боље — анхидрит) може да послужи као сировина за комбиновано добијање сумпорне киселине и цемента. У ту сврху ситно самлевена смеша CaSO_4 , песка, угљена и глине (а такође и малих количина оксида гвожђа, који у процесу игра улогу катализатора), пече се у ротационој цементној пећи. Сумпордиоксид који се ствара при печењу, одлази на прераду у сумпорну киселину, а чврст остатак даје цемент доброг квалитета.

29) Термичко распадање, аналогно распадању CaSO_4 , карактеристично је и за сулфате Sr и Ba , али настаје тек на знатно вишим температурама, нарочито у случају BaSO_4 (т. т. 1580°). Баријумсулфат добивен таложењем из раствора налази широку примену у индустрији минералних боја, а такође за израду неких врста картона и хартије (на пример, фотографске). Пошто је у води и разблаженим минералним киселинама нерастворан, BaSO_4 није отрован. Пошто уз то још и јако апсорбује рендгенске зраке његова водена суспензија даје се болеснику да је пије при рендгенисању желуца и црева.

30) Сулфиди Ca , Sr и Ba су чврсте беле материје. Теже од других раствара се CaS , чији, на обичној температури засићен раствор, садржи око 0,2 гр соли у литру. У раствору су неутрални сулфиди земноалкалних метала практично потпуно хидролизоване

по схеми: $2ES + 2H_2O \rightleftharpoons E(SH)_2 + E(OH)_2$. Лако растворљиви хидросулфиди који се стварају приликом хидролизе, могу се добити и у слободном стању. Од кристалохидрата ових једињења издвојени су $BaS \cdot 6H_2O$ и $Ca(SH)_2 \cdot 6H_2O$. Калцијумхидросулфид употребљава се у медицини за привремено отстрањивање длака (приликом операција). У ту сврху одговарајући део тела покрије се за 5 до 10 минута пастом од $Ca(SH)_2$ и глицирина.

31) Стварање сулфида ES је обично прва фаза при техничкој преради природних сулфата Ca, Sr и Ba у друга њихова једињења. Реакција тече на око 800° по једначини, на пример: $CaSO_4 + 3C + 79 \text{ ккал} = CaS + CO_2 + 2CO$. Према загревању у отсуству ваздуха ови сулфиди су врло постојани. Дејство сумпордиоксида на CaS на високим температурама може се искористити за добијање елементарног сумпора. Изнад 1000° реакција тече по схеми: $2CaS + SO_2 + 38 \text{ ккал} = 2CaO + 3S$. Баријумсулфид налази примену у индустрији минералних боја.

32) На сулфидима земноалкалних метала може се лепо посматрати појава *фосфоресценције*. Ова се састоји у томе што неке материје, пошто су претходно биле изложене светлости, продужују затим извесно време да осветљају у мраку. Суштина појаве састоји се у екситацији електрона фосфоресцентне материје под дејством светлости, а затим у њиховом поновном враћању на нижи енергетски ниво, што се спроводи с издвајањем светлости. Фосфоресцентне материје понашају се на тај начин као акумулатори светлосне енергије.

Способност да продужују да светле, после претходног осветљавања, имају не само сулфиди Ca, Sr и Ba већ и чврсти раствори неких тешких метала у сулфидима земноалкалних метала. Уколико се више тог сулфида налази у чврстом раствору утолико је јача фосфоресценција. Ипак, растворљивост сулфида тешког метала у истопљеном сулфиду земноалкалног метала је веома мала, и стога његов садржај обично није већи од 1 : 10.000. Боја зрачења дате фосфоресцентне материје зависи углавном од природе сулфида тешког метала.

Практични фосфоресцентни препарати (друкчије — „фосфори“ или „светлеће масе“) израђују се стапањем смеше појединих састојака, по могућству — хемиских чистих. Осим материја, које су неопходне за стварање сулфида тешких и земноалкалних метала, полазном материјалу додаје се обично и материје које служе искључиво за снижавање температуре топљења смеше („топител“). На пример, да би се добила светлосзелена фосфоресценција, помешају се 40 гр $SrCO_3$, 6 гр S, 1 гр Li_2CO_3 , 1 гр As_2S_3 и 2 мл раствора $TiNO_3$ (1 : 200) и добијена смеша загрева $3/4$ часа на 1200° . У овој рецептури Li_2CO_3 и As_2S_3 играју улогу топителја.

Добри фосфоресцентни препарати светле доста јако, а трајање њихова светљења мери се часовима. На овоме је заснована израда светлосних боја за бојадисање разних ноћних сигнала, мостовних ограда, железничких брана и т.д.

33) Поред нормалних сулфида познати су и полисулфиди Ca, Sr и Ba састава ES_x који налазе примену као јако средство за отстрањивање длака са крзна. У низу Ca — Sr — Ba постојаност ових полисулфида јако се повећава. Тако у безводном стању калцијумполисулфид уопште не постоји, док се са баријумом може добити не само BaS_2 (т.т. 925°), већ и BaS_3 (т.т. 554°).

34) Млевена природна креда често улази у састав разних китова. На пример, *порски кит* се справља пажљивим мешањем 4 дела креде са једним делом фирнајса (тежински делови). За израду пасте за зубе употребљава се вештачки направљена („таложна“) креда. У овом случају није дозвољена употреба природне креде, пошто она садржи тврде делове љуштурса (сл. 104), које могу да запарају глеђ и тако доведу до брзог упропашћења зуба.

35) Зависност положаја равнотеже термичке дисоцијације $CaCO_3$ од температуре види се из следећих података:

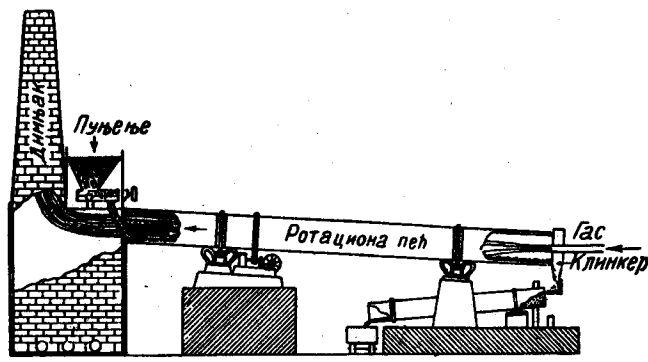
Температура ($^\circ C$) ..	550	600	650	700	750	800	850	897
Притисак CO_2 (мм) ..	0,4	1,8	6,9	22,2	63	167	372	760

Пошто термичка дисоцијација $BaCO_3$ иде много теже него у случају калцијумкарбоната, добијање BaO из природног баријумкарбоната обично се врши загревањем овога са угљем. Реакција тече према једначини: $BaCO_3 + C + 104 \text{ ккал} = 2CO + BaO$.

36) Тесто справљено из финосамлевог негашеног креча и воде (3—5 молекула H_2O на молекул CaO) брзо отврдне на рачун кристализације створеног калцијумхидроксида. Слично везивање креча у процесу гашења користи се при извођењу неких грађевинских радова.

37) При производњи *цементља*, смеша ситносамлевог кречњака и глине богате SiO_2 у одговарајућој размери загрева се до почетка синтеровања (1400 — 1600°) у специјалним ротационим пећима (сл. 308). То је мало нагнута, изнутра обложена ватросталним опекама челична цев пречника 2—3 м, а дужине неколико десетина метара. Пећ лежи на ваљцима и мотором се полако окреће. У њен горњи део непрекидно се уноси по-

лазна смеша, која се при свом постепеном кретању надоле све више и више загрева на рачун топлоте сагорелих гасова у пећи (или праха каменог угља). Испечени производ (цементни клинкер) после хлађења поново се брижљиво самеле. Место вештачке смеше кречњака и глине, често се употребљава природни лапорац погодног састава.

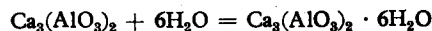
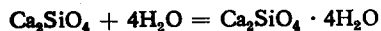


Сл. 308. Схема фабрикации цемента.

38) Састав цемента даје се обично у облику тежинских процената оксида који улазе у његов састав (углавном CaO , SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3). Први од њих игра у цементу улогу базног, остали — киселог анхидрида. Тежински однос $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ зове се хидраулични модул цемента и добра је карактеристика за његове техничке особине. Бројна величина хидрауличног модула разних врста обичног (тзв. портландског) цемента варира око 2. Типични, приближни резултати анализе цемента изнети су у табlici (теж. проценти):

Губитак при жарењу	2	SiO_2	22
Нерастворно у конц. HCl		Al_2O_3	6
остатак	0,5	Fe_2O_3	3
CaO	63	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0,5
MgO	1,5	SO_3	1,5

Везивање портланд цемента условљено је углавном реакцијама по схемама:



После првобитног везивања тврдоћа цемента се током времена даље постепено повећава. Основни узрок овоме је, изгледа, проширење процеса хидратације у дубину цементних зрна.

39) Осим портландског, велику примену има и „глинасти“ (бокситни цемент), приближног састава 40% CaO , 40% Al_2O_3 , 10—15% Fe_2O_3 и 5—10% SiO_2 . Главна хемиска једињења, која сачињавају овај цемент, су различити алуминати калцијума, углавном $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$. Процес његовог везивања проузрокован је претежно хидратацијом метаалумината са истовременим издвајањем алуминијумхидроксида, по схеми: $2\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2 + 10\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{Al}(\text{OH})_3$. Глијнасти цемент стврдњава се знатно брже од портландског и отпорнији је према дејству морске воде.

40) Да би се употребио као везивни грађевински материјал, цемент се обично меша с песком (неколико делова на један део цемента). Често се меша додаје и креч. Осим ових додатака који служе углавном за појефтинивање материјала, каткада се употребљавају и додаци специјалне намене. Тако се уношењем у цемент тзв. хидрауличких додатака (песковитог материјала и сл.) постиже повећање постојаности према морској води; додавањем CaCl_2 убрзава се везивање и стврдњавање цемента (на рачун стварања калцијумоксихлорида) и т.д. Да би се цементне површине учиниле непропустљивим за воду, премазују се раствором $\text{Mg}[\text{SiF}_6]$ или $\text{Zn}[\text{SiF}_6]$; дејством ових материја на CaO ствара се пихтијаста CaF_2 и силицијумова киселина, који потпуно запушавају поре стврднуте масе.

41) Осим употребе за спајање камена и опеке, цемент се сваке године све више употребљава за израду самосталног грађевинског материјала — *бетона*. То је смеша цементног теста с песком и истуцаним каменом природног или вештачког порекла (шљунак, крупан

песак, комадићи црепа, и т.сл.). Добро измешана бетонска смеша лије се у калупе где се и стврдњава. Врло често у унутрашњост ових калупа ставе се претходно жице од гвозђа, с којим бетон има скоро исти коефицијент топлотног ширења и добро се спаја. Овакав бетон зове се *армиран бетон*. Колико је велика потреба у цементу за поменуте сврхе, може се судити већ и по томе, што је, на пример, за израду канала Москва—Волга било утрошено 2,5 милиона кубних метара бетона.

42) Пресовањем под притиском цементног теста са азбестом (око 20%), може да се добије у облику танких плоча добар вештачки материјал за покривање кровова, такозвани етернит, терофазерит и т.д. Различно од гвозђа етернит и др. лоше проводе топлоту и не захтевају бојење. Недостатак је релативна кртоност.

43) Како привремена тако и стална *тврдоћа воде* мери се обично степенима тврдоће, према скали за чију је јединицу узета количина једног тежинског дела CaO у 100 хиљада делова воде. Количине других дивалентних метала прерачунавају се притом на еквивалентне количине CaO , док се једновалентни метали (Na , K) уопште не узимају у обзир. Збир степени привремене и сталне тврдоће одређује *целокупну тврдоћу воде*. По овој особини воде су окарактерисане следећим називима: *веома мека* (0—4), *мека* (4—8), *средње тврда* (8—12), *доста тврда* (12—18), *тврда* (18—30), *веома тврда* ($> 30^\circ$ целокупне тврдоће). Тврдоћа појединих природних вода варира у врло широким границама, од делова степена до неколико десетина степени, а код *створених вода* тврдоћа често зависи од годишњег доба, па чак и од невремена. „Најмекша“ природна вода је атмосферска (кишница, снег) која скоро и не садржи растворене соли.

44) Да би се вода потпуно омекшала, на место соде често се употребљава Na_2PO_3 , који таложити дивалентне метале у облику тешко растворених фосфата. У многим случајевима је веома рационално да се за омекшавање воде употреби *натријумхексаметафосфат* (IX § 5 доп. 30). Ова со може са успехом да се примени, такође, за скидање већ створеног слоја каменца.

45) Врло је интересантан начин омекшавања воде помоћу тзв. *пермутита*. Пермутити су вештачки алумосиликати *зеолитног* типа (X § 4 доп. 25), који се изводе од двобазне киселине збирног састава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Практично најважнији *натријумпермутит* може се добити стапањем кварца са каолином и содом. После млевења отопљене масе и обраде с водом остаје жућкастобела порозна маса пермутита, која се хемиски има замислити као *натријумова со* сложеног алуминосиликатног аниона $[\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}]^-$, који ћемо скраћења ради убудуће обележавати словом П. Када се тврда вода пропусти кроз довољно дебело слој *иситњеног натријумпермутита*, она се практично потпуно ослобађа дивалентних метала услед двоугубе измене, по схеми:



Пошто су ове реакције измене *реверсивне*, то се дејством јаког раствора кухињске соли на CaP поново добија *натријумпермутит*: $\text{CaP} + 2\text{NaCl} = \text{Na}_2\text{P} + \text{CaCl}_2$. Захваљујућу томе, употребљен пермутит може се регенерисати и поново пустити у рад. Према томе, у целом процесу омекшавања воде троши се само један релативно јефтин производ — NaCl .

46) У принципу аналогно пермутитној методи је *пречишћавање воде помоћу јони о-и змењивачких смола* (X § 2 доп. 28). Оне пружају далеко веће могућности, јер дозвољавају да се одговарајућим избором смола може вода да ослободи од било ког страног јона, тј. може потпуно да се пречисти.

47) *Стварање бикарбоната* Ca (и Mg) у речним водама, на рачун угљендиоксида апсорбованог из атмосфере, игра огромну улогу у процесу *дальег распоређивања соли* на земљиној површини. Израчунато је да реке односе у океан годишње приближно 600 милиона *и* калцијума у виду бикарбоната и карбоната. Када се релативно лако растворљиви бикарбонати не би стварали, ова би количина била несравњено мања.

Унесен у океан, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ не остаје као такав у морској води, (изузев у врло великим дубинама). Под дејством животне активности, разних углавном микроскопски малих, живих организама, он се разлаже на CO_2 , H_2O и CaCO_3 , при чему организми искоришћују нормални карбонат за изградњу, за њихов живот неопходних, кречних љуштурс (шкољке, оклопи). Колики је велики рад при том утрошен на извлачење калцијума види се из тога што, на пример, *острига* за изградњу своје шкољке мора пропустити кроз свој организам количину воде приближно 50 хиљада пута већу од своје сопствене тежине. Љуштуре морских организама садрже обично поред CaCO_3 мало *магнезијумкарбоната* (просечно око 1%, у појединим облицима — до 13%).

После изумирања организама судбина њихових кречних љуштурс може бити различита. Један део дејством угљендиоксида, који се налази у морској води, поново се раствара, други, знатно већи део, таложити се на дну океана, али на местима не сувише дубоким. У огромним, вековима ствараним, *наслагама љуштурс* деш вају се *лагани процеси разарања* везивног органског ткива, при чему заостаје њихова минерална основа. Морска вода, која

садржи CO_2 , постепено испира из карбонатних наслага угавном CaCO_3 , што проузрокује повећање релативне количине MgCO_3 у њима, и води каткад ка стварању огромних масива доломита $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ или магнезита (MgCO_3).

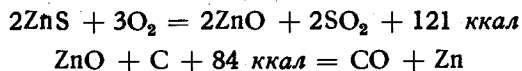
Услед геолошких потреса и пуцања земљине коре неке од ових наслага бивају изнете на површини или покривене стенама. У последњем случају, налазећи се под великим притиском, CaCO_3 лагано почиње да кристалише и постепено прелази у мермер. Вода која тече у дубоким слојевима земље, zasiћена угљендиоксидом, среће на свом путу наслага кречњака, преводи знатне количине CaCO_3 у бикарбонат и односи га са собом у раствореном стању. Током векова, на овај начин могу се створити огромне подземне пећине. Излазећи на површину земље воде zasiћене бикарбонатима губе велики део CO_2 и из њих се издваја CaCO_3 , градећи при том често дивне природне облике.

Главни правац савремене геохемијске историје калцијума је непрекидан прелаз, под природним условима, из силикатних једињења у карбонат. Као прва фаза овог прелаза је распадање стена, друга — преобраћење карбоната у бикарбонат и пренос овог у океан. Оба ова процеса, која воде к а р а с е ј а в а њ у калцијума, не стоје у непосредној вези с органским животом. Напротив, с њом је у најтежијој вези последња фаза трансформације — к о н ц е н т р и с а њ е калцијума из вода океана: изгледа да се може претпоставити да све природне насlage калцијумкарбоната потичу од некадашњих морских организама.

§ 4. Подгрупа цинка. — По распрострањености у природи цинк и његове аналогije стоје далеко иза одговарајућих елемената подгрупе калцијума. Количина цинка у земљиној кори цени се на 0,001%, кадмијума — на $8 \cdot 10^{-6}\%$, а живе — на $6 \cdot 10^{-7}\%$.^{1, 2}

Сва три елемента срећу се претежно у облику сулфида типа ES. За индустрију најважније руде цинка и живе јесу минерали с ф а л е р и т (ZnS) и ц и н а б а р и т (HgS). Аналоган њима природни сулфид кадмијума — минерал г р и н о к и т (CdS) — као самосталан налази се необично ретко. Напротив, у малим количинама он је скоро редован пратилац цинкових руда. Осим ZnS , важна цинкова руда је минерал с м и т с о н и т (ZnCO_3). У природним налазиштима минерали цинка врло често се срећу заједно с оловним и сребрним рудама. Већина оваквих п о л и м е т а л н и х (који садрже неколико метала) руда садрже такође кадмијума.

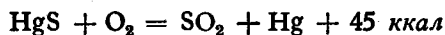
Процес добијања металног Zn (и Cd) из руда изводи се у две фазе. Најпре се пржењем на ваздуху сулфид преводи у оксид и затим се овај редукује угљем:



Паре метала, које се стварају приликом последњег процеса, одилазе са струјом CO и кондензују се у сабирним судовима. Један део ипак одилази даље и таложи се затим у облику врло финог праха. Овај се делимично поновно прерађује, а делимично као такав продаје под називом ц и н к о в о г п р а х а.^{3, 4}

Поред редукције цинк-оксида с угљем често се за добијање метала примењује и електролиза. У том случају пржењем руде добијени ZnO раствара се у сумпорној киселини. Добијени раствор ZnSO_4 служи као електролит из кога се затим издваја цинк.

С обзиром на непостојаност HgO на високим температурама, добијање металне живе знатно је упрошћено и своди се у суштини само на једну реакцију:



Издвојене паре металне живе хватају се у специјалне пријемнике где се кондензује у течност. Пречишћавање живе врши се поновном дестилацијом.^{5, 6}

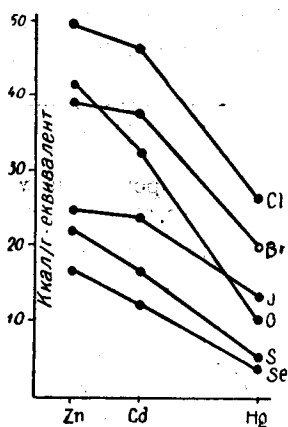
У слободном стању елементи подгрупе цинка су бели метали са плавкастом (Zn) или сребрнастом (Cd, Hg) нијансом. На влажном ваздуху они се покривају оксидном превлаком и губе свој сјај. Сва три метала (нарочито жива), лако се топе и доста лако испаравају и то као једноатомни молекули. Неке физичке константе изнете су у табlici:

Особине	Zn	Cd	Hg
Специфична тежина	7,1	8,7	13,55
Температура топљења (°C)...	419	321	-39
Температура кључања (°C) .	907	767	357
Електропроводљивост (Hg=1)	16	13	1

Супротно ковном и истегљивом кадмијуму, цинк је под обичним условима доста крт. Цинк и жива већ одавно налазе широку примену у техници, док је кадмијум тек релативно недавно почео да се примењује у индустрији.⁷⁻¹³

Сва три елемента лако граде међу собом и с многим другим металима легуре. Донекле засебно место међу њима заузимају легуре живе (тзв. *амалгами*), од којих су многе при релативно малим количинама раствореног метала течне или тестасте.¹⁴⁻¹⁷

У додиру са сувим ваздухом Zn, Cd и Hg не мењају се на обичној температури. Довољно загрејани Zn и Cd сагоревају у оксид ЕО плавкастим (Zn) или црвеним (Cd) пламеном; жива се, међутим, оксидише само лагано.



Сл. 309. Топлота стварања једињења Zn, Cd и Hg.

У напоном реду цинк стоји лево од гвожђа, кадмијум — нешто више десно од њега, али лево од водоника, жива, међутим, — знатно даље удесно од овог. Без обзира на то што су Zn и Cd, према томе, елементи јаче металног карактера него водоник, ипак га они практично не истискују из воде, јер се површина метала брзо покрије заштитном оксидном превлаком. У разблаженој HCl и H₂SO₄ цинк се лако раствара, кадмијум — лагано, а жива се уопште не раствара. Напротив, у азотној киселини сва три елемента се лако растварају. Од својих аналога цинк се разликује растворљивошћу и у jakim растворима алкалија.¹⁸⁻²⁰

Цинк и кадмијум дају само један ред једињења, која одговарају дворалентним једињењима. За живу је поред тога карактеристичан ред

једињења у којима је она формално једновалентна. О једињењима овог последњег типа говорићемо засебно на крају овог параграфа. Супротно не врло отровним једињењима Zn и Cd , жива, како она сама, тако и њена једињења, изванредно су отровни.²¹

Оксиди цинка и његових аналозија (ЕО) могу се добити непосредним сједињавањем елемената с кисеоником при загревању. Супротно белом ZnO аналогни оксиди Cd и Hg обојени су тамно (CdO) и отворено црвено (HgO). Ако је оксид живе врло танано самлевен онда је жуте боје. У овом жутом облику HgO се издваја такође у свим оним случајевима када оксид живе постаје у растворима услед хемиских реакција. У води се оксиди Zn , Cd и Hg скоро не растварају, док се у киселинама лако растварају, градећи одговарајуће соли.²²⁻²⁴

Оксидима ЕО одговарајући хидроксиди $[E(OH)_2]$ цинка и кадмијума издвајају се у виду белог пахуљичастог талога, када се јаким алкалијама дејствује на растворе соли Zn и Cd . Цинкхидроксид је амфотерно једињење (код кога преовлађују базне особине над киселим) и зато се раствара у вишку јаким база градећи *цинкаите* (на пример K_2ZnO_2). Код кадмијумхидроксида јасно су изражене само базне особине. У киселинама се оба хидроксида лако растварају, градећи одговарајуће соли.

Аналогни хидроксид живе $[Hg(OH)_2]$ отпушта воду већ у тренутку свога стварања. Због тога се дејством јаким алкалија на живине соли не издваја $Hg(OH)_2$ већ жут оксид живе. У вишку алкалија овај се не раствара, док са киселинама лако гради соли.²⁵⁻²⁹

Пошто су сами катјони Zn^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} безбојни то је и већина њихових соли безбојна. Нитрати и сулфати цинка и његових аналозија лако се растварају у води. Растворљивост флуорида јако се повећава у низу $Zn—Cd—Hg$, док се код осталих халогенида (и већине осталих соли) у овом низу нагло смањује. Једињења слабих неорганских киселина (H_2CO_3 , H_2S и т.сл.) по правилу се мало растварају у води.

Неке соли Cd^{2+} и Hg^{2+} (а делимично и Zn^{2+}) показују у раствору знатно мањи степен дисоцијације но што то нормално одговара типу MX_2 . То се односи, на пример, на халогениде Cd и Hg (изузимајући флуориде), при чему се степен дисоцијације брзо смањује у низу $Cl—Br—I$. Нарочито је мало дисосован меркурицијанид $[Hg(CN)_2]$, чији раствор скоро не проводи електричну струју. Супротно халогенидима, нитрати и сулфати Cd^{2+} и Hg^{2+} нормално су дисосовани.

Нормално дисосоване соли Zn и његових аналозија подложне су у раствору хидролизе, при чему се она у низу $Zn—Cd—Hg$ појачава. Напротив, мало дисосована једињења Cd и Hg хидролизована су само незнатно. Неке соли Zn , Cd и Hg лако граде комплексна једињења између којих преовлађују типови $M[EX_3]$ и $M_2[EX_4]$. Као пример, може послужити у води добро растворљив калијуммеркуријодид — $K_2[HgJ_4]$. Многе соли Zn , Cd и Hg налазе разноврсну практичну примену. Тако веома разблажен раствор $HgCl_2$ („сублимат“) је једно од највише употребљаваних дезинфекционих средстава.³⁰⁻⁴

Од оба друга елемента ове подгрупе жива се јако разликује тиме што је познат читав низ њених једињења у којима је она формално једновалентна. Као што показују резултати огледа изведени на разне начине, у самој ствари у свим тим једињењима налази се атомска група — Hg_2 —. Сматра се обично да су у њој оба атома живе двовалентна, али да је по једна валенца сваког од њих утрошена на међусобно везивање по схеми: — $Hg—Hg$ —. Пошто се при електролитичкој дисоцијацији ова група не разлаже, то се у раствору налази сложен јон Hg_2^{2+} .

Материје, које у свом саставу садрже групу — Hg_2 — зову се меркуро — једињења. Као обичан полазни материјал за добијање осталих једињења овог типа служи у води лако растворљив меркуронитрат [$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$], који постаје када HNO_3 дејствује на вишак живе према једначини:



Од меркуросоли примену налази углавном у води скоро потпуно нерастворан меркурохлорид (Hg_2Cl_2), који се употребљава у медицини под именом „каломел“.

Јон Hg_2^{2+} безбојан је. Већина соли које се од њега изводе мало су растворне у води. Неке лако растворљиве соли јако су дисосоване и у раствору приметно хидролизоване. При довољном разблажењу њихових раствора таложје се базне соли (најчешће жуте боје). Да би се ово спречило, раствор $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ обично се закисељава азотним киселином.

Дејством оксидационих средстава меркуро једињења доста лако прелазе у одговарајућа меркури једињења. У раствору таква се оксидација постепено дешава већ под утицајем кисеоника из ваздуха (да би се ово предупредило обично се азотном киселином закисељеном раствору $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, додаје мало металне живе). Обратно, редукциона средства лако преводје меркури једињења у одговарајућа меркуро једињења. У вишку довољно јаког редукционог средства процес иде до издвајања металне живе.⁴⁹⁻⁵⁷

Упоредјујући Zn , Cd и Hg са главним елементима друге групе — берилијумом и магнезијумом — може се навести низ сродних особина међу њима. Тако, за цео низ Be-Hg заједничко је то што не граде једињења са водоником и што њихове соли не боје пламен. Неке особине мењају се врло правилно у низу Be-Hg . Ту долазе, на пример, температуре топљења и кључања елемената, које се постепено смањују при прелазу од Be ка Hg .

Слична правилност још је карактеристичнија за промене многих других особина у низу Be-Ra . У том низу наилазимо, на пример, на приметно појачање базног карактера хидроксида и повећање њихове растворљивости у води, на строгу поступност пораста атомских и јонских радијуса, на повећање термичке постојаности соли и т.д.

Сравњујући оба поменута упоређења, лако је увидети да с тачке гледишта правилне промене особина самих елемената Be и Mg могу бити укључени као први чланови обе подгрупе, међутим, са гледишта особина једињења — само као чланови подгрупе калцијума.⁵¹

Допуне

1) Од елемената ове подгрупе жива је од најдавнијих времена била позната човечанству. Има података о томе да су се живини препарати употребљавали у Кини за лечење губе још 3000 година пре наше ере. Нарочито важан значај придавали су живи алхемичари који су је сматрали носиоцем металних особина и неизоежним састојком свих метала. Европљани су се упознали с цинком крајем средњег века, док је у Кини овај метал био познат знатно раније (сл. 310). Кадмијум је пронађен 1817 год.

2) Цинк припада броју у биолошком погледу врло занимљивих елемената. Биљке обично садрже Zn у количинама од $10^{-4}\%$, али у појединим врстама количина се знатно повећава. Тако боквица садржи 0,02%, а љубичица 0,05% цинка. Утврђено је да су мале количине цинка неопходне за нормални прираштај и родност веома многих биљака. У односу на животиње ово је доказано опитима на мишевима. Цинк веома потстиче и развијање разних буђи и гљива (на пример, квашчевих гљивица). У пепелу неких врста љуштура налази се до 12% овог елемента. Човечији организам садржи више од 0,001%, при чему су нарочито богати зуби (0,02%), нервни систем и полне жлезде. Занимљиво опажање учињено је код риба: показало се да за време парења Zn из ткива тела мужјака прелазу у икру.

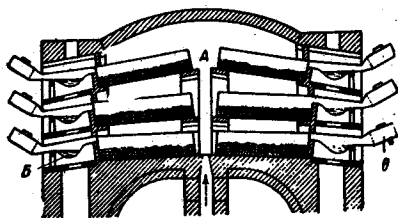
3) Схема пећи која се употребљава за добијање цинка из руда показана је на сл. 311. Смеша пржене руде и иситњеног угља ставља се у шамотне реторте *A*, загрејане до 1200° помоћу сагоренања генераторског гаса који струји око њих. Течни метал се скупља у кондензаторима *B*, припојеним реторгама (чија се температура одржава на око 450°), а цинков прах — у лименим кутијама *B*, хлађеним спољним ваздухом. Пречишћавање цинка од примеса *Pb* и *Fe*, које се обично налазе у сировом производу, изводи се претапањем, на што је могуће нижим температурама или дестилацијом. Цинков прах садржи обично $80-90\%$ *Zn*, $15-5\%$ *ZnO*, око $0,4\%$ *Zn₃N₂*, променљиве количине *Cd*, *Pb* и *Fe*, а понекад такође примесе *As*, *Sb*, *Cu* и *SiO₂*.

4) Услед веће испарљивости кадмијума у поређењу с цинком (сл. 312) овај се метал скупља углавном у цинковом праху. Да би се одатле добио употребљава се било фракциона дестилација или се прах раствара у H_2SO_4 и на раствор дејствује металним цинком. При том се по реакцији $Cd^{++} + Zn = Zn^{++} + Cd$ издваја кадмијум као сунђераста маса, која се затим пречишћава електролизом или дестилацијом метала.

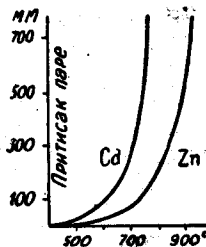
5) Поред оксидационог пржења цинабарита, понекада се примењује и дејство *Fe* или *CaO* на *HgS* према реакцијама: $HgS + Fe + 3 \text{ ккал} = FeS + Hg$ или $4HgS + 4CaO + 28 \text{ ккал} = CaSO_4 + 3 CaS + 4Hg$.



Сл. 310. Добијање цинка у древној Кини.



Сл. 311. Схема пећи за добијање цинка



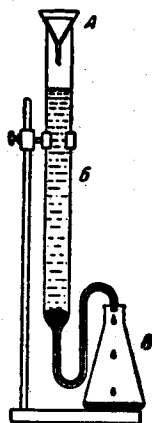
Сл. 312. Напон пара кадмијума и цинка.

6) Ради пречишћавања живе у лабораторијума употребљава се обично прост уређај показан на сл. 313. Нечиста жива сипа се на цедило од хартије, које се налази у леваку *A* и чије је дно фино пробушено чиром. Кроз отвор жива у врло ситним капима пада у дугачку цев *B* напуњену разблаженом HNO_3 , која садржи 5% $Hg_2(NO_3)_2$. Док се на цедило од хартије задржана прашина и сл., дотле се жива, пролазећи кроз раствор на рачун реакције, по схеми, на пример: $Cu + Hg_2(NO_3)_2 = Cu(NO_3)_2 + 2Hg$ ослобађа од примеса свих метала који стоје више улево у напонском реду. Пречишћена жива скупља се у боци *B*. За обичне лабораториске сврхе довољно је неколико пута поновити пречишћавање живе описаним начином. У случају да је неопходно даље пречишћавање (а такође да би се жива ослободила примеса од *Ag* и *Au*), жива се мора неколико пута предестилисати у вакууму.

7) Загрејан на $100-150^{\circ}$, цинк постаје веома крван и тегљив, напротив, изнад 200° — постаје толико крт да се лако може стучати у прах. Таква промена особина проузрокована је, изгледа, претварањем обичног цинка изнад 200° у другу алотропску модификацију.

Већи део целокупног произведеног металног цинка употребљава се за поцинковање гвожђа, (т. за његово прекривање танким слојем цинка), у циљу чувања од рђања. Најтања опна базног карбоната (приближног састава $ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$, која се под атмосферским условима ствара на површини цинка, добро заштићује метал од даље оксидације и због тога израде из поцинкованог гвожђа (кровови, водоводне цеви, ведрa и др.) могу да служе сразмерно дуго. Знатне количине цинка употребљавају се у облику легура с другим металима.

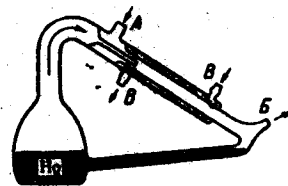
8) Главна употреба кадмијума је у вези са производњом тзв. алкалних акумулатора. Кадмијум је такође уобичајен састојак лако топљивих легура; кадмад улази у састав метала за типографска клипса, а као легура за живом (25% Cd) употребљава се за пломбирање зуба. Његова легура са Cu (1,5%) и Mg (1%) претставља материјал високог квалитета за лежишта за осовине. Пошто мале примесе Cd силно повећавају јачину бабра, а при томе не смањују његову електропроводљивост, кадмијум се примењује за израду електричних проводника.



Сл. 313. Пречишћавање живе.

9) Жива испољава неке занимљиве особине. Раствара се у истошљеном фосфору, али се при хлађењу раствора поново издваја у хемиски неизменљеном стању. Жива је слична води у том погледу што се њена специфична топлота почев од тачке топљења па све до 80° поступно снижава и тек затим почиње веома лагано да повишава. Лаганим снижењем температуре веома чисте живе, може да се изазове прехлађење за 20° испод нормалне температуре мржења. Комади чврсте живе при меусобном додиру се спљњују скоро тако лако, као и њене течне капи. Већ у присуству трагова озона жива губи своју покретљивост и суд у коме се налази превлачи се танком скрамом. Највеће количине живе троше следеће индустрије: електротехничка (исправљачи наизменичне струје, кварцне лампе итд.), фармацеутска (препарати за лечење кожних болести, стомачних обољења итд.), минералних боја и експлозива. Осим тога, жива налази примену у врло многим другим, најразноврснијим областима.

10) Не веома знатна по количинама, али веома важна је примена живе за добијање високог вакуума (II § 1 доп. 6). За ово обично служи и живина вакуум пумпа израђена из стакла или метала,



Слика 314. Схема живине вакуум пумпе

а израђена из стакла или метала, схематски приказана на сл. 314. Загревањем до кључања живе, која испуњава доњи део суда добија се непрекидна струја паре, која великом брзином улази кроз узану цев у простор хлађен споља водом (B), припојен преко A за суд који се може одвојити. Брза струја атома живе својим ударима тера молекуле издвојеног гаса ка одводу B, где ти молекули падају под утицајем грубље пумпе, која у целом систему претходно ствара вакуум од 0,1—0,01 мм живиног стуба. Саме живине паре кондензују се у хлађеином простору и течна жива поново улази у суд који се загрева. Уређај ради непрекидно и може да да вакуум са притиском до стотимилонитог дела милиметра живиног стуба.

11) Извесну ограничену примену налази жива као топлоноша (радио тело) у парним машинама. Комбиновање оваквих машина са обичним који раде са воденом паром, даје битно повећање коефициента корисног дејства.

12) Друга нова могућност искоришћавања живе постоји у светлосној техници. Са гледишта искоришћавања електричне енергије у медицини врло много употребљавана живина кварцна лампа („планинско сунце“) знатио је боља од обичних електричних сијалица. Ове дају светлост за свега око 10% употребљене енергије струје, док око 70% долази на инфрацрвено зрачење, а око 20% прелази непосредно у топлоту. Код живине лампе однос је друкчији: на видљиву светлост (плавозелене нијансе) овамо долази око 25% утрошене енергије струје а велики део остатка троши се за стварање ултраљубичастих зракова.

Сама по себи светлост живине лампе није добра за осветљавање, јер се по спектралном саставу јако разликује од сунчеве. Али се ова разлика може отстранити на тај начин што ће се употребити целисходно изабране флуоресцентне материје, које под дејством ултраљубичастих зракова дају видљиву светлост која допуњује спектрални састав светлости живине лампе. На унутрашњу површину лампе нанесени флуоресцентни слој може да се састоји, например, из калцијумволфрамата с малим примесима једињења самаријума (која су окарактерисана интензивном црвеном флуоресценцијом). Тако се добија извор беле светлости, много економичнији и упоређењу са обичним електричним сијалицама.

13) Светска производња цинка у 1800 год. износила је 1 хиљ. ш, у 1900 год. 480 хиљ. ш. и 1940 год. 1.800 хиљ. ш. (без СССР).

Пошто се велики део искоришћених цинкових руда није прерађивао на кадмијум, то је годишња светска производња кадмијума дуго времена била сасвим мала. У 1900 год. она је износила само 13 ш, али је затим почела брзо да расте и у 1939 год. претшла је 4 хиљ. ш. (без СССР).

Годишња светска производња живе још 80-их година прошлог века држала се приближно на 4 хиљ. *ш*. Тек у последње време она је почела донекле да расте и у 1940 год. износила је 6 хиљ. *ш*. (без СССР).

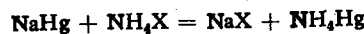
14) Неки метали (Au, Ag, Sn и тд.) лако се легирају са живом, други (напр. Cu) само у фино спрашеном стању или при загревању. У многим случајевима амалгами се згодно добијају електролизом, при чему се одговарајући метал издваја на катода која је начињена од металне живе. Најзад, постоји низ метала (Mn, Fe, Ni и др.) који практично не граде амалгаме.

Амалгами имају доста велики значај за практичну хемију. Напр., на лакој растворљивости Au и Ag у живи заснована је метода екстракције ових метала из стена у којима се налазе. Неки амалгами (Ag, Cd и др.), који се при загревању лако размекшавају, али су на температурама човечијег тела (37°) потпуно чврсти, служе за пломбирање зуба. Амалгам талијума (8,5% Tl) — који очвршћава тек на —60° употребљава се за справљање нискотемпературних термометара. Доста разноврсну примену налазе амалгами у електротехници итд.

15) По својој хемиској природи амалгами су слични другим легурама. Проучавање неких од њих методама физичко-хемиске анализе показало је да постоји низ једињења живе с одговарајућим металом. На пример у систему Hg-K утврђена су следећа једињења: KHg_2 , K_2Hg_6 , KHg_3 , KHg_2 , KHg . У другим случајевима (на пример, Hg—Zn) не опажа се стварање сличних једињења. Реакције неких метала са живом, нарочито оних који стоје лево у напоном реду, т.ј. најактивнијих, дешавају се с ослобађањем знатних количина топлоте. Могуће је да је ово везано са настајањем равнотеже по схеми $\text{E} + \text{Hg} \rightleftharpoons \text{E}^+ + \text{Hg}^-$ и делимичним образовањем једињења јонског карактера.

16) Без обзира на ослобађање топлоте, при с вањању амалгама, метал који се у њему налази битно не мења своје хемиске особине. На пример, при додиру натријумамалгама са водом издваја се водоник, а у раствору постаје NaOH, т.ј. реакција иде исто тако као и у случају металног натријума. Ипак, она тече много мирније. На томе је заснована примена натријумамалгама као редукционог средства.

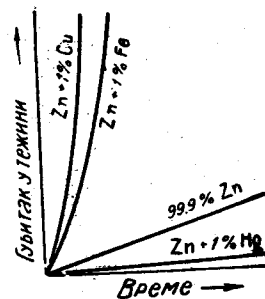
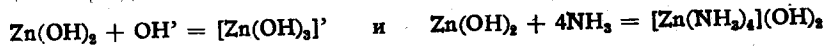
17) Дејство натријумамалгама на јаке растворе ма какве амонијумове соли састоји се у замени натријума радикалом NH_4 . Овај радикал је у амалгаму знатно постојанији но у слободном стању и разлаже се на NH_3 и водоник релативно споро. Под претпоставком да састав амалгама Na и NH_4 одговара формули MHg , процес стварања и распадања амонијумамалгама може се изразити овим једначинама:



18) Док се обичан, трговачки цинк, који садржи примесе других елемената (углавном мање активних метала и As) лако раствара у разблаженим киселинама (Сл. 315), догле хемиски чист цинк реагује са овима само веома споро. То је проузороковано тиме што водоник, који се у првом тренутку издваја на површини чистог цинка, покрива овај најтањом превлаком и на тај начин га изолије од течности. Ако, напротив, у цинку има примеса мање активних метала, то се водоник издваја управо на њима (V § 7 доп. 2), а делови површине, које заузима сам цинк, остају незаштићени.

19) Штетан утицај примеса на постојаност цинка према киселинама отстрањује се амалгамисањем његове површине, захваљујући чему ова постаје поново изједначена. Слично хемиски чистом металу, у киселину замочена амалгамисана цинкова плочица практично се не раствара све док се не доведе у додир са плочицом мање активног метала који се налази у истој течности. Према томе, галвански елемент са електродом од амалгамисаног цинка дејствује само ако између оба њихова пола постоји контакт (преко мреже, у којој се искоришћава рад елемената); иначе, у осталом времену, цинк се не троши. Напротив, неамалгамисана електрода од техничког цинка растварала би се у киселинама и онда када елемент не ради.

20) Раачито од алуминијума, цинк се раствара не само у јаким алкалијама већ и у амонијаку. Хемизам растварања у оба случаја може се изразити једначинама $\text{Zn} + 2\text{OH}^- = \text{H}_2 + \text{Zn}(\text{OH})_2$ и затим:



Сл. 315. Утицај примеса на брзину растварања Zn у сумпорној киселини.

Суштина процеса састоји се у скидању заштитног слоја с метала (према једној од двеју последњих реакција), услед чега се омогућава његова даља реакција са водом (по првој реакцији). Растворљивост цинка у јаким растворима амонијумових соли у води је за делимичном хидролизом ових, захваљујући чему се у течности налази увек мала количина NH_3 и слободне киселине које скидају заштитни слој.

Захваљујући дејству алкалија, према горе наведеним реакцијама, у јако алкалној средини цинк је веома активно редукционо средство. Напр. нитрати се редукују под тим условима до амонијака.

21) При јаком тровању живиним солима брзо се разарава делатност црева (што је често праћено повраћањем), настају отоци, јако запаљење десни и постепено опада срчана делатност (опадање pulsa, нагло снижавање температуре тела, обамрлост). Смртна доза HgCl_2 износи 0,3 гр. орално узето. Као противотров за прву помоћ дају се средства за повраћање (ако нема лекова — голицање непаца), а затим млеко и беланце јајета. Жива се издваја из организма углавном преко бубрега.

До хроничног тровања (у индустрији која се бави прерадом живе и њених једињења) долази разним путевима, пошто сви површински делови тела (чак и неповређена кожа) добро упијају живу. Обично се ово испољава пре свега на слузастој облози усне дупље. Карактеристичан је знак металан укус на живу, разарање десни, јако лучење пљувачке. Услед тога развијају се ране на деснима, испадају зуби, настају поремећаји код органа за варење и нервног система. Ако уношење отрова у организам иде врло споро, сви поменути знаци тровања могу се и не појавити, али у првом реду настаје поремећај нервног система: лака узбудљивост, лако дрхтање појединих делова тела, слабљење памћења. Максимално допуштен садржај живе у ваздуху индустријских предузећа износи 0,00001 мг/л.

С обзиром на доста приметан напон паре живе (око 0,001 мм под обичним условима), постоји опасност хроничног тровања у свим просторијама где се жива налази у додиру с ваздухом. Нарочито се она појачава у оним случајевима када у разне пукотине и т.сл. упадне много ситних капица живе чији је напон паре још већи, а целокупна површина испаравања врло велике. Зато у затвореном простору случајно просута жива мора се најпажљивије покупити. Да би се ситне капи живе, запале у пукотине, извукле, добро је употребити листиће станјола који се добро превлаче живом. После што је могуће бољег удаљења сва места на којима се могла задржати жива посипају се сумпорним цветом.

22) Термичка постојаност оксида ЕО смањује се у низу Zn—Cd—Hg : ZnO и CdO сублимишу, делимично дисоцирајући се на елементе, тек на високим температурама (1950° одн. 1813°), а у случају HgO распадање иде лако већ на 400°. Као што показују резултати испитивања рендгенским зрацима, жут HgO има исту кристалну структуру, као и црвен и разликује се од овог само величином појединих зрнаца. При загревању црвеног HgO (не до распадања) он поцрни, а пошто се охлади постаје опет црвен. Промена боје у зависности од температуре опажа се и код ZnO (у овом случају: бео \rightleftharpoons жут), али само при јаčem загревању. Растворљивост ZnO , CdO и HgO износи 3 одн. 5, одн. 50 мгр на литар H_2O .

23) Цинкосид налази широку практичну примену у изради постојаних белих боја, у козметички итд. Црвени HgO састојак је боја за подводне делове лађа и служи као сировина за добијање многих других живиних једињења, жути HgO налази широку примену у фармацеутској индустрији за израду разних масти.

24) Пероксидно једињење цинка, састава $2\text{ZnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, може се добити дужим дејством безводног водоникпероксида на Zn(OH)_2 . То је бео прах који већ при слабом загревању испушта кисеоник. Има знакова да је могуће аналогним путем добити такође кадмијумпероксид — CdO_2 . Пероксид живе (HgO_2) се ствара у облику црвеног праха при додатку H_2O_2 и K_2CO_3 алкохолном раствору HgCl_2 .

25) Таложење цинкидиоксида у процесу неутрализације киселог раствора; догађа се при $\text{pH} = 6,0$. Његовој дисоцијацији по базном типу одговарају следеће вредности константи: $K_1 = 4 \cdot 10^{-5}$ и $K_2 = 2 \cdot 10^{-1}$. Меркурихидроксид је веома непостојан и равнотежа $\text{Hg(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$ јако је померена у десно. За поступне константе базе дисоцијације Hg(OH)_2 нађене су вредности: $K_1 = 7,10^{-12}$ и $K_2 = 2 \cdot 10^{-23}$. Кадмијумхидроксид се таложи при $\text{pH} = 6,7$, а меркуриоксид — при $\text{pH} = 7,3$.

26) Слично станима, алуминатима итд. цинкати су у воденом раствору јако хидролизовани и могу постојати само у вишку алкалија. Процес њиховог стварања под овим условима у основи се састоји, изгледа не у замени водоника у Zn(OH)_2 металом, већ у адјекцији јона OH^- од стране молекула хидроксида. Неки на тај начин постали цинкати, на пример, $\text{Na}[\text{Zn(OH)}_3]$, $\text{Na}_2[\text{Zn(OH)}_4]$, $\text{Ba}_2[\text{Zn(OH)}_6]$, издвојени су и у чврстом стању. Знатно већи број цинката може се добити стапањем ZnO са оксидима других метала. Овакви, сувим путем добивени цинкати практично се у води не растварају.

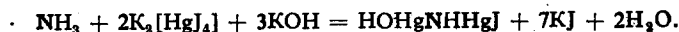
27) Киселинска функција Cd(OH)_2 је веома слабо изражена и кадмати, аналогни цинкатима, могу да се добију само дугим загревањем (до кључања) суспензије Cd(OH)_2 у веома концентрованим алкалијама. У облику безбојних кристала издвојени су $\text{Na}_2[\text{Cd(OH)}_4]$ и $\text{M}_2[\text{Cd(OH)}_6]$, где је $\text{M} = \text{Sr}$ или Ba .

28) Осим у јаким алкалијама $Zn(OH)_2$ се раствара и у растворима амонијака. Аналогно се понаша и $Cd(OH)_2$. У оба случаја растварање је условљено постајањем комплекса по схеми $E'' + xNH_3 = [E(NH_3)_x]''$, где величина x зависи од концентрације амонијака. Као нека просечна величина може се узети да је $x = 4$. Под овом претпоставком израчунате константе непостојаности амонијака Zn и Cd износе $3 \cdot 10^{-11}$ и $8 \cdot 10^{-8}$. Одавде следује да је много постојанији први од њих.

29) По понашању својих једињења према амонијаку жива се знатно разликује од цинка и кадмијума. Комплексни производи адисије NH_3 по типу аналогном јонима Zn^{2+} и Cd^{2+} нису карактеристични за јон Hg^{2+} и постају само у присуству вишка јаког раствора амонијумових соли. Под тим условима били су добивени, на пример, $[Hg(NH_3)_4]SO_4$ и $[Hg(NH_3)_4](ClO_4)_2$. Најпознатије једињење оваквог типа је $[Hg(NH_3)_2]Cl_2$ („топљиви бели преципитат“), који постаје као бео, кристалан талог када се амонијаком дејствује на раствору $HgCl_2$, који садрже вишак јаког раствора NH_4Cl . Занимљиво је да и у раствору комплексних амонијаката јон Hg^{2+} много јаче држи два молекула NH_3 него друга два.

Много типичније за Hg^{2+} је стварање производа у којима је замењен водоник у NH_3 . Ово се лако дешава када се са NH_4OH дејствује на разна једињења живе. Тако, у раствору $HgCl_2$ по реакцији $HgCl_2 + 2NH_3 = NH_2HgCl + NH_4Cl$, издваја се бео талог a и d , NH_2HgCl („неопљиви бео преципитат“). Оба „преципитата“ налазе примену у медицини.

Од других производа, који постају када се амонијаком дејствује на Hg^{2+} , за живу су врло карактеристичне разне соли и мидне базе, којој одговара формула $NH(NH_2OH)_2$. Сама слободна база може се добити ако се амонијаком дејствује на жути оксид живе и производ реакције пакљиво осуши у атмосфери амонијака. Њене соли постају, на пример, дејством $NH_4(OH)$ на раствору разних соли Hg^{2+} с кисеоничним киселинама. Најпознатији је мрки јодид, који се таложу када се на амонијак (или амонијумове соли) дејствује алкалним раствором $K_2[HgI_4]$. Стварање тече по једначини:



Ова реакција служи за доказивање амонијака.

30) Халогениди Zn^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} су безбојне (изузимајући црвени HgI_2) кристалне материје. Бројне вредности које карактеришу неке њихове особине изнете су у табlici (растворљивост у молонима на литар H_2O под обичним условима):

Особине	Zn*				Cd				Hg			
	F	Cl	Br	J	F	Cl	Br	J	F	Cl	Br	J
Температура топљења (°C)	872	313	394	446	1100	568	567	388	645	276	237	259
Температура кључања (°C)	1500	732	650	624	1750	960	863	713	650	302	322	354
Специфична тежина	4,8	2,9	4,2	4,7	6,6	4,1	5,2	5,7	8,9	5,4	6,1	6,3
Растворљивост	5.10^{-5}	27	21	14	0,3	7	4	2,5	хидролиза	0,3	0,017	$1,3.10^{-4}$

Структура молекула HgX_2 у стању пара одговара линијској структури [$d(HgCl) = 2,20 \text{ \AA}$; $d(HgBr) = 2,40 \text{ \AA}$; $d(HgI) = 2,55 \text{ \AA}$]. Исто је ово утврђено за халогениде кадмијума и ZnI_2 .

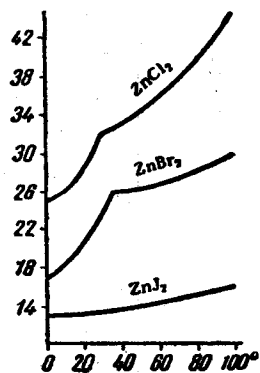
Од карактеристичних особина појединих соли треба пре свега поменути веома велику растворљивост (Сл. 316) и изванредну хигроскопност халогенида цинка, који се брзо распљивују на ваздуху (изузимајући тешко растворљивог ZnF_2). Супротно осталим халогенидима живе, HgF_2 лако гради кристалохидрат састава $HgF_2 \cdot 2H_2O$ и у раствору је подложен јакој хидролизаци. Електролитичка дисоцијација $HgCl_2$ дешава се скоро искључиво по схеми $HgCl_2 \rightleftharpoons ClHg^+ + Cl^-$ (с делимичним везивањем Cl^- у комплекс $HgCl_3^-$ и $HgCl_4^{2-}$) и то само у незнатном степену, око 0,1% од целокупног броја растворених молекула $HgCl_2$. У вези с тим и њена хидролиза је такође мала (али раствор так показује киселу реакцију). Меркурихлорид рђаво проводи електрицитет не само у раствору већ и у истопљеном стању (електропроводљивост је приближно 200.000 пута мања од проводљивости истопљеног $NaCl$). Стопљени $HgBr_2$ добро раствара многе неорганске и органске материје. Као растварач, по свом општем карактеру сличан је води. За меркуријодид, поред под обичним условима постојане црвене модификације, позната је и друга — жута, постојана изнад 127° .

Кадмијумјодид се добро раствара не само у води и алкохолима, већ и у ацетону. Мање или више растворне у органским растварачима су такође многе друге соли Zn, Cd и Hg. Цинкхлорид може да адира молекуле незасићених угљоводоника.

За неке соли Cd (а делимично такође Zn и Hg) веома је карактеристично стварање а у током комплекса (по схеми, на пример: $3\text{CdJ}_2 \rightleftharpoons \text{Cd}[\text{CdJ}_3]_2$), који јако смањује концентрацију Cd^{++} јона. Овакво стварање аутокомплекса делимично се дешава већ у веома разблаженим растворима. Тако, при целокупној концентрацији кадмијума, равнио 0,001M, раствори халогенида CdX_2 имају следећи јонски састав (у процентима):

X	Cd^{++}	CdX^+	CdX_2	$[\text{CdX}_3]^+$	$[\text{CdX}_4]^{2-}$
Cl	41,0	56,0	3,9	0,05	0,002
Br	32,8	60,5	6,5	0,16	0,007
I	23,1	66,5	6,9	0,45	0,02

Стварање комплекса с халогенидима других метала (углавном алкалних) мало је карактеристично за флуориде Zn, Cd, а нарочито Hg, док је, напротив, врло карактеристично за хлориде, бромиде и јодиде, при чему тенденција за стварање комплекса расте за Cd и Hg у низу Cl—Br—I, а за Zn — у обрнутом реду. Створене комплексне соли одговарају општим формулама $M[\text{EX}_3]$ до $M_4[\text{EX}_4]$, где је M — једновалентан метал.



Сл. 316. Растворљивост халогенида цинка (мол/л H_2O)

31) Најразноврснију и најширу практичну примену од халогенида цинка и његових аналога имају ZnCl_2 и HgCl_2 . Цинкхлорид се употребљава при штампању текстилног материјала, у индустрији органских боја итд. Смеша ZnO с концентрованим раствором ZnCl_2 (в. § 1 доп. 12), која се брзо стврдњава је база обичних зубарских цемента. Меркурихлорид се употребљава као антисептично средство и служи као сировина за добивање осталих живиних једињења. Меркуријодид је чест састојак масти одређених за лечење кожних болести. Концентрисани водени раствори $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, чија специфична тежина може да изнесе до 3, употребљавају се кадкад за одвајање минерала.

32) Концентрисани раствор халогенида цинка имају јасно изражену киселу реакцију, услед стварања са водом комплексних киселина типа $\text{H}[\text{ZnX}_2\text{OH}]$ или $\text{H}_2[\text{ZnX}_2(\text{OH})_2]$. На томе је заснована, на пример, примена цинком (загађене) соне киселине (т.ј. концентрованог раствора ZnCl_2) при лемљењу метала, да се површина ослободи оксидног слоја. Ово се дешава као резултат реакције, на пример, по схеми: $\text{FeO} + \text{H}_2[\text{ZnX}_2(\text{OH})_2] = \text{Fe}[\text{ZnX}_2(\text{OH})_2] + \text{H}_2\text{O}$. Површина самог метала при том не бива нагрисана. При накнадном загревању места које је спојено, вода испарава и метал се покрива растопљеном сољу, која га штити од оксидације и самим тим обезбеђује добар контакт са лемом.

33) Концентровани раствор цинкхлорида раствара целулозу. На овоме је заснована његова примена у производњи пергамента.

До увођења хартије у употребу њену улогу је играо пергамент, који се справља из коже младих животиња (телад, јагњад). Данас се такав животињски пергамент употребљава скоро искључиво за превлачење добоша. Напротив, доста широко се примењује (за увијање животних намирница итд.) биљни пергамент — хартија која је окarakterисана полупрозрачношћу, непропустљивошћу за ваздух, великом механичком отпорношћу и постојаношћу према води, разблаженим киселинама и алкалијама. У сврху израде биљног пергамента, нелпљена хартија се подвргава краткотрајном дејству концентрованог раствора цинкхлорида (или јаке сумпорне киселине), што води до делимичног разлагања површинских слојева целулозе и попуњавања пора хартије производима разлагања. Ова се затим пажљиво испере водом и на њу дејствује раствором глицерина (да би пергамент постао мек и гибок).

34) По свом хемиском карактеру халогенидима су блиски цијаниди цинка и његових аналога $[\text{E}(\text{CN})_2]$. Они сви постају реакцијом између јона E^{++} и CN^- (без вишка), при чему се у води практично нерастворљиви цијаниди Zn и Cd издвајају у облику белих талога. Безбојни кристали цијанида живе доста су лако растворљиви у води (9 на 100 под обичним условима). Пошто је његова електролитичка дисоцијација сасвим незнатна, то се $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ствара већ и при минималним концентрацијама јона CN^- . То је узрок што соли Hg растварају многе у води нерастворљиве цијаниде (на пример AgCN). Ипак, сумпор-

водоник таложу живу из раствора њеног цијанида. Загревањем до 320° $\text{Hg}(\text{CN})_2$ се распа- да на живу и цијан.

С цијанидима низа других метала, цијаниди Zn , Cd и Hg лако граде комплексна једињења од којих се највећи део добро раствара у води и одговара типовима $\text{M}_2[\text{E}(\text{CN})_4]$ и $\text{M}[\text{E}(\text{CN})_3]$. За живу је карактеристичан такође низ мешаних комплексних соли типа $\text{M}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{X}]$, где је X једновалентан анион. Цијанидни комплекси живе знатно су постојанији од халогенских, као што се види из приложених података за константе непостојаности

$$\frac{[\text{Hg}^{++}][\text{X}]^4}{[\text{HgX}_4^{2-}]} = K \quad \begin{array}{cccc} \text{X} \dots & \text{Cl}^- & \text{Br}^- & \text{I}^- & \text{CN}^- \\ K \dots & 6 \cdot 10^{-17} & 2 \cdot 10^{-22} & 5 \cdot 10^{-31} & 4 \cdot 10^{-42} \end{array}$$

За аналогне по саставу комплексне цијаниде цинка и кадмијума константа непостојаности је практично иста и једнака $1 \cdot 10^{-17}$. Халогенски комплекси кадмијума су такође много непостојанији од живиних: константе непостојаности $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ и $[\text{CdI}_4]^{2-}$ су једнаке $9 \cdot 10^{-8}$, одн. $1 \cdot 10^{-6}$.

35) Веома су слични халогенидима и роданиди ових елемената $[\text{E}(\text{NCS})_2]$. То су беле кристалне материје, чија се растворљивост у низу $\text{Zn}-\text{Cd}-\text{Hg}$ тако брзо смањује, да је за $\text{Hg}(\text{NCS})_2$ већ веома мала ($1 : 1500$ под обичним условима). Ако се запали сув меркурироданид, онда тече егзотермна реакција разлагања (X § 1 доп. 76).

За комплексне роданиде Zn , Cd и Hg најкарактеристичнији је тип $\text{M}_2[\text{E}(\text{NCS})_4]$. Већина је добро растворна у води. Константа непостојаности јона $[\text{Hg}(\text{NCS})_4]^{2-}$ једнака је $5 \cdot 10^{-20}$.

36) Н и т р а т и цинка и његових аналозија се добро растварају у води. Под обичним условима се издвајају у облику кристалохидрата $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Стварање комплексних једињења с нитратима других метала за ове нитрате није карактеристично. У раствору су нормално дисосовани, при чему је меркуринитрат веома јако хидролизован.

37) Н и т р и т и елемената подгрупе цинка $[\text{E}(\text{NO}_2)_2]$ мало су постојани и у раствору су јако хидролизоване. Знатно постојаније су њихове комплексне соли с нитритима алкалних метала, типа $\text{M}_2[\text{E}(\text{NO}_2)_4]$.

38) Од неутралних карбоната (ECO_3) познати су само карбонати Zn и Cd . То су беле, у води нерастворљиве материје које при загревању доста лако испуштају CO_2 . Када се растворима соли Hg^{++} додаду растворљиви карбонати или бикарбонати, онда се таложу базни карбонати. Цинккарбонат се налази у природи као минерал смитсонит.

39) С у л ф и т и Zn и његових аналозија, састава $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и HgSO_4 , су мало растворљиви у води, али се растварају у растворима сулфата алкалних метала. Растварање је проузроковано постајањем комплексних соли, од којих су неке, на пример, соли живе типа $\text{M}_2[\text{Hg}(\text{SO}_4)_2]$ добијене и у чврстом стању.

40) С у л ф а т и Zn , Cd и Hg се под обичним условима издвајају у облику кристалохидрата $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ („цинкова галица“), $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{HgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: У води су сулфати Zn и његових аналозија добро растворљиви, при чему се реакција HgSO_4 са великом количином воде одиграва уз таложње базних соли. Сулфати Zn и Cd лако граде комплексна једињења типа шенита — $\text{M}_2[\text{E}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, док меркурисулфат даје комплекс сложенијег састава, на пример $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Стварање аутокомплекса у раствору (по типу $2\text{ESO}_4 \rightleftharpoons \text{E}[\text{E}(\text{SO}_4)_2]$) за сулфате Zn и његових аналозија знатно је мање карактеристично, него за њихове халогениде.

Цинксулфат је најважнија техничка со цинка и служи обично као сировина за добијање осталих једињења овог елемента. Његова хидролиза у раствору релативно је мала (не прелази $0,2\%$). Цинксулфат непосредно се примењује у индустрији минералних боја, при штампању текста, у медицини итд.

41) С у л ф и д и Zn и његових аналозија срећу се у природи у облику минерала. Чист сулфид цинка беле је боје. Кадмијумсулфид, зависно од начина добијања, има жуту, наранџасту или црвену боју. При таложњу сумпорводоником из раствора соли, обично се издваја у облику као лимун жутог талога. Меркурисулфид је познат у две модификације — као црн и црвен. Црн постаје увек при таложњу из раствора. Сублимацијом прелази у црвен, која се претежно налази у природи (цинабарит). Овај прелаз се одиграва под дејством високих притисака. Занимљиво је, да је стишљивост црвеног облика HgS , без обзира на мању запремину, око два пута већа, него црног.

Растворљивост ZnS , CdS и HgS у води је врло мала и износи: $2 \cdot 10^{-12}$ одн. $3 \cdot 10^{-14}$, одн. $6 \cdot 10^{-27}$ молекула у литру. Паралелно с растворљивошћу у води мења се и растворљивост у киселинама: ZnS се не раствара у сирћетној киселини, али се већ раствара у јако разблаженој соној, CdS — само у довољној јакој, а HgS само у кључалој концентрованој HCl .

Од сулфида цинка и кадмијума HgS се разликује својом растворљивошћу у јаким растворима сулфида алкалних метала. Такво растварање проузроковано је стварањем

комплексних сулфида живе, од којих су неки били издвојени у чврстом стању. Као пример може нам послужити $K_2[HgS_2] \cdot 5H_2O$. Стварање аналогних соли натријума у раствору искоришћује се понекад за екстраховање цинабарита из стена које га садрже.

Као што је већ раније речено, сулфиди Zn и његових аналозија су најважније природне руде ових елемената. Они налазе и непосредну примену, углавном као минералне боје. Сулфид и селенид кадмијума ($CdSe$) примењују се, такође, за бојење стакла (жутим, одн. црвеном бојом).

Телурид живе ($HgTe$) је једно од не многих познатих једињења, чије је стварање везано са у в е ђ а њ е м запремине. На њему је прво опажено хемиско разлагање материје само под дејством притиска: под 15 хиљ. *атм* долази до лаганог распада $HgTe$ на елементе.

42) Мада се ZnS као такав употребљава као основа беле минералне боје, ипак се за ту сврху он много више употребљава сасвим добро помешан с $BaSO_4$, у облику тзв. л и т о п о н а. Овај се добија реакцијом по схеми: $ZnSO_4 + BaS = BaSO_4 \downarrow + ZnS \downarrow$. Литопон није отрован и не тамни под дејством H_2S .

43) Загревањем аморфног сулфида цинка у струји H_2S (у присуству малих количина хлорида алкалних метала или магнезијума) може се он превести у кристално стање. Ако би се добијање кристалног ZnS извршило у присуству трагова Cu (1 : 10.000) или неких других метала, онда кристали имају способност фосфоресценције (§ 3 доп. 32), т.ј. после претходног осветљења светлуцају у мраку. Осим тога (а и различито од сулфида земноалкалних метала) такав кристалан ZnS светлуца чак и под дејством рендгенских зракова и зрачења радиоактивних материја. На томе је заснована примена екрана премазаног овом материјом при раду с радиоактивним препаратима и у рендгенотехници. Боја светлуцања зависи од природе елемента примењеног као активатор: Cu — даје жутозелено светлуцање, Ag — плаво, Mn — наранџасто итд.

Добијен у присуству малих количина MnS (1 : 5.000) кристалан ZnS светлуца такође под дејством трења (тзв. т р и б о л у м и н е с ц е н ц и ј а). На овом принципу може да се заснује конструкција светлосних извора, који раде на рачун механичке енергије (потребно трење може да се врши, на пример, путем обртања или тресења става, који садржи одговарајуће материје у праху).

44) Ако се на меркурисулфид дејствује врелом концентрованом сумпорном киселином, он постепено прелази у белу, нерастворну материју састава $2HgS \cdot HgSO_4$. Пошто при кувању с водом она делимично издваја јоне SO_4^{2-} , али не даје јоне Hg^{2+} , треба је сматрати комплексним једињењем, које одговара формули $[Hg(HgS)_2]SO_4$. Аналогна комплексна једињења јона Hg^{2+} с молекулима HgO , HgJ_2 , $AgBr$ и др. у унутрашњој сфери, постају при растварању ових материја у растворима перхлората живе.

45) Сулфиди типа ES_2 (деривати водоник д и с у л ф и д а) описани су у случају живе и цинка. Безбојни кристали HgS_2 , који јако преламају светлост, могу да се добију на 250—300° по реакцији $[Hg(HgS)_2]Cl_2 = Hg_2Cl_2 \uparrow + HgS_2$. Изнад 390° са отцепљењем сумпора они прелазе у HgS . Бели талог ZnS_2 ствара се, изгледа, према схеми: $Zn^{2+} + 2S_2O_3^{2-} = ZnS_2 + S_2O_3^{2-}$ при загревању до кључања соли цинка са вишком јаког раствора тиосулфата. Термичко разлагање ZnS_2 на ZnS и S почиње на 120°, али се завршава тек на знатно вишим температурама.

46) Х и д р и д цинка, састава ZnH_2 , добивен је помоћу $LiAlH_4$ (XI § 2 доп. 35), али му особине још нису описане. Има знакова, такође, да је могуће да постоје нестабилни хидриди кадмијума и живе.

47) Ц р н и н и т р и д састава Zn_3N_2 може да се добије загревањем цинковог праха до 600° у струји амонијака. Вода разлаже ово једињење релативно лагано. Аналоган по саставу, али мање постојан, црни нитрид је познат и са кадмијумом. При реакцији HgJ_2 и KNH_2 у течном амонијаку, створени тамномрки Hg_3N_2 веома је експлозиван. Загревањем смеше Zn_3N_2 и Li_3N у струји амонијака може да се добије црни мешани нитрид $LiZnN_3$, мање постојан но аналогно једињење магнезијума (§ 1 доп. 27). У случају цинка и кадмијума познати су такође фосфиди E_2P_2 и арсениди E_3As_2 .

48) О д к а р б и д а елемената подгрупе цинка познати су деривати ацетилена типа ES_2 . Изванредно експлозивни ацетилид живе таложи се при провођењу C_2H_2 кроз раствор соли Hg , а ацетилиди Zn и Cd постају при загревању метала у струји ацетилена.

49) Дејством јаких алкалија на раствор $Hg_2(NO_3)_2$ требало би да се издвоји меркурохидроксид $[Hg_2(OH)_2]$. Ово једињење је, међутим, врло непостојано и равнотежа $Hg_2(OH)_2 \rightleftharpoons Hg_2O + H_2O$ веома је померена удесно. Према томе, таложи се у води практично нерастворљив црн м е р к у р о о к с и д (Hg_2O). Овај се са своје стране постепено распада на HgO и металну живу. Загревањем (или интензивним осветљавањем), а такође у вишку алкалија, распадање се веома убрзава.

50) Дејством редукционих средстава (формалдехида и сл.) на у води суспендован Hg_2O , метална жива може се добити у облику п р а х а отворено сиве боје. Ова жива у облику праха окарактерисана је високим напонам паре и великом реакцијом моћи.

51) За многе соли Hg_2 веома је карактеристично распадање на одговарајућу со Hg^{II} и металну живу по схеми: $Hg_2X_2 = HgX_2 + Hg$ (где је X — једновалентни анјон). У неким случајевима (на пример, Hg_2Cl_2 , Hg_2SO_4) ово распадање иде само под дејством светлости или загревањем и то врло спорим; у другим случајевима (на пример, $Hg_2(CN)_2$, Hg_2S), међутим, тече толико брзо, већ при самом стварању соли Hg_2 , да ова не може уопште да се издвоји.

52) Горе дата реакција распадања меркуросоли у ствари је реверсивна. Тако, при мућкању раствора $Hg(NO_3)_2$ с металном Hg у течности се успоставља равнотежа по схеми $Hg^{II} + Hg \rightleftharpoons Hg_2^{II}$, при чему се концентрације јона Hg^{II} и Hg_2^{II} односе једна према другој као 1 : 116. Замена NO_3^- другим анјоном изазива обично померање равнотеже на страну распадања јона Hg_2^{II} .

53) Амонијак утиче на распадање по схеми $Hg_2^{II} = Hg^{II} + Hg$ тако убрзајуће да то бива практично тренутно. Јон Hg гради притом одговарајућа у води нерастворљива амидна или имидна једињења, а метална жива издвојена у фино диспергованом стању даје талогу црну боју. На пример, са Hg_2Cl_2 реакција тече према једначини: $Hg_2Cl_2 + 2NH_3 = NH_2HgCl + Hg + NH_4Cl$. Она се искористиће у аналитичкој хемији за доказивање јона Hg_2^{II} .

54) Стварање комплекса није карактеристично за меркуроједињење. Ипак, $Hg_2(NO_3)_2$, с нитратима неких двовалентних метала гради двојне соли типа $2Hg_2(NO_3)_2 \cdot M(NO_3)_2$.

55) Халогениди једновалентне живе тешко се растварају у води, при чему се њихова растворљивост у низу $Cl-Br-I$ смањује. Знатно растворљивији је жут флуорид, који брзо потамни на ваздуху, а у раствору се хидролизује. Супротно безбојном хлориду и бромиду, меркуројодид (Hg_2I_2) у врло чистом стању има интензивно жуту боју и обично се добија (услед делимичног распадања) у виду зеленог талога. Постојаност халогенида Hg_2X_2 у низу $Cl-Br-I$ приметно се смањује и Hg_2I_2 већ је врло непостојано једињење.

Каломел може да се добије провођењем SO_2 кроз кључали раствор $HgCl_2$ (треба узети у обзир, да је сублимат са воденом паром приметно испарљив) или двогубом изменом $Hg_2(NO_3)_2$ са $NaCl$. При загревању каломел сублимише (т. субл. 383°) практично потпуно се разлажући по схеми $Hg_2Cl_2 = HgCl_2 + Hg$, док хлађење пара изазива померање равнотеже улево и таложење белих кристала Hg_2Cl_2 . Под утицајем светлости (а такође при кључању са водом) каломел постепено тамни услед делимичног распадања на $HgCl_2$ и Hg .

56) Меркуро с у л ф а т (Hg_2SO_4) постаје у облику безбојних кристала када разблажена H_2SO_4 дејствује на раствор меркуронитрата. У води (и у разблаженој H_2SO_4) тешко се раствара, али се постепено хидролизује издвајајући жуте базне соли. Меркуро к а р б о н а т (Hg_2CO_3), који се издваја као жут талог када се растворљивим карбонатима дејствује на раствор соли Hg_2^{II} , врло је непостојан и лако се распада на Hg , HgO и CO_2 .

57) Има знакова да се дугим загревањем смеше Zn или Cd са јодом до 1.000° (под притиском) и брзим накнадним хлађењем производа реакције могу добити црни Zn_2I_2 и зелекасто-жути Cd_2I_2 . Ипак ови подаци нису сасвим поуздани, пошто су деривати формално једновалентних Zn и Cd и раније не једанпут описивани, али накнадно пажљиво проверавање није потврдило њихово постојање.

58) Први елемент II групе — берилијум — у многим погледу сличан је другом елементу III групе — алуминијуму. Доиста, оба су метала пасивна према хладној јакој HNO_3 , хидроксиди оба елемента имају амфотеран карактер, њихови карбиди су деривати метана итд. С друге стране, берилијум у извесном погледу показује нарочито блиску сродност с цинком. Поред амфотерности хидроксида оба елемента, као пример овог сродства може да нам послужи постојање базног ацетата цинка $[Zn_4O(CH_3COO)_6]$, који је по саставу и особинама потпуни аналог одговарајућем једињењу берилијума (§ 1 доп. 25). Ни магнезијум, ни остали елементи II групе не граде таква једињења.

XIII. ПРВА ГРУПА ПЕРИОДНОГ СИСТЕМА

3			
1	Li		
2	6,940		
11			
1	Na		
8	22,997		
2			
19			
1	K		
8	39,100		
8			
2		29	1
		Cu	18
		63,54	8
			2
37			
1	Rb		
8	85,48		
18			
8		47	1
2		Ag	18
		107,880	18
			8
			2
55			
1	Cs		
8	132,91		
18			
18		79	1
8		Au	18
2		197,2	32
			18
			8
			2
87			
1	Fr		
8	[223]		
18			
32			
18			
8			
2			

Структура спољних електронских слојева елемената I групе приморава нас, пре свега, да претпоставимо да ови елементи немају никакве способности да примају нове електроне. Са друге стране испуштање јединог спољашњег електрона, рекло би се, требало би да се спроводи врло лако и да доведе до стварања постојаних једновалентних катјона ових елемената.

Као што оглед показује, ове претпоставке су се у пуној мери показале оправданим само код елемената левог ступца (Li — и његове аналогичке). За бакар и његове аналогичке оне су тачне само делимично утолико што немају тенденције да привуку друге електроне. Уједно њихов 18-електронски слој, онај најудаљенији од језгра, није још сасвим стабилизovan и под извесним условима кадар је да делимично изгуби који електрон. Ова чињеница омогућује да поред једновалентних Cu, Ag, и Au постоје још и једињења у којима су ови елементи вишевалентни.

Ово неслагање између претпоставки изведених из атомских модела и експерименталних резултата показује да претстава о особинама елемената добивена само на основу електронских структура, а без вођења рачуна и о осталим особеностима, није увек довољна за њихову карактеристику, чак ни у grubим цртама.

§ 1. — Алкални метали. — Овај назив: алкални метали за елементе групе Li — Cs потиче отуда што њихови оксиди с водом дају јаке алкалице. Натријум и калијум припадају групи у природи најраспрострањенијих елемената, чинећи 2,0 — одн. 1,1% целокупног броја атома целе земљине коре. Ова садржи већ знатно мање литијума (0,02%), рубидијума (0,004%) и цезијума (0,00009%), а францијума скоро нимало.¹

У природи се алкални метали искључиво срећу у виду једињења. Натријум и калијум су

стални саставни делови многих веома распрострањених силиката. Од појединих натријумових минерала најважнији — кухињска со (NaCl) — улази у састав морске воде, а на појединим местима земљине лопте образује испод слоја наносних стена огромна лежишта тзв. камене соли (у СССР — Соликамск, Артемовск, Илецк и т.д.). У горњим слојевима ових наслага каткада су нагомилане калијумове соли [у виду минерала силвинита, ($\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$), карналита ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и др.] које служе као главна сировина за добијање једињења овог елемента. Познато је врло мало наслага природних калијумових соли које имају индустријски значај. Најважнији су Соликамски рудници у СССР, Штасфуртски у Немачкој и Елзашки у Француској.^{2,3}

Познат је читав низ литијумових минерала [на пример, сподумен — $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$], али они релативно ретко образују веће насlage. Као богати извор литијумових соли служе воде Кара-Богаз-Гола. Рубидијум и цезијум налазе се скоро искључиво као незнатне примесе других алкалних метала. Трагови францијума налазе се увек у рудама актинијума и урана.

Натријумова једињења имају огроман значај за живот. Довољно је указати само на то да је Na неопходни састојак животних намирница човека и свих животиња. Тако, човеку је потребно 5—10 кг NaCl годишње. Исто тако су за живот и развиће биљака неопходне калијумове соли. У вези с тим око 90% свих расположивих калијумових једињења употребљава се за ђубрење њива. Осталих 10%, исто онако као и огромне количине разних натријумових једињења, употребљавају се у најразличнијим гранама индустрије. Само релативно малу практичну примену имају за сада литијумова једињења, а веома ограничену примену — једињења Rb и Cs .⁴⁻⁶

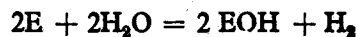
У слободном стању алкални метали се могу издвојити електролизом њихових испогљених хлорида. Практични значај од алкалних метала има натријум, чија светска производња износи више од 50 хиљ. *ш*.⁷

У отсуству ваздуха литијум и његове аналогije су сребрнастобеле материје јаког металног сјаја. Присуство примесе даје им обично жућкаст отсјај. Сви алкални метали окарактерисани су малим специфичним тежинама, малом тврдоћом, ниским температурама топљења и кључања и добром електричном проводљивошћу. Њихове најважније физичке константе дате су у приложеној табlici. Ток промена ових константи $\text{Li} - \text{Cs}$ види се из сл. 317.⁸⁻¹⁰

Особине	Li	Na	K	Rb	Cs
Специфична тежина	0,53	0,97	0,86	1,5	1,9
Тврдоћа (дијамант = 10)	0,6	0,4	0,5	0,3	0,2
Специфична топлота	0,84	0,29	0,17	0,08	0,05
($\text{H}_2\text{O} = 1$)					
Електропроводљивост ($\text{Hg} = 1$)	11	21	14	8	5
Температура топљења ($^{\circ}\text{C}$)	186	98	63	39	28
Температура кључања ($^{\circ}\text{C}$)	1336	890	770	680	670

Захваљујући малој специфичној тежини Li , Na и K пливају на води (Li — чак и на петролеуму). Сви алкални метали се дају лако сећи ножем; а најмекши од њих — цезијум — по тврдоћи не превазилази восак. Алкални метали и њихова испарљива једињења боје безбојни пламен гасне лампе карактеристичном бојом: Li — карминскоцрвеном, Na — светложутом, K , Rb и Cs — ружичастољубичастом.¹¹⁻¹⁴

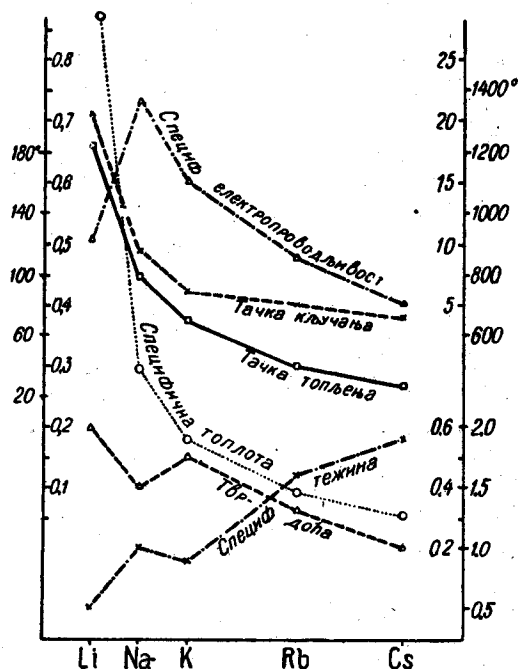
С хемиске стране, литијум и његове аналогје су изузетно активни метали при чему њихова активност у правцу од Li ка Cs приметно расте. У свим својим једињењима алкални метали су једновалентни. Налазећи се на крајњем левом крилу напонског реда, они енергично дејствују на воду по схеми:



У реакцији с Li и Na издвојени водоник се не пали сам од себе, с K то се већ дешава, а у случају Rb и Cs дејствује експлозивно.^{15,16}

У додиру с ваздухом свежи пресеци Na и K (у мањем степену и Li) одмах се покривају трошним наслагама производе оксидације. Због тога се Na и K чувају обично у петролеуму. При загревању се Na и K на ваздуху лако запале, а рубидијум и цезијум запале се сами од себе већ и на обичној температури.¹⁷

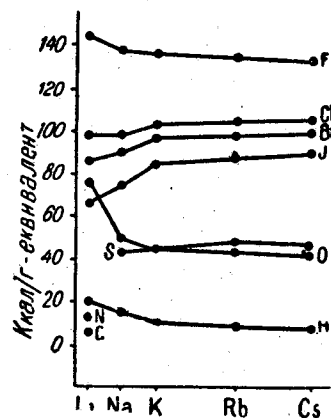
У присуству трагова влаге алкални метали се запале у атмосфери хлора. Течни бром делује на Cs, Rb и K с јаком



Сл. 317. Физичка својства алкалних метала

експлозијом, док Na и Li на обичним температурама реагују само по површини. Реакција с јодом дешава се енергично само при загревању. У свим случајевима као производи реакције са халогенима постају одговарајуће соли (EX). Стварање сулфида (E_2S) при трљању алкалног метала са сумпором у праху дешава се с експлозијом. При загревању у атмосфери водоника литијум и његове аналогје граде хидриде (EH), који имају карактер типичних соли у којима се као негативан јон јавља водоник (H^-). Са азотом и угљеником непосредно се једини само литијум. Стварање његовог нитрида (Li_3N) дешава се споро у атмосферни азота већ на обичној температури. Напротив, карбид литијума (Li_2C_2) може се добити из елементарна само загревањем. Топлоте стварања једињења алкалних метала дате су на сл. 318.¹⁸⁻²⁰

При сагоревању алкалних метала у вишку кисеоника добијају се једињења следећег састава:



Сл. 318 Топлота стварања једињења алкалних метала

Формула.....	Li ₂ O	Na ₂ O ₂	KO ₂	RbO ₂	CsO ₂
Боја једињења ..	бела	жућкаста	жута	наранџ.	жута

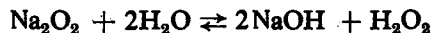
Од свих ових материја једино је Li₂O нормални оксид, а остали су пероксида једињења.

Практичну примену има углавном пероксид натријума (Na₂O₂). Овај се технички добива сагоревањем металног натријума у судовима од алуминијума:



Добивени производ је обично прашкаст или зрнаст и жуте је боје.

Дејством воде на Na₂O₂ дешава се хидролиза:



На издвајању H₂O₂ при овој реакцији заснована је примена пероксида натријума за белјење разног материјала. На дејству угљендиоксида на Na₂O₂ по схеми:



занована је примена пероксида натријума као извора кисеоника у склоништима и подморницама. С материјама које се лако оксидишу пероксид натријума реагује тако енергично да експлозија може каткад настати већ при самом додиру.²¹⁻²⁸

Нормални оксиди алкалних метала, изузев Li₂O, могу се добити само посредним путем. То су све чврсте материје чија се боја у низу Li—Cs мења од беле до наранџасте:

Оксид	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Rb ₂ O	Cs ₂ O
Боја	бела	бела	бела	жута	наранџ.

Оксид литијума релативно се споро хидратише. Напротив, оксиди осталих алкалних метала реагује с водом врло енергично. У свим случајевима дејство бива по схеми E₂O + H₂O = 2ЕОН с ослобађањем велике количине топлоте. Непосредне практичне примене оксиди алкалних метала засада немају.^{29,30}

Хидроксиди (ЕОН) алкалних метала су безбојне, врло хигроскопне материје, које јако нагризају већину материјала који с њима дође у додир. Отуда се често у пракси и зову — л у т е а л к а л и ј е. Сви хидроксиди алкалних метала релативно се лако топе и испарљиви су без разлагања (изузев LiОН који отпушта воду). У истопљеном стању луте алкалије јако нагризају стаклене, порцуланске и (у присуству ваздуха) платинске судове. Због тога њих топе у сребрним, никленим или гвозденим судовима.

У води (и алкохолу) хидроксиди алкалних метала врло се лако растварају, при чему се ослобађа велика количина топлоте. Нешто теже растворљив је LiОН. У воденим растворима хидроксиди алкалних метала скоро су потпуно дисосовани на јоне E⁻ и OH⁻. Пошто је ова дисоцијација јача но код хидроксида свих осталих елемената, то су луте алкалије најјаче базе.³¹⁻³³

Хидроксид натријума (друкчије: лута сода, каустична сода) употребљава се у огромним количинама у најразноврснијим гранама индустрије. Његова годишња светска производња износи неколико милиона тона, при

чему се велики део добија електролизом раствора NaCl. Ређе се она данас добија дејством гашеног креча на соду по схеми:

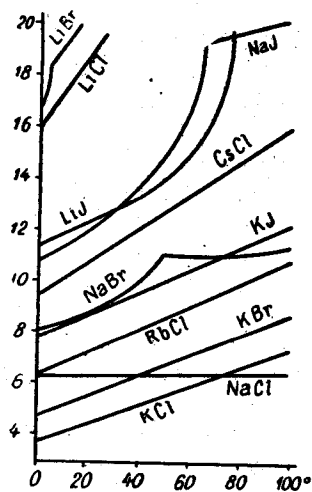


Од хидроксида осталих алкалних метала знатну практичну примену налази засада само KOH. Калијумхидроксид добија се искључиво електролизом раствора калијумхлорида.³⁴⁻³⁵

Јони алкалних метала су безбојни. Скоро све соли које они граде са обичним киселинама лако се растварају у води. Супротно солима K, Rb и Cs,

које се често издвајају без кристалне воде, за литијумове соли стварање кристалохидрата врло је карактеристично. Натријум заузима у овом погледу средњи положај. Соли алкалних метала и слабих киселина услед хидролизе показују у раствору алкалну реакцију. Комплексна једињења с јоном алкалног метала као градителом комплекса позната су само са литијумом. Напротив сасвим су обична комплексна једињења код којих се јони алкалног метала налазе у спољној сфери. Многи такви комплекси одликују се великом постојаношћу, која се у низу Li—Cs повећава.³⁶

Халогениди алкалних метала су безбојне кристалне материје изузев LiF (и донекле NaF) и лако се растварају у води (сл. 319). Од ових највећу практичну примену има NaCl. Поред примене у исхрани (отуд названа кухињска со), хлорид натријума у огромним количинама употребљава се у индустрији. Његова годишња светска потрошња рачуна се на десетине милиона тона.



Сл. 319. Растворљивост халогенида (мол/л H₂O)

За индустриско добијање NaCl служе с једне стране природна налазишта камене соли, а са друге мора и слана језера (у СССР — Баскунчак и др.). При добијању NaCl из налазишта камене соли ова се једноставно ломи, а затим ситни. Таква је со често пута толико чиста да се без даље обраде може употребити за исхрану. Из мора и сланих језера NaCl се добија испаравањем раствора под дејством сунца или смрзавањем воде. Само ретко се данас примењује ранија метода укувавања соли на сачун утрошка горива. (Сл. 320). Со добијена из раствора обично садржи разне примесе (углавном јоне Ca, Mg и SO₄) и на влажном ваздуху се раскваси (овлажи, одвугне). Напротив, потпуно чиста со је нехигроскопна. Од других халогенида алкалних метала велики значај има KCl — главно калијумово ђубриво.³⁷⁻⁴⁰

Нитрати алкалних метала релативно се лако топе и лако растварају у води (сл. 321). Од ових практични значај имају искључиво NaNO₃ и KNO₃. Обе соли употребљавају се углавном као минерална ђубрива. Нитрат калијума употребљава се такође за израду црног барута (NaNO₃ не употребљава се због своје хигроскопности)

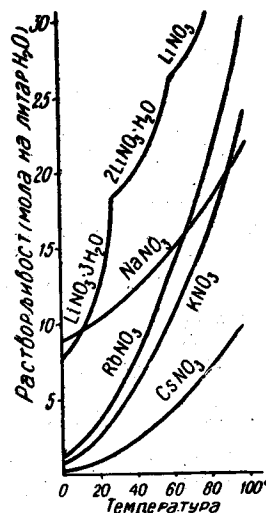
Велики део NaNO₃ добивен је као споредни производ при фабрикацији азотне киселине (апсорпцијом оксида азота из отпалих гасова у алкалијама). Калијумнитрат се обично добија двогубом изменом између KCl и NaNO₃.^{41,42}

С обзиром на своју двобазност угљена киселина гради са алкалним металима два реда соли — киселе (HNCО₃) и неутралне (E₂CO₃). Кисели

карбонати (бикарбонати) познати су за све алкалне метале изузев Li. Из раствора се издвајају без кристалне воде у виду ситног кристалног праха; у



Сл. 320. Укувавање соли (1556 г.)



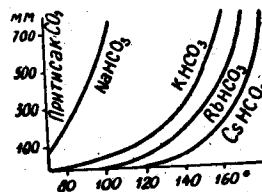
Сл. 321. Растворљивост нитрата (мол/л H₂O)

сувом стању постојани су на обичној температури. Напротив, при загревању суви бикарбонати доста лако прелазе у одговарајуће неутралне соли угљене киселине:



У низу Na—Cs термичка постојаност бикарбоната приметно расте (сл. 322).

Са изузетком NaHCO_3 , остали бикарбонати су доста лако растворљиви. Услед хидролизе њихови раствори показују слабу алкалну реакцију. При загревању ових раствора издваја се делимично CO_2 (у сагласности са раније датом једначином разлагања) и реакција постаје јако алкална. У додиру са ваздухом, који не садржи CO_2 издвајање овог из раствора бикарбоната врши се лагано већ и на обичној температури. Практичну примену налази углавном NaHCO_3 („сода бикарбона“), која се употребљава у медицини, посластичарству итд.^{43,44}

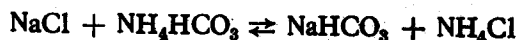


Сл. 322. Притисак дисоцијације бикарбоната

Нормални карбонати алкалних метала са изузетком Li_2CO_3 , лако се растварају у води (сл. 323), при чему услед хидролизе њихови раствори показују јако алкалну реакцију. Од ових највећу практичну примену има сода (Na_2CO_3) која је један од најважнијих производа хемиске индустрије. Ова се израђује или у безводном стању („калцинисана сода“) или у облику кристалохидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ („кристална сода“), чији кристали лако ветре на ваздуху.⁴⁵

Најважнији потрошачи соде су многе гране индустрије: хемиска, стакла, сапуна, хартије, текстилна и друге. Осим тога сода се употребљава за омекшавање вода, за прање рубља и т.д. Годишња светска производња соде износи око 12 млн. *т*.⁴⁶

Главни значај за производњу соде има амонијачни начин добивања соде (Солвеј, 1863 г.), заснован на реакцији:



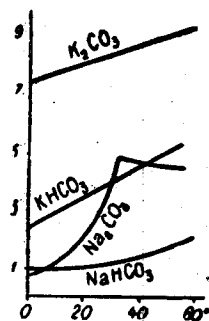
чија је равнотежа, с обзиром на релативно малу растворљивост NaHCO_3 , померена надесно. Концентровани раствор NaCl најпре се засити амонијаком, а затим угљендиоксидом (добивеним печењем CaCO_3). Издвојени NaHCO_3 оцеди се и загревањем преводи у Na_2CO_3 , при чему се добија угљендиоксид, који се поново уводи у фабрички процес. Матичном раствору, који садржи NH_4Cl , додаје се гашени креч и притом издвојени амонијак такође поново уводи у фабрички процес. На тај начин као једини отпадак остаје раствор CaCl_2 .⁴⁷⁻⁴⁹

Осим соде употребљава се у врло знатним количинама у индустрији (претежно стакленој) *поташа* — K_2CO_3 . Сем хемиских метода добивања поташе из природног KCl много се употребљава pepeo сунцокрета (који садржи до 50% K_2CO_3), отпаци шећерне индустрије и отпаци при преради овче вуне.⁵⁰

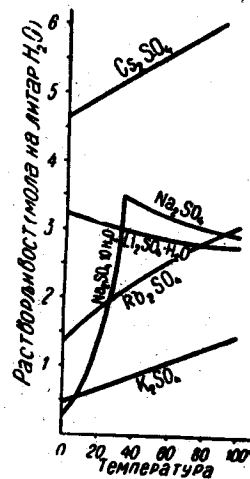
Слично карбонатима познати су такође кисели (H_2SO_4) и неутрални (E_2SO_4) сулфати алкалних метала. У води се и једни и други лако растварају (сл. 324). Практични значај имају углавном Na_2SO_4 (у техници често назван просто сулфат) и K_2SO_4 , нарочито први од њих. Најважнији њихов потрошач је индустрија стакла. Кристал хидрат $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ („мирабилит“ или „Глауберова со“) налази примену у медицини (као средство за чишћење).

Индустриско добијање Na_2SO_4 и K_2SO_4 засновано је или на њиховом издвајању из природних минерала или на преради одговарајућих хлорида сумпорном киселином. У последњем случају сулфати су споредан производ у производњи соне киселине. Огромне количине мирабилита садржи вода Кара-Богаз-Гол и неких сланих језера којима је особито богат СССР (језеро Кучук у Западном Сибиру).⁵¹⁻⁵⁹

Из упоређења особина како самих алкалних метала тако и њихових једињења види се, да се особине уопште мењају врло правилно у низу $\text{Li}-\text{Cs}$. Слично оном што смо имали код В и Ве, први елемент подгрупе — Li — заузима у неком погледу нарочити положај. Мала растворљивост његових соли с анјонима CO_3^{2-} , PO_4^{3-} и F^- , а такође хидроксида, релативно лако одвајање воде при загревању хидроксида и неке друге особине приближују литијум магнезијуму и калцијуму. По већини осталих особина литијум је ипак типичан алкални метал.⁶⁰



Сл. 323. Растворљивост карбоната (мол/л H_2O)



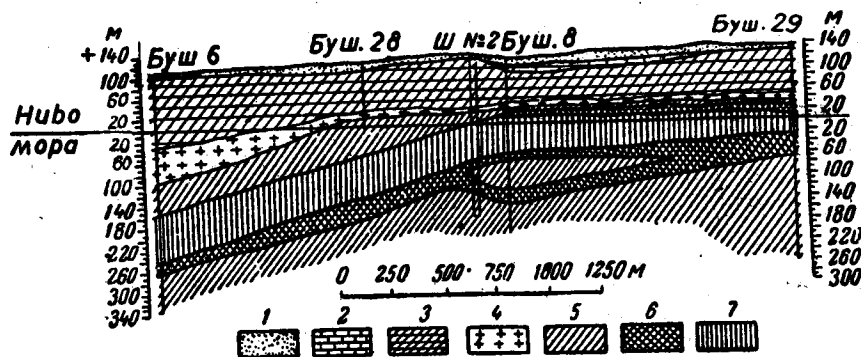
Сл. 324. Растворљивост сулфата (мол/л H_2O)

Доцуне

1) Мада су нека једињења Na и K (кухињска со, сода, поташа) била позната још у најстарија времена, разлика између оба елемента установљена је тек почетком 18 века. У слободном стању Na и K је издвојен тек 1807 год. Литијум је откривен 1817 год., цезијум и рубидијум — 1860 одн. 1861 год. Елемент бр. 87 — францијум предвидео је Д. И. Менделеев 1870 год., а откривен је тек 1939 год.

2) Природне наслаге лако растворних соли на територији СССР створиле су се постепеним усахњивањем унутрашњих мора, која су у минулим епохама покривала велики део Европе и западног Сибира. Присуство калијума у Соликамском руднику кухињске соли било је откривено (1917 год.), а огромни значај овог налазишта за индустрију утврђен је 1925 год. По залихама калијума ово рудниште превазилази сва укупно узета светска рудништа.

Геолошки пресек Соликамског рудништа показан је на сл. 325. Као што се из слике види, права сона наслага налази се под слојевима наноса (1), кречњака (2), глињастих (3)



Сл. 325. — Схематски геолошки пресек Соликамског рудника

и гипсоносних (4) стена. Сама наслага састоји се поглавито из камене соли (5) у којој се налазе слојеви силвинита (6) и карналита (7). Средњи садржај у калијуму (срачунато на уобичајени начин као K_2O) у силвинитским слојевима износи око 15%, а у карналитским — око 12%. У моћним соним наслагама Березинског басена, које су продужење Соликамских наслага, постоје слојеви силвинита који садрже до 35% K_2O , а калијумова налазишта на Ј. Уралу карактеристична су веома због знатних количина сулфата (минерали калијумови — $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$, поликалит — $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и др.).

3) Супротно калијумовим наслагама, природни извори за добијање натријумових соли (мора, слана језера, камена со) налазе се у многим земљама. Интересантна је огромна моћност неких рудника камене соли. Тако у Илетску непрекидни слој соли иде у дубину до 1,5 км, при чему се не испољавају никакви знаци да се приближило његовој доњој граници. Годишња светска производња натријумових једињења (углавном $NaCl$) рачуна се на десетине милиона тона. Светска производња калијумових једињења износила је 1937 год. 3,2 млн. t (срачунато на K_2O).

4) Натријум се у животињском организму налази претежно у соковима ћелија (лимфама, крви), а калијум у самим ткивима. Нарочито су богати калијумом неки унутарњи органи — јетра, слезина и др. У целини узев, израстао животињски организам садржи обично нешто више калијума но натријума (по тежини). Напротив, у ембриону животиња натријума има много више но калијума, при чему је однос између оба елемента приближно онакав какав је у морској води. Неки научници сматрају ово као непосредни доказ да су сувоземне животиње произишле из морских организама.

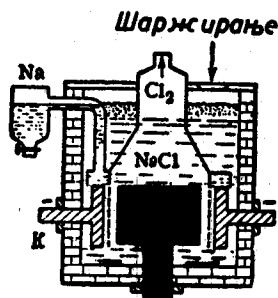
5) Колико је велика потреба биљних организама у калијуму показују следећи бројеви (у kg K_2O по тони):

Озима раж		Јара пшеница		Кромпир		Шећерна репа	
Зрно	слама	зрно	слама	кртола	лишће	корен	лишће
6	10	6	7,5	6	8,5	2,5	5

Услед сабирања летине из земље се у целом свету извлачи сваке године више од 30 млн. т K_2O , тако да поједина земљишта могу брзо да осиромаше у калијуму. Обогађивање земљишта калијумом у оваквим случајевима повећава нагло принос жетве. Нарочито велики значај има примена калијумова ђубрива за важне културе као што су кромпир и пшеница репа. Количина K_2O у природним ђубриву — стајском ђубриву — износи око 7, кг по тони.

Поједине врсте биљака поред калијума искоришћавају такође и једињења других алкалних метала. Тако неко биље сланих језера и морско биље садржи веће количине натријума. Литијум се налази у неким врстама дувана, рубидијум у неким врстама репе. Рубидијум се налази такође увек у вину (просечно: у белом — 0,5 мг/л , у црном — 1,1 мг/л).

6) Супротно натријумовим солима које се из земље могу лако испрати, калијумове соли су много чвршће везане за земљу (због адсорпције од стране глине). Та чињеница има велики значај за развиће сувоземних биљака. С друге стране она условљава релативно сиромаштво природних вода у калијумовим солима. На пример, вода доњег тока Волге садржи калијума 25 пута мање од натријума. Због тога је судбина оба елемента на земљиној површини управо обрнута: док се натријумова једињења нагомилала у морима, дотле је главни момент геохемијске историје калијума расејана његових једињења у земљи.



Сл. 326. Схема електролизера за добијање металног натријума

7) До увођења у праксу електролитичког поступка метални натријум се добијао загревањем соде с угљем према реакцији: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{C} + 241 \text{ ккал} = 3\text{CO} + 2\text{Na}$. Схема апаратуре за добијање натријума електролизом истопљеног NaCl дата је на сл. 326. Купатило се састоји из челичног омотача обложеног шамотом, графитне аноде (А) и цилиндричне гвоздене катоде између којих се налази мрежаста диафрагма. Као електролит служи нечисти NaCl (т.т. 800°), а још боље лако топљива смеша од 25% NaF и 12% KCl (што омогућава вођење процеса на 610 до 650°). Метални натријум се скупља у горњем делу цилиндричног катодног простора, а отуда прелази у скупљач. Током електролизе купатилу се додаје кухињска со.

Производња металног K и Li је несравњено мања од производње натријума, а Rb и Cs засада се не добијају у индустријским размерама. За добијање малих количина ових метала zgodно је загревање у вакууму одговарајућих хидроксида са металним калцијумом.

8) Сви алкални метали кристалишу по типу центрисане коцке (сл. 273). Они се одликују искључиво високом збијеношћу при чему збијеност брзо расте при прелазу од Li ка Cs . Тако ако се запремина метала под обичним условима узме за јединицу, то под притиском од 100 хиљада атм она је једнака:

Метал	Li	Na	K	Rb	Cs
Одговарајућа запремина	0,672	0,606	0,500	0,473	0,368

Могуће је, да је смањење запремине које се дешава код Cs везано са променом саме електронске структуре атома (прелазом електрона са нивоа $6s$ на ниво $5d$) под дејством спољњег притиска.

Прелаз алкалних метала из чврстог у гасовито стање захтева утрошак следећих количина енергије:

Метал	Li	Na	K	Rb	Cs
Топлота испаравања (ккал/г-атом)	36	26	22	21	19

У парном стању молекули алкалних метала су скоро искључиво једноатомни. То је условљено малом постојаношћу одговарајућих двоатомних молекула што се види из приложеног упоредног прегледа њихових енергија дисоцијације:

Молекул	Li_2	Na_2	K_2	Rb_2	Cs_2
Растојање језгара (Å)	2,67	3,08	3,91	4,32	4,55
Енергија дисоцијације (ккал/мол)	26	18	12	11	10

Као и у случају халогена (VII § 4), молекул E_2 утолико је постојанији, уколико је мање растојање језгара.

Паре свих алкалних метала обојене су карактеристичном бојом: Na — пурпурио-црвен, K — плавозелено и т.д. Карактеристичне су такође обојени колоидни раствори ових метала (на пример, Na у етру има боју од пурпурнољубичасте до плаве). Метални натријум се лако раствара у истопљеном NaCl (до 20% на 850°), при чему је охлађивање раствора праћено издвајањем кристала кухињске соли, обојених плаво. Натријум се легира са низом метала (Ag, Au, Cd, Zn, Pb и др.) док са другима (Al, Fe, Ni, Cr, Mn и др.) не гради легуре. Сви алкални метали растварају се у живи (литијум слабије од других), при чему са повишењем температуре растворљивост расте. Они су такође растворни у течном амонијаку (IX § 1 доп. 11).

9) Натријум се много употребљава при синтезама разних органских једињења, једним делом и за добивање неких његових деривата. Електрично пражњење у пари Na које даје жуту светлост јесте најекономичнији (али непријатан због нијансе коју даје околним предметима) извор вештачког осветљења са коефицијентом корисног дејства струје до 50%. У облику амалгама натријум се често употребљава као енергично редукционо средство. У последње време добио је велики значај у индустрији каучука и у металургији и литијум. Тако је било нађено да многе његове легуре са другим металима имају врло добре механичке особине. На пример, додаток само стотих делова процента литијума веома повећава тврдоћу алуминијума и његових легура, а додаток 0,4% литијума олову скоро 3 пута повећава тврдоћу, а да се при томе не погорша отпорност на савијање. Има знакова да сличан додаток цезијума побољшава у великој мери механичке особине магнезијума и чува га од корозије.

10) Од међусобних легура алкалних метала практични значај за органске синтезе има течна легура калијума са натријумом (са 76% K и 24% Na) (т. мрж. —12,6°). Справљање ове легуре изводи се гвечењем од оксидних опни очишћених комадића калијума и натријума у порцеланском авану испод бензина (операција је доста опасна, тј. дешавају се мале детонације). У техници се ове легуре (затворене у систему цеви) каткад употребљавају за брзо преношење топлоте. Занимљиво је, да се литијум у истопљеном стању практично не меша с другим алкалним металима.

11) Испуштање светлосних зракова у виду бојења пламена од стране загрејаних атома алкалних метала проузроковано је по теорији Бора прескакањем електрона са виших енергетских нивоа у ниже. На пример, карактеристична жута линија натријумовог спектра настаје прескакањем електрона са нивоа 3p на ниво 3s (в. сл. 132). Очигледно је да је за омогућавање таквог скока неопходно да се атом претходно надражи, тј. да се један или неколико његових електрона доведу на виши енергетски ниво. У посматраном случају надражаја атома бива на рачун топлотне енергије пламена (потребан је утрошак 48 ккал/г-атом), али се он може извести и на тај начин што ће се атому саопштити енергија најразличитијих облика. Као гранични случај надражаја јавља се јонизација атома, тј. потпуно откидање његовог најслабије везаног електрона.

Као што је већ раније показано (IV § 2), енергија јонизације неког атома може се одредити проучавањем његовог спектра. Али, поред спектроскопске (уопште узевши, тачније) методе, постоје и други начини засновани на проучавању судара атома са брзим електронима. Као резултат таквог судара, а при довољној кинетичкој енергији спољни електрон излећу из атома при чему се ствара одговарајући позитивни јон.

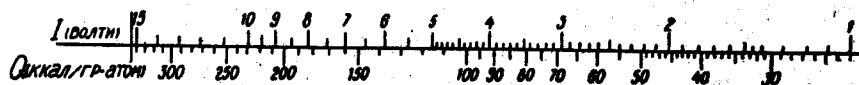
Ступајући у електрично поље, електрон се одбија од негативног пола и буде привучен од позитивног. Ако је e — разлика потенцијала убрзавајућег поља (у волтима), то је брзина електрона одређена односом $v = 600 \sqrt{e}$ км/сек. Према томе, мењајући напон поља може се електрону дати одређена брзина, а самим тим може се одредити и величина кинетичке енергије.

Тај најмањи напон поља (у волтама) при коме се почиње примећивати образовање позитивних јона, зове се *јонизациони потенцијал* (I) дате материје. Са енергијом јонизације јонизациони потенцијал везан је простим односом: *енергија јонизације* (ккал/мол) = *јонизациони потенцијал* (у волтима) \times 23,06. Множитељ 23,06 ккал/волт претставља енергију грам-електрона (тј. $6,02 \times 10^{23}$ електрона), добивену при пролазу кроз убрзавајуће поље напона од 1 V. Захваљујући овом односу, бројеви који карактеришу лакоћу с којом атоми (или молекули) губе своје електроне, могу се са истим успехом изразити било у виду јонизационе енергије (Q), било у виду јонизационих потенцијала (I). Однос између ових бројних величина и других показан је графички на сл. 327.

Јонизациони потенцијали атома

H	He	Li
13,5	24,5	5,4
F	Ne	Na
18,6	21,5	5,1
Cl	Ar	K
13,0	15,7	4,3
Br	Kr	Rb
11,8	13,9	4,2
J	Xe	Cs
10,4	12,1	3,9

Очигледно је да уколико је мањи јонизациони потенцијал атома утолико овај лакше губи електрон. Као што показују бројеви приложене таблице, у низу Li — Cs јонизациони потенцијал се смањује. То исто бива и у низу инертних гасова и халогена. Ова правилност потпуно је разумљива јер је природно да при аналогној електронској структури атом даје свој електрон утолико лакше уколико је овај удаљенији од позитивног језгра. Врло високи јонизациони потенцијали инертних гасова проузроковани су нарочитом постојаношћу



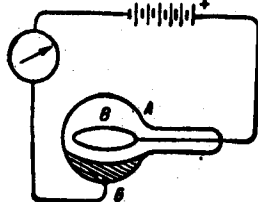
Сл. 327. Јонизациони потенцијали и енергије јонизације.

8-електронског спољњег слоја. Скок између инертних гасова и одговарајућих алкалних метала управо је и изазван стварањем новог електронског слоја (тј. удаљењем новог електрона од језгра). На примерима парова Li — F, Na — Cl и т.д. може се лако пратити улога повећања ефективног набоја језгра (XII § 2 доп. 26) при нагомилвању електрона у једном истом слоју.

12) Дати подаци јонизационих потенцијала одговарају губитку једног електрона од стране неутралног атома. Очигледно је да ће отстрањивање сваког идућег бити већ много теже (нарочито ако се отцепљење мора изводити из попуњеног слоја). На пример, постепени јонизациони потенцијали атома кисеоника износе:

Отргнути електрон	1	2	3	4	5	6	7	8
Јонизациони потенцијал (волт)	13,55	34,9	54,6	77,0	113,3	137,4	735	867

13) При јонизацији молекула распадања се могу догодити по разним схемама, од којих свака одговара свом јонизационом потенцијалу (I). На пример, за NO могуће су следеће варијанте: $\text{NO} \rightarrow \text{NO}^+ + \ominus$ ($I = 9,4$), $\text{NO} \rightarrow \text{N} + \text{O}^+ + \ominus$ ($I = 7,5$), $\text{NO} \rightarrow \text{N}^+ + \text{O} + \ominus$ ($I = 21,5$). Као што се види из приложених података, разлагање по другој схеми (на неутрални атом азота, позитивни јон кисеоника и електрон) иде лакше него проста јонизација са образовањем молекулског јона NO^+ .



Сл. 328.
Схема фотоелемента

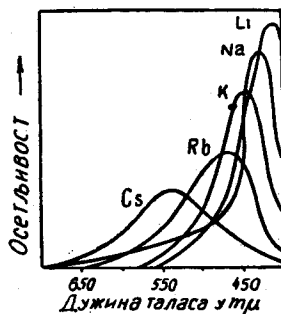
14) У вези с ниским јонизационим потенцијалима алкалних метала, њихови атоми под утицајем разних дејства релативно лако губе своје спољашње електроне. Такав губитак се, на пример, дешава при осветљавању чисте површине алкалног метала. Рад потребан за одвајање електрона добија се у датом случају на рачун енергије фотона које апсорбује метал (IV § 2). На тој појави која носи назив фотоелектрични ефекат, конструисан је апарат *фотоелемент*, тј. апарат који непосредно трансформује светлосну енергију у електричну.

Упрошћена схема фотоелемента показана је на сл. 328. На дну евакуисаног (са испумпаним ваздухом) суда стави се огледало од танког слоја алкалног метала B спојеног за спољни вод. Над огледалом унутрашњости суда стављен је прстен B од платинске жице, такође непосредно везан за спољни вод. У овај су сем тога укључени такође галванометар и помоћна батерија.

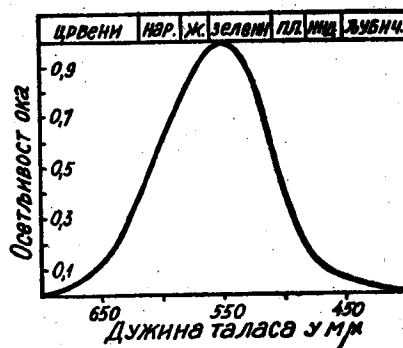
У одсуству светлости коло је прекинуто између B и B и струја не тече. Напротив, ако се осветли површина алкалног метала, са ње полете електрони који падају на прстен B и тиме затворе коло струје те се на тај начин ствара једносмислена струја. Ову одмах региструје галванометар. Напон струје изазване фотоелементима пропорционалан је фреквенцији светлосних зракова, а интензитету струје — интензитету осветљавања. Треба приметити, да је рад утрошен на избацивање електрона из компактног комада алкалног метала два пута мањи него рад потребан за избацивање јона из одговарајућег индивидуалног атома.

Коефицијент корисног дејства фотоелемента засада је још врло мали и због тога се они још не могу искористити као трансформатори сунчеве енергије у електричну. Али већ сама важност овог проблема допушта да се помисли да ће он у будуће наћи своје техничко решење. У другим областима — за аутоматске регулаторе механизма, телевизије и т.д. — фотоелементи налазе већ и сада широку практичну примену. Релативна фотоелектрична осетљивост алкалних метала према различитим таласним дужинама видљиве

светлости дата је на сл. 329 (ординате за литијум смањење су пет пута). Из поређења ове слике са сл. 330 произилази, да по степену примања различитих боја спектра највише се приближава човечијем оку цезијум. Под дејством тока фотона може не само да се изведе избацивање електрона из атома већ и распаѓање молекула, а у том броју и јона.



Сл. 329. Фотоелектрична осетљивост алкалних метала



Сл. 330. Одговарајућа осетљивост ока према различитим бојама спектра

15) У сагласности с током промена јонизационих потенцијала алкалних метала, могло би се очекивати да ће у напонском реду крајњи на левом крилу бити Cs, а на десном — Li. Као што оглед показује електродни потенцијали (V § 8 доп. 3) у истопљеним солима доиста се тако и мењају. Напротив, у растворима соли електродни потенцијали литијума већи је него код калијума и натријума.

Метал	Cs	Rb	K	Na	Li
Електродни потенцијали (волт): у растопу ...	-2,9	-2,7	-2,6	-2,4	-2,1
у раствору...	-3,0	-3,0	-2,9	-2,7	-3,0

Овако великом електродном потенцијалу литијума у раствору узрок је нарочито велика енергија хидратације његовог позитивног јона (V § 8 доп. 17); доиста на рачун хидратације јона E^+ (по схеми $E^+ + aq = E^+$) равнотежа која постоји код електроде $E \rightleftharpoons E^+ + \ominus$ треба да се помери удесно и то утолико више уколико је дотични јон више хидратисан. Тиме је условљено извесно изједначавање електродних потенцијала осталих алкалних метала, мерених у растворима.

16) Занимљиве су реакције узајамних истискивања које се дешавају у растворима соли алкалних метала, на пример, по схеми: $KF + Na \rightleftharpoons NaF + K$. Равнотежа ових процеса често је померена на страни истискивања мање активног алкалног метала од активнијег. На пример, за поменути реакцију имамо $[NaF] [K] / [KF] [Na] = 3.5$.

17) При стајању металног калијума у додиру са ваздухом његова површина се постепено покрива више или мање дебелим слојем пероксида (са средњим танким слојем оксида). Употреба овако оксидисаног калијума (а такође рубидијума и цезијума) често новлачи са собом јаке експлозије, условљене појављивањем непосредног додира између пероксида и метала (на пример, при његовом сечењу). У случају натријума не прети слична опасност зато што се он под обичним условима оксидише само до оксида.

Натријум и калијум треба чувати у добро затвореним судовима испод слоја сувог и неутралног петролеума. Није дозвољен контакт са киселинама, водом, хлорованим органским једињењима (CCl_4 и т.д.) и чврстом угљеном киселином. Не смеју се ни у ком случају нагомилавати мали комади калијума, који се оксидишу нарочито лако (због сразмерно велике површине). Неискоришћени остаци калијума и натријума при малим њиховим количинама уништавају се узајамним дејством са вишком алкохола, а при већим сагоревањем на угљу од поздера. Запаљени алкални метали најбоље се гасе посипајући их сувим прахом калцинисане соде.

18) Дејством угљенмооксида на метални цезијум добија се карбонил цезијума чија је најједноставнија формула $CsCO$. То је жута чврста материја, која се не раствара у органским растворачима и разлаже се водом. Аналогна једињења могу да се добију са рубидијумом и калијумом. С гледишта структуре треба их вероватно, сматрати као одговарајуће соли хексаоксисбензола — $C_6(OE)_6$ (в. X, § 1, доп. 46).

19) Познат је такође други низ карбонилних једињења алкалних метала (убрајајући ту натријум и литијум) који имају исту емпириску формулу, али вероватно структуру једињења типа $E_2C_2O_2$ (в. XII § 3 доп. 10). Ова једињења добивају се у виду белог праха пропуштањем CO кроз раствор алкалних метала у течном амонијаку. Карбонили $E_2C_2O_2$ експлозивни су и склони спонтаном распадању по схеми: $2E_2C_2O_2 = E_2CO_3 + E_2O + 3C$. Ово распадање иде полако већ на обичној температури а при загревању на ваздуху дешава се с експлозијом. Скоро исто тако бурно реагују ови карбонили с водом.

Образовање експлозивног $K_2C_2O_2$ може се постићи жарењем смеше поташе с угљеном. Стога, различито од натријума (доп. 7), за добијање металног калијума овај начин је неподесан.

20) Метални цезијум способан је да се једини са етиленом дајући чврсти производи мрке боје састава $C_2H_4Cs_2$. Са водом се ово једињење разлаже на C_2H_6 и $CsOH$. У реакцију са бензолом цезијум ступа полако већ на обичној температури дајући црни талог CsC_6H_5 (који се на ваздуху пали сам од себе). Рубидијум реагује на сличан начин, али само на 70° . Други алкални метали са бензолом не реагују.

21) Врло чист Na_2O_2 безбојан је, али трговачки препарат има обично жућкасту боју, (која се појачава при загревању). Термичко разлагање натријумпероксида (т.т. 460° , т.кљ. 660°) постаје приметно на око 600° . Дејством воде на Na_2O_2 долази до јаког загревања које је условљено стварањем хидрата $N_2O_2 \cdot 8H_2O$. Познато је такође кристално једињење састава $N_2O_2 \cdot 2H_2O_2 \cdot 4H_2O$, које лако губи воду када се држи у ексихатору изнад сумпорне киселине. Аналогно једињење калијума кристалише без воде. Ове материје могу се добити дејством концентрованог водоникпероксида на одговарајуће хидроксиде чије растворе треба затим охладити.

При опрезном поступању Na_2O_2 са алкохолом охладеним на 0° према реакцији $Na_2O_2 + C_2H_5OH = C_2H_5ONa + NaOONa$ добија се кисела со водоникпероксида у виду белог праха. Ова материја испушта кисеоник још лакше него Na_2O_2 . Од посебних реакција натријумпероксида треба поменути дејство угљенмоноксида које тече по схеми: $Na_2O_2 + CO = Na_2CO_3 + 119 \text{ ккал}$.

22) Чист пероксид натријума или који садржи разне додатке (на пример хлорни креч с примесама соли Ni или Cu) носи техничко име „о к с л и т“. Разни препарати оксилита погодни су нарочито за добијање кисеоника који се непосредно из њих издваја дејством воде. Компримован у коцкама, оксилит се може употребити за добијање равномерне струје кисеоника у Киповом апарату за добијање гасова (сл. 69).

23) При сагоревању литијума у струји кисеоника поред Li_2O постају такође мале количине пероксида литијума Li_2O_2 . У чистом стању овај се може добити дејством H_2O_2 на засићени алкохолни раствор $LiOH$ на 95° . Притисак кисеоника над Li_2O_2 достиже једну атмосферу већ на 195° .

24) Пероксиди K, Rb и Cs који одговарају саставу EO_2 су чврсте материје које се добијају из елемената са знатним ослобађањем топлоте, (68 одн. 69 одн. 71 ккал/мол) и који се топе на 380 одн. 412 одн. 432° дајући црне растопе. Сви се они на ваздуху расквасе, а што се тиче оксидационих особина, сматрају се као врло енергична оксидациона средства, при чему је у многим случајевима реакција експлозивна. Са разблаженим киселинама реакција иде по схеми $2EO_2 + H_2SO_4 = E_2SO_4 + H_2O_2 + O_2$.

Пероксид калијума (KO_2) често улази у састав оксилита. Дејство угљене киселине у овом случају врши се по збирној једначини $Na_2O_2 + 2KO_2 + 2CO_2 = Na_2CO_3 + K_2CO_3 + 2O_2 + 98 \text{ ккал}$, тј. угљендиоксид се замењује истом запремином кисеоника.

25) Као што је показало испитивање рејдгенским зрацима, решетка кристала KO_2 слична је решетки CaC_2 (сл. 303), тј. састоји се из јона K^+ и O_2^- . Аналогна структура установљена је доцније за RbO_2 и CsO_2 . Молекулски јон O_2^- који улази у састав посматраних једињења има растојање језгра $d(OO) = 1,28 \text{ \AA}$ и вероватно структуру $[\ddot{O} \cdots \ddot{O}]$, а сродство према електрону неутралног молекула кисеоника износи око 21 ккал. Исти овакви јони постоје, изгледа, и у пероксидима алкалоземних метала типа $E(O_2)_2$ (XII § 3 доп. 15).

Сви посматрани пероксиди могу се сматрати као соли радикала HO_2 или „хипероксида“ водоника $H-O-O-O-O-H$ који се лако распада на те радикале.

26) Дужиим загревањем Na_2O_2 на 500° под притиском кисеоника од 300 *атм* може се добити пероксид натријума састава NaO_2 , аналогно саставу одговарајућег једињења K, Rb и Cs, али мање постојан и окарактерисан донекле другом кристалном структуром (типа $NaCl$ са слободно ротирајућим јонима O_2^- чији је $d(OO) = 1,33 \text{ \AA}$, а ефективни радијус 1,74 \AA). NaO_2 је жут хигроскопан прах, који се брзо разлаже на влажном ваздуху. На -80° боја NaO_2 мења се у белу што је праћено такође променом магнетних својстава.

27) Поред пероксида типа EO_2 са K, Rb и Cs позната су и једињења састава E_2O_2 и E_2O_3 . И једна и друга постају делимично при сагоревању метала на ваздуху. У више или мање чистом стању она се могу издвојити оксидацијом плавог раствора K, Rb или Cs у течном амонијаку гасовитим кисеоником. Зависно од трајања дејства стварају се при том једињења састава E_2O_2 , E_2O_3 и EO_2 .

Безбојни пероксид K_2O_2 делимично се образује такође пропуштањем кисеоника кроз истољени КОН. Он се може добити у чистом стању дужином загревањем KO_2 на 460° у вакууму. Тачке топљења пероксида K , Rb и Cs налазе се у интервалу од $380-600^\circ$. Оне се повишавају у низу $K-Rb-Cs$, а и са смањивањем количине кисеоника у пероксиду. Ова правилност сачувана је уопште и код термичке постојаности ових једињења.

Како је установљено физичко-хемијским испитивањем, пероксид калијума састава K_2O_2 не претставља индивидуално хемијско једињење, већ смешу K_2O_2 и KO_2 . Напротив, аналогна једињења рубидијума и цезијума јесу, изгледа, адитивна једињења $E_2O_2 \cdot 2EO_2$.

28) Осим поменутих пероксидних једињења са K , Rb и Cs познати су још одавно „озониди“. Ове материје се стварају на површинама чврстих хидроксида у струји озона у облику наранџастоцрвене коре. Искоришћујући њихову растворљивост у течном амонијаку успело је да се озониди издвоје у чистом стању и да се испитају њихове особине.

Стварање озонида калијума који је проучен боље од осталих тече по збирној једначини $4KOH + 4O_3 = 4KO_3 + O_2 + 2H_2O$ (при чему вода везује вишак КОН). Овај озонид је црвеномрка кристална материја и јако је оксидационо средство. При стајању, KO_3 се полако распада по једначини: $2KO_3 = 2KO_2 + O_2$ већ под обичним условима. С водом се бурно разлаже издвајајући кисеоник. По својој структури KO_3 је типична со, која се састоји из јона K^+ и O_3^- . Аналогну структуру имају и други испитивани озониди, при чему постојаност расте у низу $Na-K-Rb-Cs$. Сродство молекула озона према електрону једнако је 67 ккал/мол т.ј. отприлике три пута веће него код молекула кисеоника.

29) Чист оксид литијума може се добити загревањем Li_2O_2 на ваздуху на 300° . Добијање оксида осталих алкалних метала без примеса је врло тежак задатак. Оксид натријума, на пример, може се најбоље добити ако се у вакууму на NaN_3 дејствује са $NaNO_3$ према једначини: $5NaN_3 + NaNO_3 = 3Na_2O + 8N_2$. Ова метода би се могла вероватно применити и код других алкалних метала.

30) Тачка топљења Li_2O лежи изнад 1700° , а Na_2O на 920° . Изгледа да се оксиди осталих алкалних метала још лакше топе. У низу $Li-Cs$ расте испарљивост оксида и смањује се њихова термичка постојаност. Тако Na_2O испарава тек изнад 1300° , док Cs_2O приметно испарава већ на око 550° (а при загревању на више температуре почиње распадање на метал и пероксид цезијума). Занимљива је реакција оксида Rb и Cs с водоником која при загревању води стварању хидроксида и хидрида.

31) Неке особине хидроксида алкалних метала изнете су ниже:

Материја	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
Специфична тежина ...	2,5	2,1	2,0	3,2	3,7
Температура топљења ($^\circ C$)	450	328	360	300	275
Топлота стварања (из E_2O) (ккал/мол)	11,2	18,0	21,7	25,7	25,0
Топлота растварања (ккал/мол)	4,8	10,4	13,2	14,7	16,8
Растворљивост у води (мола на литар H_2O)					
на 15°	5,3	26,4	19,1	17,9	25,8
на 30°	5,4	29,8	22,6	16,9	20,2

Супротно хидроксидима осталих елемената, $NaOH$ и његове аналогije не отпуштају воду чак ни при загревању до температуре кључања које леже високо ($NaOH - 1388^\circ$, $KOH - 1324^\circ$). Изузетак чини $LiOH$ који почиње да губи воду већ на око 600° . Из својих раствора $LiOH$ и $NaOH$ издвајају се под обичним условима с једним молекулом кристалне воде, $KOH -$ са два.

32) У индустрији се често употребљавају водени раствори $NaOH$ и KOH , чије се концентрације изражавају обично у тежинским процентима или по специфичним тежинама. Ради брзог (мада грубог) прерачунавања једне величине у другу корисно је запамтити да код тих раствора прва два десетна броја специфичне тежине приближно одговарају процентном садржају:

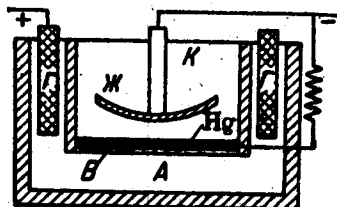
Процентни садржај	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Специфична тежина										
NaOH	1,055	1,11	1,17	1,22	1,28	1,33	1,38	1,43	1,48	1,53
Специфична тежина										
KOH	1,045	1,09	1,14	1,19	1,24	1,29	1,34	1,40	1,46	1,51

33) Љуте алкалије делују на кожу човечјег тела тако да ова јако омекша, постаје љигава и слузаста; при дужем дејствовању ствара се врло болна дубока опекотина. Ако случајно падну на руку или одело алкалије треба одмах опрати водом, затим умочити то

место у разблажени раствор какве киселине и поново опрати водом. Материје од влакана животињског порекла брзо се растварају у алкалијама, док су биљна влакна сразмерно доста постојана (обратно, киселине брже разарају влакна биљног порекла но животињског).

34) Електролиза раствора NaCl (и KCl) је један од најглавнијих процеса хемиске индустрије јер се том приликом добијају истовремено за технику важне материје као што су каустична сода и слободни хлор (VII § 2). Као споредни продукт добија се и водоник.

Најважнији услов за правилан рад електролитичке инсталације је да се спречи узајамно дејство створених производа (алкалија и хлора), што се може постићи ако се онемогући мешање анодне и катодне течности. Код нарочито често употребљаване методе са диафрагмом (в. сл. 137) анодни и катодни простор одељени су један од другог диафрагмом начињеном од азбестне плоче, која лако пропушта течност. Анода је направљена од графита, а катода од гвожђа. За време електролизе раствор алкалног хлорида стално се долива у анодни простор, а из катодног простора непрестано одилази раствор смеше алкалног хлорида и алкалија. При испаравању овога раствора искристалисава хлорид. Добијени раствор NaOH испарава се у гвозденим котловима, после чега се суви остатак претапа.



Сл. 331 Шема методе са живом

која лежи на танкој плочици од фино-порозног материјала B . Као анода служе графитне електроде $Г$, а као катоде сам слој живе и помоћна гвоздена електрода $Ж$. За време електролизе раствора алкалног хлорида, који се налази у анодном простору, хлор се издваја на аноди $Г$, а катјони се разелектрисавају на живи, при чему се добија амалгам натријума. Пошто овај има мању специфичну тежину од саме живе, то он излази по површини и долазећи у додир с водом која испуњава катодни простор, гради каустичне алкалије са издвајањем водоника (на електроди $Ж$). По овој методи добијене алкалије одликују се великом чистоћом.

36) Од тешко растворљивих соли натријума практично је најважнији хексахидроксиантимонат — $\text{Na[Sb(OH)}_6]$, чијим се таложењем користимо у аналитичкој хемији за доказивање натријума. За калијум, рубидијум и цезијум карактеристична је мала растворљивост перхлората и хлороплатината.

37) Већина халогенида алкалних метала кристалише по типу NaCl . Изузеци су CsCl , CsBr и CsJ за које је карактеристична структура центрисане коцке (сл. 273). Температуре топљења и кључања алкалних халогенида, а такође и њихове растворљивости дате су у приложеној табlici.

Температуре топљења (леви бројеви) и кључања (десни)

	Li	Na	K	Rb	Cs
F	842 1676	995 1702	856 1505	780 1410	684 1251
Cl	606 1382	800 1454	768 1417	717 1883	638 1303
Br	549 1310	740 1393	728 1376	681 1350	627 1300
J	453 1170	661 1300	682 1330	642 1305	621 1280

Растворљивост у води (мол/л H_2O на 18°)

	Li	Na	K	Rb	Cs
F	0,1	1,1	15,9	12,5	24,2
Cl	18,6	5,8	4,5	7,2	10,9
Br	20,3	8,6	5,4	6,5	5,6
J	12,2	11,8	8,6	7,2	2,8

Из раствора већина халогенида алкалних метала издваја се у безводном стању. Изузетак чине ове соли, које се под обичним условима издвајају у виду кристалохидрата састава: $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiJ} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaJ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{RbF} \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsF} \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Испод $+0,15^\circ$ у виду кристалохидрата састава $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ може се издвојити и хлорид натријума.

38) Кристали NaCl и KCl су пропустљиви за инфрацрвену светлост (сл. 332), па су стога искоришћени за израду неких оптичких прибора. Слично је искоришћен LiF, чија је пропустљивост велика у ултравиолетној области (до 1080 Å). Натријумфлуорид у великим количинама употребљава се за импрегнација дрвета (железничких прагова итд.) у циљу заштите од труљења. Натријумбромид и калијумбромид примењују се у медицини (често под погрешним називом „бром“, „бели јод“ и сл.).

39) Стапањем ма каква два алкална халогенида с разним јонима дешава се реакција измене по схеми: $AX + BY \rightleftharpoons AY + BX$. Рендгенска анализа оваквих маса показује да се равнотежа помера у оном правцу који одговара стварању соли с јонима најмањих радиуса с једне стране и соли с највећим радиусом са друге стране. На пример, систем $NaCl + RbJ$ постојанији је од система $NaJ + RbCl$. Ово се да и теориски образложити.

40) Занимљива једињења алкалних метала (а такође амонијума) су *полихалогениди* опште формуле $M[X(X_2)_x]$, комплексна једињења са јоном неког халогенида као градителем комплекса и са неким целим бројем ($x = 1-4$) молекула слободног халогена у унутрашњој сфери. Као што је већ раније примећено (VII § 4 доп. 14), стварање сличних комплексних анјона бива у случају дејства слободног халогена (изузев флуора) на халоген јон. Као пример може да послужи растварање J_2 у воденом раствору KJ, које се често примењује у хемиској пракси а које је засновано на стварању комплексних јона J_3^- . Кристалохидрат састава $KJ_3 \cdot H_2O$ познат је и у чврстом стању, а у виду кристалосолвата са бензолом добијени су следећи полијодиди калијума: $KJ_3 \cdot C_6H_6$, $KJ_3 \cdot 2C_6H_6$, $KJ_7 \cdot 2C_6H_6$ и $KJ_9 \cdot 3C_6H_6$.

Због своје мале постојаности полихлориди нису могли бити издвојени у слободном стању; напротив полибромиди и полијодиди, а и мешовити полихалогениди, који истовремено садрже различне халогене, проучени су доста добро. Као карактеристику зависности њихове постојаности од природе градителја комплекса износимо овде константе непостојаности јона типа XJ_2^- на 25°:

$\frac{[X^-][J_2]}{[XJ_2^-]} = K$	X ..	Cl	Br	J
	K ..	$6 \cdot 10^{-1}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$

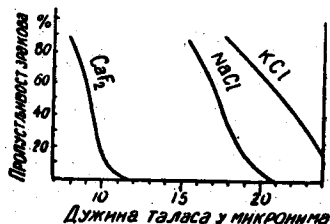
Повећање постојаности ових комплексних јона праћено је приметним снижењем оксидационе активности јода који се из њих издваја.

У низу Li—Cs растворљивост полихалогенида у води смањује се, а њихова постојаност расте. Најпостојанији полихалогенидни јон је JCl_4^- , чије се жуте соли могу добити (дејством јода на растворе одговарајућих хлорида у соној киселини) са свима алкалним металима. За идући најпостојанији тип X_3^- познате су у безводном стању само соли Rb и Cs (а такође NH_4). Боја ових једињења мења се зависно од тога који од халогена преовлађује, Cl, Br или J, од јасно жуте преко жућкастоцрвене скоро до црне.

При стајању на ваздуху полихалогениди се постепено распадају издвајајући слободан халоген. То распадање бива брже при загревању или при додиру полихалогенида с течностима које добро растварају слободне халогене (етар и т.д.). У случају мешовитих полихалогенида разлагање се врши тако да се ствара со алкалног метала с хемиски најактивнијим халогеном. На пример $CsJCl_2$ распада се на $CsCl$ и JCl , $KJCl_4$ — на KCl и JCl_2 и т.д. У овим случајевима у којима би се при распадању могла добити недовољно постојана једињења између халогена, издвајају се молекули оба халогена.

41) Тачке топљења нитрата алкалних метала нису високе: $LiNO_3$ — 252°, $NaNO_3$ — 306°, KNO_3 — 333°, $RbNO_3$ — 313° и $CsNO_3$ — 414°. Јачим загревањем разлажу се по схеми: $2ENO_3 = 2ENO_2 + O_2$. Из сл. 321 види се да се растворљивост нитрата у свим случајевима јако повећава при повишењу температуре. Преломи на кривој за нитрат литијума условљени су различитом растворљивошћу појединих његових хидратних облика (V § 2). Пошто нитрати других алкалних метала не граде кристалохидрате, то њихове криве растворљивости немају сличних прелома. За нитрате K, Rb и Cs поред безводних соли позната су кристална адациона једињења са азотном киселином опште формуле $ENO_3 \cdot HNO_3$ и $ENO_3 \cdot 2HNO_3$, која се издвајају из раствора одговарајућих нитрата који садрже знатан вишак слободне HNO_3 .

42) Нитрати алкалних метала (ENO_3) су безбојне (или слабо жућкасте) кристалне материје, које се врло лако растварају у води ($LiNO_3$ — и у алкохолу). Практично најважнији од њих су $NaNO_3$ (т.т. 271°) и KNO_3 (т.т. 298°). Употребљају се углавном за синтезу разних органских материја.



Сл. 332. Пропустљивост у инфрацрвеној области

Занимљива реакција стварања нитрита алкалних метала (и алкалоземних) је дејство азотмоноксида на њихове чврсте хидроксиде по схеми: $2\text{EON} + 4\text{NO} = 2\text{ENO}_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. Процес тече споро под обичним условима, при чему брзина реакције у низу $\text{Li} - \text{Cs}$ брзо расте. При загревању реакција је знатно бржа али тече по другој схеми, наиме: $4\text{EON} + 6\text{NO} = 4\text{ENO}_2 + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Термичко распадање нитрита (са отцепљењем азотних оксида) дешава се само на температурама од 700 до 1000°.

43) Чист натријумбикарбонат може се добити дејством CO_2 на раствор соде по реакцији обратной процесу његовог термичког распадања. Кроз засићен раствор соде (на 30 до 40°) проводи се струја угљендиоксида. Већ после краћег времена почиње да се издваја талог NaHCO_3 .

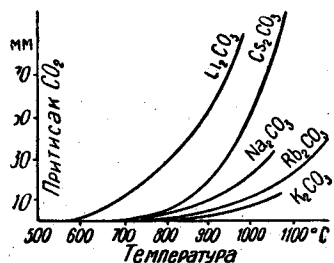
44) За посластичарске и пекарске производе NaHCO_3 употребљава се у облику пекарских прашкова. То је обична смеша натријумбикарбоната и неке друге соли термички постојаније киселине (на пример, NaH_2PO_4). У циљу да се спречи привремено дејство обе соли, меши се додаје скроб. После додавања пекарског прашка тесту почиње реакција на пример, по схеми $\text{NaHCO}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 = \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, при чему се мехурићи ослобођеног гасовитог угљендиоксида задржавају у тесту. При печењу они се мехурићи услед загревања шире и тиме дају испреченом тесту потребу шупљивост.

45) Температуре топљења карбоната алкалних метала (у атмосфери угљендиоксида) леже врло високо: $\text{Li}_2\text{CO}_3 - 735^\circ$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 852^\circ$, $\text{K}_2\text{CO}_3 - 891^\circ$, $\text{Rb}_2\text{CO}_3 - 837^\circ$. Смеша $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ знатно се лакше топи (т.т. око 700°) него свака од ових соли посебно. При жарењу карбоната почиње дисоцијација на оксид метала и угљендиоксид. Као што се из сл. 333 види, термичка постојаност карбоната при прелазу од Li и K расте а затим од K ка Cs поново опада.

Растворљивост Li_2CO_3 износи под обичним условима око 0,17 мол/л и са повишењем температуре се смањује. Раствори Na_2CO_3 имају јако алкалну реакцију (у 0,1 л раствору $\text{pH} = 10,9$, а у 1 л — 12,3).

46) Поред непосредног искоришћавања соде за прање рубља, каткад се праве за ту сврху специјални препарати чија је она основа. Такав прашак за прање може да садржи, на пример, 88% соде, 10% хипосулфита и 2% боракса.

47) Суштинска схема фабричке инсталације за добивање соде по амонијачном поступку (Солвеј) показана је на сл. 334. У пећи А загрева се кречњак, који испушта угљендиоксид. Овај одлази у торањ за карбонизацију Б, а CaO се гаси водом (В), после чега се Ca(OH)_2 преноси у мешалицу Г, где долази у додир са NH_4Cl и ослобађа из њега амонијак. Овај одлази у апсорбер Д и засиђава тако јак раствор NaCl , који се затим преводи у карбонизациони торањ, где се под дејством CO_2 ствара NaHCO_3 и NH_4Cl . Од обе ове соли прва се задржава на вакуумском цедилу Е, а друга се преноси у мешалицу Г. На тај начин за све време се троши NaCl и кречњак, а добијају се NaHCO_3 и CaCl_2 (овај последњи као отпадук фабрикации). Натријумбикарбонат се затим загревањем преводи у соду.



Сл. 333. Равнотежа термичке дисоцијације карбоната

$+ \text{CaCO}_3 + 48 \text{ ккал} = 2\text{CO}_2 \uparrow + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaS}$. Од тешко растворљивог CaS сода се одваја растварањем растопа у води. Отпадук фабрикации — CaS — може да послужи за добијање H_2S , а затим и сумпора.

49) Природна сода налази се у водама содних језера. У њима се ствара сода бактериолошком редукцијом Na_2SO_4 у Na_2S (VIII § 2), који затим под дејством воде и угљендиоксида из ваздуха прелази у Na_2CO_3 . Сумпорводоник, који се при томе развија, реагује са једињенима гвожђа која се обично налазе у води градећи црн сулфид гвожђа. Из таквих језера сода се може добити испаравањем или смрзавањем воде. Каткада се на дну таквих језера скупила остатак соде у виду минерала трона — $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

50) Производња поташе из природног KCl остварује се два методама. Једна од њих своди се на дејство угљендиоксида на KOH добивен електролизом раствора KCl . Друга је заснована на малој растворљивости двојне соли састава $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ која се ствара при засиђавању суспензије $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ у раствору KCl са угљендиоксидом. Под дејством MgO двојна со се разлаже затим на K_2CO_3 и $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, који се поново враћа у производњу.

51) Из раствора сулфата алкалних метала обично кристалишу у безводном стању. Изузеци су соли Li и Na, које се под обичним условима издвајају у облику кристалохидрата састава $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Први је врло постојан, други може постојати само испод $32,5^\circ$. Температуре топљења безводних сулфата леже врло високо: Li_2SO_4 — 860° , Na_2SO_4 — 885° , K_2SO_4 — 1069° , Rb_2SO_4 — 1074° , Cs_2SO_4 — 1019° . Испарљивост се мења у низу $\text{Li} > \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$, а термичка постојаност у низу $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$. Најмање испарљиви Na_2SO_4 кључа на 1430° (изгледа, са знатним распадењем).

52) Супротно већини других соли литијума, његов сулфат гради са сулфатима других алкалних метала мешовите и двојне соли. Од њих су познати типови ELiSO_4 (где $\text{E} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$), $\text{Na}_2[\text{Li}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ELi}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{E} = \text{Na}$ и K) и неки други сложенији.

53) Сулфити алкалних метала (E_2SO_3) су безбојне кристалне материје, лако растворљиве у води. На обичним температурама натријумова со се издваја из раствора са $7\text{H}_2\text{O}$ (изнад 37° — без воде), калијумова со — с $2\text{H}_2\text{O}$. Од бисулфита (EHSO_3) натријумова со позната је само у раствору (трговачки препарат је смеша разних продуката разлагања и састоји се углавном из $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Аналогна со калијума може се издвојити у виду великих прозрачних кристала, који се при стајању постепено распадају. У води се ова со добро раствара.

54) Сулфиди алкалних метала (E_2S) лако се растварају у води, при чему раствору услед хидролизе показују јако алкалну реакцију. Дејством кисеоника из ваздуха настаје постепена оксидација при чему се ствара тиосулфат: $2\text{Na}_2\text{S} + 2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH}$. Кувањем раствора сулфида са вишком сумпора (или стапањем сувих сулфида са сумпором) могу се добити полисулфиди, од којих су што се тиче K, Rb, Cs били издвојени и проучени сви чланови реда, E_2S_x све до $x=6$, код Na до $x=5$, а код Li до $x=2$.

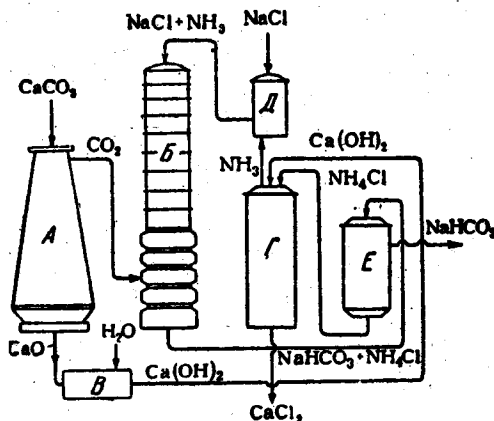
Од ових сулфида практични значај има скоро искључиво натријумсулфид, који се из раствора обично издваја у виду кристалохидрата $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. У безводном стању он се топи на 1180° , а приметно почиње да испарава тек изнад 1300° . Натријумсулфид употребљава се углавном у фабрикацији органских боја и у кожарској индустрији. Служи такође као један од често употребљаваних дегазатора.

55) О хидросулфида алкалних метала (EHS) најбоље је проучена калијумова со. Погодан начин за њено добивање састоји се у засићавању алкохолног раствора калијумалкохолата сумпорводоником и накнадним таложењем KHS додавањем етра или бензола. Хидросулфид калијума је безбојна кристална материја, лако растворљива у води.

56) Хидриди литијума и његових аналога (EH) постају при провођењу сувог водоника преко загрејаних метала. По своме спољашњем изгледу и већини физичких особина они су слични одговарајућим халогенидима. Тако, боље од других проучени LiH гради чврсте, безбојне кристале (типа NaCl), који се у одсуству ваздуха топе на 680° без разлагања. Сона природа свих хидрида доказана је и непосредно издвајањем водоника на аноди при електролизи истопљеног LiH.

Дејство водоника на загрејане алкалне метале много је слабије но на алкалоземне. Да би се постигао најпотпуније искоришћавање метала целисходно је увести га у реакциони простор у виду пара. Може се такође искористити и особина да при загревању у атмосфери водоника хидрид, који се ствара, сублимише (мада тешко) и таложи затим на хладније делове реакционог суда у облику безбојних игала или кристаласте масе сличне вати. Занимљив начин стварања ових хидрида (заједно с оксидима E_2O) је дејство алкалног метала на његов истопљени хидроксид, на пример, по једначини: $2\text{Na} + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{O} + \text{NaH}$.

По термичкој стабилности хидриди Na — Cs блиски су један другом, сви они почињу приметно да се распадају на метал и водоник још пре но што достигну температуру топљења — већ на 400 — 450° . Напротив, LiH по својој постојаности превазилази чак и хидриде алкалоземних метала: његова термичка дисоцијација на 450° постаје приметна само у вакууму.



Сл. 334. Шема добијања соде по амонијачном поступку

Хидриди алкалних метала су врло јака редуциона средства. Њихова оксидација кисеоником из ваздуха у сувом стању иде релативно споро; но у присуству влаге процес се толико убрзава, да може довести дотле да се хидрид сам од себе запали. Са водом је реакција бурна, по схеми $\text{EH} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 \uparrow + \text{EOH}$ или у јонима: $\text{H}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2 \uparrow$. При дејству угљендиоксида на NaN и KN ствара се одговарајућа со мравље киселине.

Као и у погледу термичке постојаности LiH се приметно разликује од својих аналога и по реакционој способности. На обичној температури у отсуству влаге на њега не дејствује не само ваздушни кисеоник већ чак ни Cl_2 ни HCl . Напротив, при загревању или у присуству воде он се понаша потпуно аналогно хидридима других алкалних метала. Занимљиво је, да се при стајању безбојни кристали LiH на светлости постепено боје плаво. Узрок појави ове боје изгледа да је делимично издвајање металног Li у облику колоидне дисперзије.

Хидрид натријума употребљава се каткада у металургији за издвајање ретких метала из њихових једињења. Његов 1,5%-ни раствор у растопљеном NaOH примењује се за скидање оксидне опне на челичним предметима (после стајања од 15 минута у овом раствору нагорели предмети потапају се у воду, при чему редукована оксидна опна отпада). При електролизи таквога раствора на катоди се издваја натријум, а на аноди водоник.

57) Од нитрида алкалних метала (E_3N) лако се ствара само Li_3N (т.т. 845°). Дејство азота на литијум иде споро већ на обичним температурама, а брзо на 250° . Производ реакције у одбијеној светлости има зеленкастометални сјај, а у пропуштеној — као рубин црвену боју. С водом реагује енергично по схеми: $\text{Li}_3\text{N} + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{LiOH} + \text{NH}_3$.

При загревању у атмосфери водоника нитрид литијума прелази у хидрид (са истовременим постајањем амонијака). Обратно, нешто јачим загревањем LiH у атмосфери азота може се добити Li_3N . Као интермедијарни производи при једној и другој реакцији постају амид (LiNH_2) и имид (Li_2NH) литијума. Нитриди других алкалних метала могу се добити дејством азота на њихове паре у пољу тамног електричног пражњења (или термичким разлагањем одговарајућих азида у вакууму). Сви су они слични по особинама нитриду литијума, но много мање постојани.

58) Од карбида алкалних метала (E_2C_2) непосредним узајамним дејством елемената при загревању постаје само Li_2C_2 . Његове аналогije могу се добити дејством ацетилена на алкални метал. На 50° (K) или 100° (Na) стварају се киселе соли ацетилена (по схеми, на пример, $2\text{K} + 2\text{H}_2\text{C}_2 = 2\text{KHC}_2 + \text{H}_2$), које се изнад 200° разлажу на одговарајући карбид и ацетилен ($2\text{KHC}_2 = \text{K}_2\text{C}_2 + \text{H}_2\text{C}_2$).

У чистом стању карбида алкалних метала су безбојне кристалне материје. Сви су они (Li_2C_2 нешто мање од других) окарактерисани својом изузетно високом хемиском активношћу. Већ и у атмосфери гасова као што су SO_2 и CO_2 они се запале сами од себе. Вода дејствује на њих експлозивно, при чему метал сагори, а угљеник се издваја у виду чађи. Само при спором довођењу водене паре разлагање Li_2C_2 и његових аналогija иде релативно мирно и дешава се с издвајањем ацетилена по схеми: $\text{E}_2\text{C}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{EOH} + \text{C}_2\text{H}_2$.

59) Код литијума познат је силицид састава Li_6Si_2 , који постаје из елемената при загревању. То је чврста материја с тамноплавим металним сјајем коју вода разлаже. Добијени су силициди, а такође бориди и других алкалних метала.

60) Са солима алкалних метала у многим односима велику сличност имају соли амонијума. Овај комплексни катјон с ефективним радиусом $1,43 \text{ \AA}$ по величини и низу других својстава лежи између K и Rb . Тако многе соли амонијума кристалишу изоморфно са солима K и Rb , сличне су њима по растворљивости и т.д.

§ 2. Подгрупа бакра. — По својој распрострањености у природи елементи подгрупе бакра стоје далеко иза одговарајућих алкалних метала. Док је још количина самога бакра у земљиној кори прилично велика 0,003%,

дотле количина сребра износи само $2 \cdot 10^{-6}\%$, а злата $5 \cdot 10^{-8}\%$.¹

Бакар и сребро срећу се углавном као сулфидна једињења и најчешће заједно са сулфидним рудама других метала. Од појединих минерала бакра најважнији су халкопирит (CuFeS_2)



Сл. 335. Главни чврсти материјали старог доба

и халкозин (Cu_2S). Много мањи индустриски значај имају оксидни минерали који се релативно ретко срећу као — куприт (Cu_2O), малахит $[(\text{CuOH})_2\text{CO}_3]$ и др.

Сулфид сребра као посебни минерал (а р г е н т и т — Ag_2S) среће се релативно ретко. Напротив, Ag_2S се врло често налази као примесак сулфидних руда Pb , Zn и Cu .

Од природних једињења злата са другим елементима најкarakterистичнији су телуриди — к а л а в е р и т (AuTe_2) и др. Али најобичнији облик у коме се злато налази у природи је е л е м е н т а р н о з л а т о упрскано у стене, или у виду златоносног песка, а и у појединим комадима, каткада врло знатне тежине.

Слично злату, каткада се срећу у природи и елементарно сребро и бакар. Вероватно да су баш због тога сва три елемента и била позната човечанству још у најстарија времена. Бакар је међу њима, изгледа, први метал који је широко искоришћен за израду алата (сл. 335).²⁻⁷

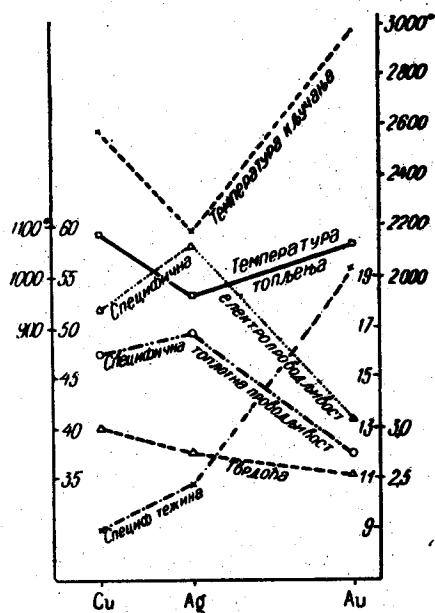
У елементарном стању Cu , Ag и Au су метали црвене, беле и жуте боје. Њихове најважније физичке константе изнете су у доњој табlici, а ток промена особина види се из сл. 336).

Особине	Cu	Ag	Au
Специфична тежина	9,0	10,5	19,3
Тврдоћа (дијамант = 10)	3,0	2,7	2,5
Електропроводљивост ($\text{Hg} = 1$)	57	59	40
Топлотна проводљивост ($\text{Hg} = 1$)	46	49	35
Температура топљења ($^{\circ}\text{C}$)	1083	961	1063
Температура кључања ($^{\circ}\text{C}$)	2600	2210	2970

Сва три метала имају знатну специфичну тежину, доста високу температуру топљења и кључања и сразмерно малу тврдоћу. Тегљивост и ковност бакра и његових аналогија (нарочито Au) је изузетно велика. Од 1 *gr* злата може да се извуче жица дужине 3 *km*, а ковањем или ваљањем Au могу да се добију листићи („златне фолије“) дебљине до 0,0001 *mm*. Такви листићи су 500 пута тањи од човечије длаке. Они имају у одбијеној светлости жуту, а у пропуштеној — зелену боју. По својој проводљивости електрицитета и топлоте елементи подгрупе бакра превазилазе такође све остале метале.

Између себе и са многим другим металима Cu , Ag и Au лако граде легуре. Тако се сви они растварају у живи (најтеже Cu). На лакој стварању амалгама Au заснована је каткада примењивана метода за екстракцију злата из златоносних стена.⁸⁻¹¹

Хемиска активност бакра и његових аналогија није велика и у низу $\text{Cu}-\text{Ag}-\text{Au}$ брзо се смањује. Злато и сребро не мењају се на ваздуху, а бакар се постепено покрива по површини зеленожутим опном карбоната бакра. С кисеоником се непосредно једини само бакар (при загревању), са сумпором — не само Cu већ и Ag . Са


 Сл. 336. Физичке особине Cu , Ag и Au

водоником, азотом и угљеником Cu , Ag и Au не реагују чак ни на високим температурама.¹³

Знатно лакше но с другим елементима реагује бакар и његове аналогije са слободним халогенима. Сам бакар лако се једини с њима већ на обичној температури, у случају сребра реакција тече споро, а злато реагује са сувим халогенима само при загревању. Напротив, у воденом раствору хлора („хлорној води“) злато се лако раствара. Под овим условима реакција са сребром иде најспорије услед тога што се површина сребра покрије слојем тешко растворљивог халогенида.



Сл. 337. Лав, прождири сунце — симбол растварања злата у царској води (1572 г.)

У напонском низу сва три елемента налазе се десно од водоника, при чему бакар стоји сасвим близу њега, а злато даље од свих осталих метала. Захваљујући томе у растворима киселина као што су HCl и H_2SO_4 и сл. у отсуству оксидационих средстава не раствара се чак ни бакар. У киселинама, које су истовремено и оксидациона средства (HNO_3 , врела концентрована H_2SO_4 и сл.), бакар и сребро растварају се лако, а злато пак само у том случају када су оксидационе особине киселина нарочито јаке. На пример, злато се раствара у врелој, безводној H_2SeO_4 . Најбоље растворно средство за злато је царска вода, што је било познато још алхемичарима (сл. 337). У односу

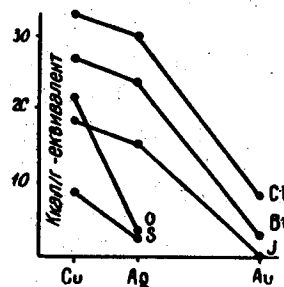
на јаке алкалије сва три елемента подгрупе бакра врло су постојана.¹³

У својим једињењима сребро је углавном једновалентно. Напротив, Cu и Au граде два доста добро проучена реда једињења: Cu — као једновалентан и двовалентан, Au — као једновалентан и тровалентан. Постојанија под обичним условима и практично важнија су у већини случајева једињења двовалентног бакра и тровалентног злата. Сва растворљива једињења Cu , Ag и Au отровна су. Најкарактеристичнија особеност једињења ових елемената је лакоћа којом се редукују до металног стања. У сагласности са положајем у напонском низу најлакше се редукује Au , а најтеже — Cu . Друга врло јако изражена црта је склоност ка грађењу комплекса.^{14,15}

Топлоте стварања једињења једновалентних Cu , Ag и Au упоређене су на сл. 338. Као што се из цртежа види при прелазу од Cu на Au оне се у свим случајевима смањују.

Оксиди типа E_2O зову се купро-оксид, аууро-оксид, среброоксид. Сви су они карактеристично обојени: Cu_2O — црвено, Ag_2O — тамносиво, Au_2O — сивољубичасто.

У води су оксиди E_2O скоро нерастворљиви и једине се с њом градећи одговарајуће *хидроксиде* (EOH) само у врло незнатној мери. Обратно, створени дејством алкалија на соли једновалентних Cu , Ag и Au талози хидроксида лако отпуштају воду (тачније њен већи део), прелазећи у одговарајуће оксиде који се овим путем могу и добити.



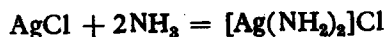
Сл. 338. Топлоте стварања једињења Cu , Ag и Au

Хидроксиди ЕОН су базе средње јачине. Тако, влажни Ag_2O јасно боји лакмусову хартију плаво. Са друге стране сви ови оксиди донекле се растварају у јаким растворима алкалија, што указује на њихову амфотерну природу. Ипак је кисела функција хидроксида ЕОН изражена несравњено слабије од базне и одговарајуће соли низу познате.¹⁶⁻¹⁷

Супротно једињењима алкалних метала многе соли с катјонима Cu^+ , Ag^+ и Au^+ обојене су чак и кад је анјон молекула безбојан. Ово се нарочито односи на једињења Au^+ , за која је карактеристична жута боја. У води су соли Cu^+ и Au^+ практично нерастворљиве, при чему су у влажном стању неке од њих непостојане. Због тога се са њима човек ретко среће.¹⁸

Напротив, једињења Ag^+ налазе разноврсну практичну примену. Мада се већина соли Ag^+ тешко раствара у води, ипак је код сребра познат низ лако растворљивих. Ове у воденом раствору показује неутралну реакцију на лакмус. Практично најважније једињење Ag у води је лако растворен нитрат сребра (AgNO_3). Ова безбојна со је један од најчешће употребљаваних реактива и служи као полазни материјал за добијање осталих једињења сребра. Од ових велики значај имају у води практично нерастворљиви халогениди (AgCl , AgBr , и AgI) зато што је на њиховом разлагању под дејством светлости, при чему се издваја метално сребро, заснован процес фотографисања. Слично халогенидима постепено се распада под дејством светлости и већина других једињења сребра. Зато се једињења сребра (а такође њихови раствори) чувају обично у боцама од мрко обојеног стакла.

Соли једновалентних Cu , Ag и Au лако граде са читавим низом молекула и јона (NH_3 , CN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и т.д.) комплексна једињења, већим делом лако растворљива у води. Путем њихових постајања, могу се, према томе, лако превести у раствор многе у води нерастворљиве соли. На пример, услед стварања комплекса по схеми

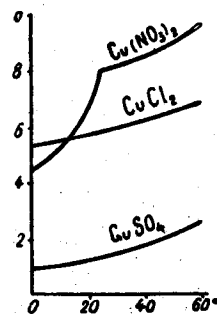


у води нерастворљив AgCl лако се раствара у NH_4OH . Са једињењима Cu^+ и Au^+ стварање комплекса у многим случајевима не води само њиховој растворљивости већ и појачаној постојаности.¹²⁻³⁶

Од једињења у којима су елементи подгрупе бакра двовалентни добро су проучена и имају практични значај само бакрова једињења. Црни оксид бакра (CuO) каткада се налази у природи и може се лако добити жарењем металног бакра на ваздуху. У води се практично не раствара, али се у киселинама лако раствара, градећи одговарајуће соли.³⁷

Одговарајући хидроксид $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ издваја се као плавичаст талог када се на раствор соли Cu^{2+} дејствује алкалијама. У води се практично не раствара, а при загревању лако отпушта воду и прелази у CuO . Овај прелаз дешава се чак при кључању течности која садржи $\text{Cu}(\text{OH})_2$.³⁸⁻⁴⁰

За хидроксид бакра карактеристичне су доста слабо изражене базне особине. Са киселинама он лако гради соли, од којих се већина лако раствара у води. (Сл. 339). У довољно разблаженим растворима боја свих соли двовалентног бакра са безбојним анјонима је плава (боја потпуно хидратисаног јона Cu^{2+}). Напротив у чврстом стању боја соли Cu^{2+} врло је различита. На пример, практично најважнији од њих „плава галица“ ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) — има тамноплаву боју.



Сл. 339. Растворљивост соли бакра (мол/л H_2O)

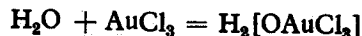
Стварање комплекса врло је карактеристично за двовалентни бакар. То се види већ из тога што се скоро све соли Cu^{2+} издвајају из раствора у облику кристалохидрата. Са одговарајућим солима алкалних метала соли Cu^{2+} дају двојна једињења, која садрже бакар у саставу комплексних анјона (на пример, $[\text{CuCl}_4]^{2-}$). Већина ових једињења су непостојана у раствору и лако се распадају на своје саставне делове. Знатно постојанији и врло карактеристичан за двовалентан бакар је тамноплави комплексни катјон $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, који се ствара чим се дода вишак амонијака растворима соли Cu^{2+} . У вези са овим амонијак се може употребити као реагенс на бакар.⁴¹⁻⁴⁹

Од једињења тровалентних елемената подгрупе бакра добро су проучена само једињења Аи. Као полазни материјал за њихово добијање може да послужи тамноцрвени хлорид злата (AuCl_3), који се лако добија дејством вишка хлора на Аи у праху на температури од око 200° . Оксид злата (Au_2O_3) може се добити само посредним путем. То је тамно мрк у води нерастворљив прах, који при загревању лако отпушта кисеоник.

Црвениомрк хидроксид $[\text{Au}(\text{OH})_3]$ издваја се као талог када се јаким алкалијама дејствује на концентрован раствор AuCl_3 . Он је амфотерио једињење, чија је кисела функција јаче изражена него базна.

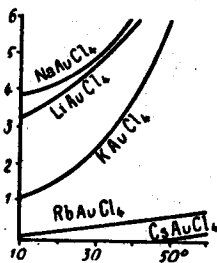
Соли $\text{Au}(\text{OH})_3$ са базама — а у р а т и — постају растварањем $\text{Au}(\text{OH})_3$ у јаким алкалијама и изводе се од комплексне киселине $\text{H}[\text{Au}(\text{OH})_4]$. Соли које одговарају базиој функцији $\text{Au}(\text{OH})_3$ могу се добити растварањем хидроксида злата у јаким киселинама. Већина деривата тровалентног злата обојена је, најчешће у различите жуте нијансе.⁵⁰

Као карактеристична особина Au^{3+} је оштро изражена склоност ка образовању комплексних анјона. На пример, дејством воде на AuCl_3 по схеми



добија се тамноцрвени раствор *авокиселине* (тј. киселине које се стварају на рачун комплексног сједињавања воде с неутралном соли), која с јонима Ag даје тешко растворљиви жут талог среброве соли — $\text{Ag}_2[\text{O}AuCl_3]$.

У пракси најчешће употребљавано једињење тровалентног злата је а у р и х л о р о в о д о н и ч н а к и с е л и н а, која се издваја у виду кристала састава $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ када се раствор злата у царској води испарава са вишком HCl . Од многобројних соли ове киселине најважнији је жут х л о р о а у р а т натријума — $\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ („златна со“). Као и сама аурихлороводонична киселина тако и многе њене соли лако се растварају не само у води већ и у неким органским растварачима (алкохолу, етру). Врло мала растворљивост хлороаурата цезијума (сл. 340) искоришћује се каткада за доказивање овога елемента.⁵¹⁻⁵⁹



Сл. 340. Растворљивост хлороаурата (мол/л H_2O)

При међусобном упоређивању елемената обе подгрупе I групе наилази се на мало сродних црта међу њима. На пример, сви метали I групе одликују се великом електропроводљивошћу и граде једињења у којима су они једновалентни. Ипак су литијум и његове аналоге само једновалентни, док су елементи подгрупе бакра способни да реагују (а у случају Си и Аи штавише претежио) и као вишевалентни. У овом погледу иешто ближе алкалним металима ио други елементи подгрупе бакра стоји сребро.⁶⁰

Допуне

1) Бакар припада групи елемената који су врло занимљиви у биолошком погледу. Он делује, изгледа, каталитички на оксидационе процесе у самим ћелијама. Установљено је да су мале количине бакра неопходне за нормални развитак врло многих биљака и ђубрење (особито мочварних) земљишта његовим солима често је праћено великим повећањем приноса. Према сувишној садржини бакра постојаност појединих биљних организама је врло различита.

Од животиња највише садрже бакра неке врсте шкољки (октоподи, остриге). Код виших животиња бакар се нагомилава углавном у јетри и ћелијским једрима других ткива.

Ћелије отока садрже, напротив, врло мало бакра. Недостатак Cu у организму (свакодневна потреба бакра за човека износи око 5 мг) смањује стварање хемоглобина што води анемији, која може да се излечи додавањем једињења бакра храни. Од појединих врста хране најбогатији су бакром млеко и квасац. Занимљиво је да је у крви бременитих нађено два пута више бакра од нормалне количине.

2) Највећи комади нађеног природног злата, сребра и бакра били су тешки 112 кг, 13,5 т и 420 т. Занимљиво је да су код неких великих комада природног бакра сви делови који су стрчали били одрубљени каменим секирама.

3) У најстарије време, па чак и у прошлом веку злато се скоро искључиво добијало из златоносног песка, који је постао распадањем златоносних стена и накнадним испирањем природним водама. Данас се знатан део злата добија непосредно из таквих стена, које се претходно подвргавају дробљењу и млевењу.

Како се данас експлоатишу рудна налазишта која просечно садрже само 0,001% злата то његово одвајање од јаловине на стари начин, заснован на разлици специфичних тежина, испирањем водом није економичан (сл. 341). Место тога данас се ово изводи или помоћу живе или цијанидним процесом.

Први од њих заснива се на стварању амалгама Au када се живом дејствује на у води размућену руду. Добивени амалгам подвргава се затим дестилацији, при чему жива предестилише, а злато остане у апарату за дестилацију. Најглавнији недостатак рада са живом је непотпуно извлачење злата, јер се најситнији његови делићи рђаво квасе живом и зато се не амалгамишу.

Супротно живином процесу, цијанидни процес омогућава да се злато практично извуче чак и из најсиромашнијих стена. Тога ради на самлевену златоносну стену дејствује се у присуству ваздуха врло разблаженим (0,03 до 0,2%) раствором NaCN . Тада злато прелази у раствор ($4\text{Au} + 8\text{NaCN} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2] + 4\text{NaOH}$) из кога се може издвојити дејством металног цинка ($2\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2] + \text{Zn} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4] + 2\text{Au}$). Пречишћавање на један или други начин добијеног злата од примеса (афинажа) врши се најчешће врелом концентрованом H_2SO_4 или електролизом.

4) Велики део данас произведеног сребра добија се при преради не сребрних руда већ сулфидних руда Pb , Zn и Cu које садрже сребро као примесу. Нарочито је карактеристично то што се сребро налази заједно са оловом. Састав таквих сребрно-оловно-цинканих руда зависи од налазишта. На пример, руда може да садржи 15—20% Zn , 10—15% Pb и 0,15—0,25 Ag .

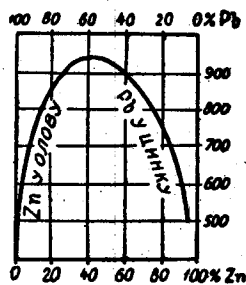
Узајамна се растворљивост истопљених Zn и Pb брзо смањује са снижењем температуре. Због тога се течни метал добивен редукцијом сребрно-оловно-цинканих руда при хлађењу дели на два слоја (сл. 342). У доњем слоју — оловном — остаје врло мало цинка, у горњем — цинковом — мало олова. Пошто је растворљивост сребра у цинку знатно већа него у олову, скоро је целокупна количина Ag , која се налазила у првобитној легири, прешла у цинков слој, из кога се издваја затим дестилацијом цинка (и оксидацијом олова). Добијање Ag из руда сиромашних другим металима често се врши помоћу раствора KCN



Сл. 341. Испирање златоносног песка (XVI век)

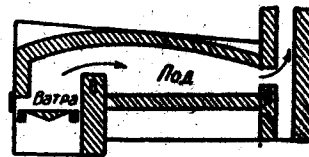
у присуству ваздуха. При томе сребро (аналогно злату) прелази у раствор из кога се може издвојити дејством металног цинка.

Завршно пречишћавање Ag бива најчешће електролизом при чему је електролит раствор AgNO_3 , а анода — плоча од сировог сребра. При пропуштању струје на катоди се издваја чисто сребро, а Cu, Pb и Zn који су се као примесе налазили у сировом металу остају у раствору. Злато које се такође обично налази као примеса остаје нерастворно и скупуља се на дно суда код аноде.



Сл. 342. Узајамна растворљивост цинка и олова

5) Издвајање бакра из његових сулфидних руда врши се у неколико ступења. Пре свега руда се пржи на ваздуху ради отстрањивања главне количине сумпора, коју руда садржи. То се обично врши у механичким пећима, сличним онима које се употребљавају у фабрицији сумпорне киселине за пржење пирита. Пржена руда се затим стопи са



Сл. 343. Схема пламене пећи

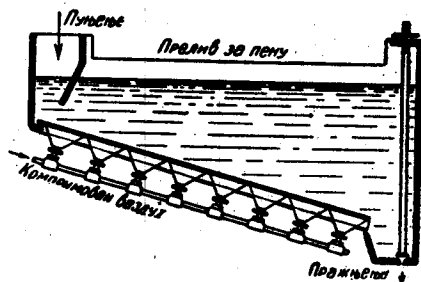
додатком топитеља у пламеним пећима (сл. 343). Притом јаловина и један део гвожђа прелази у згуру, а Cu_2S и FeS и мале количине других примеса стапају се у „камен“ (који се скупуља на дну пећи). Овај се потом преноси у специјалне конверторе, где се бакар ослобађа од сумпора и гвожђа продувавањем ваздуха кроз истопљену масу. Пошто сагоревање сумпора и гвожђа бива с издвајањем велике количине топлоте, то за овај процес није потребно гориво.

На овај начин добивен прни бакар садржи обично 95—98% Cu. Од већег дела примеса он се може ослободити претапањем у пламеним пећима, при чему се добија бакар са 99,7% Cu.

Пошто је пречишћавање (рафинација) бакра електролизом скупуља, то се ова употребљава само онда када је неопходно потребно добити нарочито чист метал. Као електролит служи при томе обично раствор CuSO_4 . Fe и Zn који се налазе као примесе бакра при електролизи остају у раствору, Ag и Au (а такође Pt) — таложе се на дно суда. Вредност на овај начин добивених племенитих метала игра важну улогу у покриву трошкова електролизе.

Као споредни продукт при преради бакарних руда добија се велика количина сумпордиоксида. Према томе било би веома рационално комбиновањем топоницу бакра са фабриком сумпорне киселине. Оваква комбинација металургије и хемиске индустрије допушта комплексно искоришћење сировина, извлачећи из њих све драгоцене састојке. На пример, при потпуно комплексном искоришћењу халкопирита поред бакра могу се добити велике количине гвожђа и сумпорне киселине, а осим тога арсен, цинк, олово, антимон, бизмут, сребро и злато (као примесе полазне сировине).

Добивање бакра из оксидних руда несравњиво је простије него из сулфидних, пошто се своди у основи на редукцију угљем која лако иде. Изгледа, да се управо на тај начин добијао бакар у најстарија времена. Производња бакра у Египту достигала је знатне размере већ 3000 година пре наше ере.



Сл. 344. Схема уређаја за флотацију руде

6) Пошто количина бакра у експлоативним рудама не прелази 2%, то је за рентабилну прераду потребно претходно обогати и ту руду тј. повећати процентни садржај метала у руди одвајајући његова једињења од јаловине. То се постиже флотацијом руда, заснованој на различитим апсорпционим особинама површина честица сулфида метала и честица околне јаловине силикатног типа.

Ако се у водени раствор неке слабополарне органске материје дода смеша силикатног праха и сулфида метала, то ће се на површини силикатних честица атсорбовати скоро искључиво молекули воде, а на површини сулфида слабополарни молекули растворене органске материје. С друге стране, ако се кроз такав раствор пропусте ваздушни мехурићи, то ће они на својој површини атсорбовати скоро искључиво слабополарне молекуле.

Честице сулфида метала, покривене хомогеним адсорпционим слојем и мехурићи ваздуха, продувани кроз раствор, лако се спајају једне с другим. Напротив, честице силиката не лепе се на ваздушне мехуриће. Ако се у води која садржи мале количине слабоболарне органске материје (на пример, терпентина), размути прах fine самљевене бакарне руде и кроз цео систем продува ваздух (сл. 344), то ће се честице сулфида бакра заједно с ваздушним мехурићима подићи на површину и прећи преко ивице суда у виду пене док ће честице силиката остати на дну.

На томе је заснована флотациона метода обогаћивања, помоћу које се годишње прерађује више од 100 млн. *т*. сулфидних руда разних метала. Поред простог концентрисања руде флотација пружа могућност прераде читавог низа сиромашнијих налазишта, која се без помоћи ове методе не би могла уопште експлоатисати. Уједно с тим методика извођења флотационих процеса већ је толико разрађена да се помоћу тзв. селективне флотације успело не само да се руда одвоји од јаловине већ да се у многим случајевима успешно одвоје поједини минерали полиметалних руда.

7) Упоредо с обичним добијањем бакра путем металуршких процеса који се врше на високим температурама (пирометалургија) од великог значаја почиње да бива метода добивања метала из руда заснована на преради ове помоћу какве течности (хидрометалургија). Примењујући ову методу на оксидне руде које су нарочито погодне за хидрометалуршку прераду, као течност може се узети или просто вода или разблажени раствори неких нарочитих материја (сумпорне киселине, амонијака и др.). Из добивеног разблаженог раствора бакарне соли метал се затим издваја било електролизом, било дејством металнога гвожђа.

Данас се хидрометалуршким методама добија већ око једне четвртине целокупне светске производње бакра. Нарочито широку перспективу за даљи развој ове методе отвара могућност да се она изводи испод земље у извесној мери аналогно подземној газификацији угља (X § 3 доп. 9).

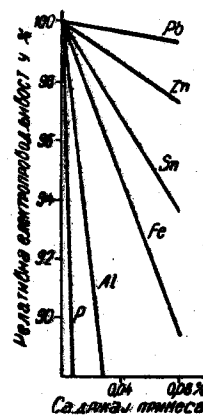
8) Сви елементи из подгрупе бакра кристалишу у облику молекула са центрисаним равнинама (сл. 292). Супротно једињењима Ag и Au испарљива једињења Си боје безбојни пламен лампе (плаво-зелено).

9) Најглавнији потрошачи подгрупе бакра су електротехника и металургија. Прва употребљава бакар углавном за израду електричних проводника, друга — за израду најразноврснијих легура с другим металима. За електротехничке сврхе бакар мора бити врло чист, јер само у том случају има максималну електропроводљивост (сл. 345). Велике количине бакра, таквог какав је, употребљава такође метало-обрађивачка индустрија. Осим ове примене метални бакар се употребљава као катализатор, а његова једињења у борби против штеточина у пољопривреди, у индустрији минералних боја, индустрији стакла и др. Светска производња бакра износила је 1800 год. 20 хил. *т*, 1900 год. — 500 хил. *т* и 1940 год. — 2,5 млн *т*. (без СССР).

Сребро служи углавном за израду новца, домаћих ствари и накита. Употребљава се такође за израду делова апаратура неких хемиских фабрика. У хемиским лабораторијама сребрни лончићи употребљавају се за топљење алкалија, које на високим температурама нагризају скоро сваки други материјал. Једињења Ag се првенствено примењују у фотографској индустрији и медицини. Светска производња сребра износила је 1800 год. 800 *т*, 1900 год. — 5500 *т*, и 1941 год. — око 8000 *т* (без СССР). Приближно две трећине целокупног сребра добивено је комплексном прерадом полиметалних сулфидних руда.

Злато је основа новчаног система већине земаља и због тога се огромне количине чувају изван промета у трезорима банака ради осигурања новчаница од хартије које се пуштају у промет. Поред тога, злато се употребљава за израду накита, позлаћивање других метала и т.д. Једињења злата се углавном употребљавају у фотографији и медицини (на пример при лечењу туберкулозе). Светска производња злата износила је 1800 год. 18 *т*, 1900 год. — 400 *т* и 1940 год. — око 1200 *т* (без СССР).

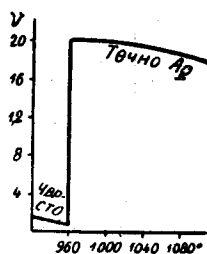
10) Износимо приближни састав неких најпознатијих легура на бази бакра: бронза (обична) — 90% Cu, 10% Sn; првени месинг — 90% Cu, 10% Zn; манганин — 85% Cu, 12% Mn, 3% Ni; мелхиор — 65% Cu, 20% Ni; ново сребро — 65% Cu, 20% Zn, 15% Ni; месинг (обичан) — 60% Cu, 40% Zn; константан — 59% Cu, 40% Ni, 1% Mn. Легура која се даје лако ступати у прах састава 50% Cu, 45% Al и 5% Zn (Девардова легура) употребљава се каткада као редукционо средство. Ова легура из дваја водоник из воде већ на хладно.



Сл. 345. Утицај примеса на електропроводљивост бакра

11) Сребрни новац већине земаља кује се од легура састава 50% Ag с 50% Cu, златни новац од легуре 90% Au и 10% Cu. За израду разног накита и луксузних предмета употребљава се обично легура Ag или Au с бакром чији се састав (титар) изражава бројем тежинских делова драгоценог метала у 1000 делова легуре. У СССР-у чувају се још многи предмети обележени на ранији руски начин — бројем златника драгоценог метала у фунти (96 златника) легуре. У тим мерама изражени златни предмети израђивали су се обично с титром 56, а сребрни са 84, Занимљиво је приметити, да је у старом Египту (2500 год. пре наше ере) сребро било скупље од злата.

12) Мада се Ag и Au с кисеоником непосредно не једине, ипак су на повишеним температурама оба метала у стању да апсорбују доста знатне количине овог елемента у виду раствора. Тако на 450° сребро апсорбује 5 запремина кисеоника, а злато чак и око 40 запремина. Још већу запремину кисеоника (ν) могу да апсорбују ови метали у растопљеном стању (сл. 346).



Сл. 346. Растворљивост кисеоника у сребру

13) При загревању металног сребра у атмосфери хлороводоника дешава се реверсивна реакција $2Ag + 2HCl \rightleftharpoons 2AgCl + H_2 + 17 \text{ ккал}$, при чему, као што се види, истискивање водоника сребром бива с издвајањем топлоте. Ако се процес врши у затвореном суду под атмосферским притиском, то на 600° смеша гасова садржи по запремини 92,8% HCl и 7,2% H₂, а на 700° — 95% одн. 5%. Аналогно тече процес под овим условима и у случају бакра.

14) При редукцији једињења злата оно се често не издваја као талог, већ гради постојане колоидне растворе. Ови се раствори одликују својим лепим бојама које се мењају са повећањем димензија честица од пурпурно црвене, плаво љубичасте до тамноцрне. Колоидни раствори злата били су познати још у XVII веку.

15) Занимљиву примену има фино дисперговано редукцијом добијено метално сребро у санитарној техници и медицини. Као што оглед показује јон Ag има изузетно јака бактерицидна (која уништавају бактерије) својства. На пример, вода која је неко време стајала у сребрним судовима може се затим чувати без кварења више месеци, јер се показало да је довољно стерилизована већ при сасвим незнатној концентрацији јона Ag који су се у њој створили при додиру са металним сребром.

Нагомилавање јона Ag у води бива утолико брже уколико је већа површина метала у додиру са њом. Да би се максимално повећала ова површина с најмањим утрошком метала, овај се на целисходан начин издваја у врло танком слоју на зрнцима обичног песка и затим се вода цеди кроз слој таквог посребреног песка. На тај начин могу се начинити врло згодна цедила за стерилизацију воде, са друге стране завоји са „сребрном гасом“ или „сребрном ватом“ добијени на сличан начин (или просто напращивањем с колоидним сребром) добро дејствују при лечењу неких кожных обољења, рана које тешко зарашћују и т.д. Занимљиво је да су покривање рана по површини сребрним плочицама примењивали још у старом Египту.

„Сребрна вода“ може да послужи као одлично средство за стерилизацију и конзервисање разних производа за исхрану. Треба приметити да је бржи и погоднији начин за добијање ове воде контакт воде не са металним сребром већ са хлоридом сребра. Концентрација Ag⁺, која се добија са засићеним раствором све соли, износи око 10⁻⁵ гр-јон/л, док се доња граница бактерицидног дејства сребра цени на 2 · 10⁻¹¹ гр-јон/л.

Чишћење великих количина воде на основу искоришћења бактерицидног дејства Ag особито се добро спроводи електрохемијским путем. У овоме циљу довољно је имати мали извор једносмерне струје и две сребрне плочице као електроде. Јачина струје од 10 милиампера може да стерилише више од 4000 л воде на час.

16) Дејством јаких алкалија на растворе соли Cu⁺ (или редукцијом једињења дво-валентног бакра у алкалној средини) издваја се жути талог, који прелази у црвени Cu₂O тек при загревању. Изгледа да то није CuOH, већ колоидни Cu₂O.

Купро-оксид се налази у природи и може се добити жарењем бакра при ограниченом присуству ваздуха. При загревању је врло постојан и топи се на 1235° без разлагања (које постаје приметно тек на 1800°). Напротив, Ag₂O и Au₂O почињу да се распадају на елементе већ на око 200°.

Занимљива примена Cu₂O је искоришћавање његово у заједници са металним бакром за израду „купроисправљача“ наизменичне струје. Рад ових исправљача заснован је на томе што електрони могу да теку само од Cu ка Cu₂O, али не обратно.

17) Растворљивост AgOH у води под обичним условима износи приближно 2 · 10⁻⁴ мол/л. Таложење AgOH из раствора дешава се на око pH = 9. Дисоцијационе константе хидроксида сребра по базном и киселом типу износе: K = 1 · 10⁻⁴ одн. K = 8 · 10⁻¹³. Према томе на сваки молекул AgOH дисосован по киселом типу долази око 100 милиона дисосованих по базном типу.

18) У влажном стању соли Cu^+ постепено се оксидишу ваздушним кисеоником, а већина једињења Au^+ распадају се доста брзо на одговарајућа једињења тровалентног злата и на метално Au (по схеми: $3\text{Au}^+ = \text{Au}^{3+} + 2\text{Au}$). Слично распадање, (по схеми: $2\text{Cu}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$) дешава се и са неким једињењима једновалентног бакра.

19) Слично солима Ag^+ у амонијаку се лако раствара и Ag_2O . Као резултат овог растварања постаје комплексна база $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, која је приближно исто толико дисоцијована као и NaOH . Константа непостојаности јона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ је $6 \cdot 10^{-8}$. Аналоган комплекс једновалентног бакра сам по себи још је постојанији ($K = 1 \cdot 10^{-11}$), али се лако оксидише кисеоником из ваздуха. Треба напоменути, да раствор амонијачног комплекса сребра не треба чувати (јер се при стајању издваја из њега веома експлозивни талог).

20) Редукцијом амонијачних раствора соли сребра могу се добити танке превлаке металног сребра које чврсто приањају за стакло. На овоме се заснива израда огледала. На стаклу издвојена сјајна сребрна превлака обично се ради заштите од спољних повреда покрива лаком.

Обично се за посребривање стакла примењују два свеже справљена раствора, чији приближни рецепт добијања је следећи: (А) раствору који садржи 6 гр AgNO_3 у 100 мл воде додаје се амонијачни раствор све док се у почетку створени талог не раствори, затим 70 мл 3%-ог раствора NaOH и поново раствор амонијака до потпуног избистравања раствора (без вишка). Затим се раствор разблажи до 500 мл. (Б) Раствор 1,3 гр глюкозе у 25 мл воде (коме је додата једна кап конц. HNO_3) кључа два минута, охлади се и разблажи са истом запремином алкохола. Пред саму употребу раствори А и Б се помешају у односу 10 : 1. Чврста превлака сребра исталожи се на стаклу (брижљиво очишћеном са врелом мешом $\text{HNO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, затим дестилованом водом и на крају алкохолем), отприлике за $\frac{1}{2}$ часа. Да би се добио дебели слој Ag стакло треба превући још једанпут или двапута свежим раствором. Добивени талог сребра се испира водом и алкохолем.

21) Раствор AgNO_3 у амонијаку каткада се употребљава за стављање ознака које се се не могу спрати при прању рубља. Појављивање и појачање ознака постиже се брзим глачањем означеног места врелом утијом. Ако је потребно да се ознака скине, то се може постићи дејством концентрованог раствора KJ и затим испирањем са водом.

22) Од халогенских једињења Cu^+ , Ag^+ и Au^+ релативно добро су проучене соли бакра и сребра чије су неке особине изнете ниже.

Материја	CuF	CuCl	CuBr	CuJ	AgF	AgCl	AgBr	AgJ
Боја	тамно- црвен	бео	бео	бео	бео	бео	жућ- каст	жут
Температура топљења ($^{\circ}\text{C}$)	908	422	504	605	200	457	434	558
Растворљивост (мол/л).....	нераств.	$4 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	15	$1 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-9}$

Од ових AgF , AgCl и AgBr кристалишу по типу кухињске соли, а CuF , CuCl , CuBr , CuJ и AgJ — по типу ZnS . При загревању сви ови халогени мењају своју боју у тамнију. На пример, бео хлорид сребра постаје при топљењу наранџастожут. Због тога што топљење AgCl добро приања за стакло (и кварц), може се згодно употребити за херметичко спајање делова стаклене апаратуре. Треба само имати на уму да се запремина AgCl при прелазу из течног у чврсто стање повећава.

Изнад 1000° сви халогениди Cu^+ и Ag^+ приметно испаравају, при чему даљим загревањем једни кључају без разлагања (CuCl — на 1359° , CuBr — на 1345° , CuJ — на 1293° , AgCl — на 1550°), а други почињу приметно да се распадају на елементе још пре стицања тачке кључања (на пример, AgJ). Још лакше (пре стицања тачке топљења) распадају се при загревању халогенске соли жутог једновалентног злата обојене разним нијансама. У низу $\text{Cl} - \text{Br} - \text{J}$ термичка постојаност ових једињења приметно се смањује. У парном стању халогениди који кључају без разлагања делимично су асосовани.

Од осталих халогенида (а такође и један од другог) много се разликују по особинама флуориди Cu^+ и Ag^+ . Флуорид сребра може се лако добити дејством HF на Ag_2O . Супротно другим халогенидима сребра AgF се у води врло лако раствара. Из раствора се издваја у облику безбојних кристалохидрата састава $\text{AgF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{AgF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, који се на ваздуху расплињују, а из раствора у јакој HF у облику кристала комплексних киселина $\text{H}[\text{AgF}_2]$ или $\text{H}_2[\text{AgF}_3]$. Флуорид бакра који постаје при загревању CuCl изнад 1000° у атмосфери HF , не раствара се ни у води ни у HF и оштро се разликује од осталих халогенида Cu^+ својом тамноцрвеном бојом и високом температуром топљења.

Због тешке растворљивости хлорида, бромиди и јодида сребра они се лако стварају у свим оним случајевима када раствор садржи једновремено јоне Ag и халогена. Сложенија је ствар у случају бакра, јер не постоје лако растворљиве купросоли. Овде се мора поћи од једињења дивалентног бакра, и редукovati их загревањем са металним бакром (на-

пример, по схеми: $\text{CuCl}_2 + \text{Cu} = 2\text{CuCl}$). Халогениди једновалентног злата лако се добијају разлагањем, умерено загревајући одговарајућа једињења тровалентног злата (по схеми $\text{AuX}_3 = \text{AuX} + \text{X}_2$) или пакљивом редукцијом.

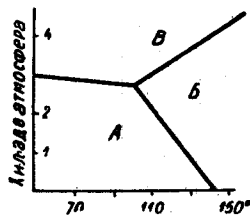
У сувом стању халогениди Cu^+ , Ag^+ и Au^+ лако везују гасовити амонијак, градећи комплексна једињења, од којих она најбогатија амонијаком одговарају саставу $[\text{E}(\text{NH}_3)_2]^+\text{X}$. Амонијакати са још већим садржајем NH_3 могу се добити дејством течног амонијака. На пример, AuCl под тим условима даје комплекс састава $\text{AuCl} \cdot 12\text{NH}_3$. Добити су били такође комплекси неких од ових халогенида са фосфином састава $\text{EX} \cdot \text{PH}_3$ и $\text{EX} \cdot 2\text{PH}_3$.

Водени раствор амонијака лако раствара већину халогенида Cu^+ и Ag^+ (изузев најтеже растворне — CuF , AgI и делимично AgBr , градећи безбојна комплексна једињења која претежно садрже јоне $[\text{E}(\text{NH}_3)_2]^+$). Напротив, једињења једновалентног злата граде са воденим раствором амонијака безбојни кристаласт талог састава $\text{AuX} \cdot \text{NH}_3$.

У јаким растворима халогеноводоничних киселина и њихових алкалних соли халогениди Cu^+ , Ag^+ , и Au^+ приметно се растварају нарочито при загревању. Узрок растварања је образовање комплексних киселина или њихових алкалних соли, од којих су многе издвојене и у чврстом стању. Такви су на пример сед-фастосифе игле $\text{H}[\text{CuCl}_2]$, безбојни кристали $\text{K}[\text{AgJ}_2]$, $\text{K}_2[\text{AgJ}_3]$, $\text{Na}[\text{AuCl}_2]$ и др. Комплекси овога типа сразмерно су мало постојани (константе непостојаности јона $[\text{CuCl}_2]'$, $[\text{CuJ}_2]'$ и $[\text{AgCl}_2]'$ су $3 \cdot 10^{-6}$, $2 \cdot 10^{-9}$ и $2 \cdot 10^{-6}$). Занимљиво је да за Ag^+ карактеристичан координациони број јако зависи од природе халогена; најпостојанији за случајеве хлора и јода су јони разнста типа као $[\text{AgCl}_2]'$ и $[\text{AgJ}_2]'$.

Халогениди сребра приметно су растворљиви у врлој концентрованој азотној киселини. При хлађењу из таквих раствора издвајају се двојне соли AgNO_3 са одговарајућим халогенидима Ag , окарактерисане одређеним температурама топљења: $\text{AgNO}_3 \cdot \text{AgCl} - 160^\circ$, $\text{AgNO}_3 \cdot \text{AgBr} - 182^\circ$, $\text{AgNO}_3 \cdot \text{AgJ} - 94^\circ$, $2\text{AgNO}_3 \cdot \text{AgJ} - 105^\circ$.

23) Безбојни раствори CuCl у амонијаку и самој киселини брзо се на ваздуху обоје (плаво односно зелено) услед постепене оксидације Cu^+ до Cu^{2+} . У анализи гасова ови раствори се често употребљавају за одређивање угљенмооксида. Овај се раствара у њима на хладно и поново издваја при загревању. Из ј о засићених раствора угљенмоксидом може се изоловати безбојно једињење састава $\text{CuCl} \cdot \text{CO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Одговарајуће анхидровано једињење (CuCl CO) постаје само под великим притиском. То је бео прах који у додиру са ваздухом брзо отпушта CO . По саставу аналогно једињењу злата ($\text{AuCl} \cdot \text{CO}$) може се добити загревањем AuCl_2 на 95° у атмосфери угљенмооксида.



Сл. 347. Диаграми састава чврстог AgJ

24) Чврст јодид сребра познат је у три кристалне модификације, чије су области постојаности показане на сл. 347. Обична модификација *A* има структуру типа ZnS , модификација *B* постојана на високој температури окарактерисана је сложеном структуром решетке (и отприлике 15% мањом запремином у односу на обичну запремину), а модификација *B'* која је постојана само под високим притисцима има структуру типа NaCl .

Занимљива особина модификације *B* је метална електропроводљивост. Она је отприлике два пута већа, но код раствора електролита максималне електропроводљивости и у близини трансформационе тачке скоро 4000 пута превазилази електропроводљивост модификације AgJ , постојане под обичним условима. Треба приметити такође да је електропроводљивост чврстог AgJ на температури топљења (558°) чак нешто већа но истољеног, док је код свих осталих соли топљење праћено наглим његовим повећавањем (на пример, код NaCl 3000 пута). Делимичан пренос струје електронима (а не јонима) карактеристична је и за чврст AgBr и AgCl , али који се ипак потчињавају општем правилу, као што се види из овде наведених бројева за релативну електропроводљивост на тачкама топљења (чврст $\text{AgCl} = 1$):

	AgCl	AgBr	AgJ
У чврстом стању	1	4,4	22,0
У истољеном стању	31,2	23,0	19,7

25) Практично врло важна особина тешко растворљивих халогенида Ag је њихово постепено распадање под дејством светлости на метално сребро и слободан халоген по схеми: $2\text{AgX} = 2\text{Ag} + \text{X}_2$. Ово распадање изазивају углавном зраци плавољубичастог дела спектра, док су црвени зраци практично неактивни. Занимљиво је да се при снижавању температуре осетљивост халогенида сребра према светлости јако смањује. Тако, на температури течного ваздуха чист AgCl приметно се не распада, чак ни при дуготрајном осветљавању.

Хемиски процеси који се врше под дејством светлости зову се *фотохемиским* реакцијама. Зависно од тога да ли је сам овај процес егзотерман или ендотерман, значај светлосних зракова за његов ток битно је различит. У првом случају (на пример, при стварању HCl из елемената — VII § 2) светлост је потребна да процес отпочне и овај иде даље сам и у мраку. Напротив, у другом случају (као пример може се да послужи распадање халогенида Ag) процес тече само у оноликој мери уколико је на њега утрошена енергија светлосних зракова и с престанком осветљења одмах се прекида.

26) На осетљивости халогенида Ag према светлости заснована је њихова примена у *фотографији*. Фотографске плоче или филмови који се данас употребљавају састоје се из према светлости осетљивог слоја fine емулзије кристалића халогенида Ag (најчешће AgBr) у желатину нанесеног на стакло. Обична дебелина оваквог слоја износи око 20 μ .

Осветљавање тако добијене плоче или филма проузрокује распадање халогенида Ag , при чему се халоген хемиски везује са желатином, а сребро пак образује *светле клинцасте кристалиће*. Ових ће на датом месту површине бити очевидно утолико више уколико је то место било изложено јачем осветљавању. На тај начин, без обзира на спољашњу хомогеност плоче или филма који су били изложени краткотрајном дејству светлости, на њима се већ налази „латентни лик“ предмета који је фотографисан.

Да бисмо овај лик учинили видљивим, морамо плочу или филм подвргнути процесу и з а з и в а њ а који се састоји у даљој редукцији халогенида сребра у слободно сребро Ag хемиским путем. Као изазивач употребљавају се обично нека органска редукциона средства. Битно важна код процеса изазивања је чињеница да се редукција халогенида сребра најбрже врши у непосредном суседству са већ створеним кристалним клинцима металног Ag . Изгледа да је узрок томе аторпција изазивача од стране клинца, с једне стране и клинца као центра кристализације металног сребра с друге.

Достигавши помоћу изазивања довољну јасноћу слика морамо плочу или филм ф и к с и р а т и на тај начин што ћемо уништити осетљивост према даљем дејству светлости. Фиксирање се изводи извлачењем неразложеног халогенида сребра из слоја који је остао осетљив према светлости. Као „фиксир“ употребљавао се обично раствор тиосулфата (хипосулфита), који лако раствара халогениде сребра јер гради комплексна једињења по схеми: $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{AgX} = \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{NaX}$ (константа непостојаности комплексног јона $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ износи $4 \cdot 10^{-14}$).

Лик, добијен изазивањем и фиксирањем учињен постојаним према светлости (негатив) обрнут је стварној слици, јер тамна места одговарају светлим местима фотографисаног објекта и обратно. Да би се добила права слика негатив се ставља на другу плочу, филм или хартију са осетљивим слојем (најчешће AgCl) на површини и излаже дејству светлости. Пошто светлост најлакше пролази кроз најсветлија места негатива, а најтеже — кроз најтамнија, однос између светлих и тамних места мења се при таквом „копирању“ слика у супротном смислу и добија се слика која одговара фотографисаном објекту. Копирани снимак (позитив) подвргава се затим изазивању и фиксирању или само овом последњем (ако је осетљив слој био справљен већ тако да се видљив лик добија непосредно фотографским путем).

Додавањем нарочитих додатака у слој осетљив према светлости може не само да се веома повећа целокупна осетљивост или специфична осетљивост према појединим зрацима светлости (убрајајући ту и инфрацрвене) већ и да се добије слој који ће под дејством светлости и после изазивања дати одређену боју. На ово је заснована *фотографија у боји*, која омогућава да се добије макоја боја комбинавањем одговарајућих односа трију елементарних боја — црвене, зелене и плаве.

27) Близу халогенидима Cu^+ , Ag^+ и Au^+ стоје њихови цијаниди: бели CuCN и AgCN и жути AuCN . Температура топљења CuCN лежи на 475° (у атмосфери азота), а цијаниди сребра и злата разлажу се још пре него што се она постигне. За разлику од халогенида сребра, AgCN не тамни под дејством светлости. Његови кристали састоје се из бесконачног ланског ланца типа $\dots \text{Ag} \dots \text{C} \equiv \text{N} \dots \text{Ag} \dots \text{C} \equiv \text{N} \dots$, тј. сребро је везано и сугљеником и с азотом цијанидног анјона. У природу, установљена је аналогна структура и за цијанид једновалентног злата. Занимљиво је да је растојање између Au и најближег атома цијанидне групе (1,97 Å) знатно мање него у случају Ag (2,06 Å).

Све три соли скоро се не растварају у води и у разблаженим киселинама, али се више или мање растварају у материјама које с јонима ових елемената граде комплексна једињења (NH_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и др.). Нарочито се лако растварају у присуству цијанида алкалних метала. Притом се добијају врло постојане, у води лако растворљиве безбојне комплексне соли типа $\text{M}[\text{E}(\text{CN})_2]$. Константе непостојаности њихових одговарајућих комплексних анјона брзо се умањују у низу Cu ($1 \cdot 10^{-16}$) — Ag ($2 \cdot 10^{-21}$) — Au ($5 \cdot 10^{-26}$). Познати су такође и комплекси са већим координационим бројевима — типа $\text{M}_2[\text{E}(\text{CN})_4]$ и $\text{M}_3[\text{E}(\text{CN})_6]$. Загревањем CuCN са раствором FeCl_3 може да послужи као метода за добијање цијана (по реакцији: $2\text{CuCN} + 2\text{FeCl}_3 = 2\text{CuCl} + 2\text{FeCl}_2 + (\text{CN})_2$).

28) Из раније изложеног познато је да се око сваке металне површине стичуће у водени раствор ствара нека концентрација катјона, чија величина одговара положају до-

тичног метала у напонском реду (V § 8). На пример, концентрација Cu на баку већа је ио што одговара равнотежи дисоцијације $[\text{Cu}(\text{CN})_2]'$ у присуству вишка CN' . Захваљујући томе равнотежа $\text{Cu} + \text{H} \rightleftharpoons \text{Cu}' + \text{H}$ у раствору NaCN помера се надесно и бакар се раствара у њему издвајајући водоник по збирној једначини $2\text{Cu} + 4\text{NaCN} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}[\text{Cu}(\text{CN})_2] + 2\text{NaOH} + \text{H}_2$.

Код сребра и злата који у напонском реду стоје десно од бабра, концентрација јона E' на површини мања је ио што одговара равнотежи дисоцијације њихових комплексних јона. Према томе оба метала с а м и п о с е б и се не растварају у NaCN . Али у присуству оксидационих средстава растварање се дешава, пошто се равнотежа $\text{E} + \text{H} \rightleftharpoons \text{E}' + \text{H}$ помера на десно због везивања не само E' , већ и водоника (који се оксидишу у воду). Тако у присуству кисеоника злато и сребро се растварају у NaCN по збирној једначини $4\text{E} + 8\text{NaCN} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{Na}[\text{E}(\text{CN})_2] + 4\text{NaOH}$. Као интермедијарни производ при овој ствари се, изгледа водоникпероксид, који се троши на даљу оксидацију.

Раствори комплексних цијанида Ag и Au често се употребљавају за посребравање и позлаћивање других метала (углавном бабра). Сребро и злато растварају се такође у воденим растворима тиокарбамида.

29) Роданиди (ENCS) Cu^+ и Ag^+ су беле материје, скоро нерастворне у води, али у вишку јона NCS' растварају се и граде комплексна једињења. Са сребром су познати типови $\text{M}[\text{Ag}(\text{NCS})_2]$, $\text{M}_2[\text{Ag}(\text{NCS})_3]$ и $\text{M}_3[\text{Ag}(\text{NCS})_4]$, а такође $(\text{NH}_4)_6[\text{Ag}(\text{NCS})_6]$. Са баком су добијени роданиди $\text{C}_5[\text{Cu}(\text{NCS})_2]$ и $\text{Na}_2(\text{Cu}(\text{NCS})_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Последња со је занимљива због тога што у њеном концентрованом раствору филтар хартије јако набубри, а затим при загревању образује прозачан раствор који по охлађењу прелази у гел. Роданиди злата су мало постојани и постепено се разлажу с издвајањем металног злата.

30) Од других соли Cu^+ , Ag^+ и Au^+ практично долазе у обзир скоро искључиво једињења сребра. За неке од њих изнети су подаци, који се односе на боју соли и на њихову растворљивост у води (у молима на литар H_2O под обичним условима);

Анион	ClO_4'	NO_3'	$\text{CH}_3\text{COO}'$	SO_4''	NO_2'	CO_3''	CrO_4''	PO_4'''	CN'	NCS'	S''
Боја соли	бео	бео	бео	бео	жућкаст	жут	тамно	жут	оео	бео	црн
Растворљивост	27	13	$7 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-18}$

Као што се види из овог прегледа, већина соли сребра тешко се раствара у води и многе су обојене. У јаким растворима одговарајућих алкалних метала тешко растворљиве соли Ag обично се више или мање лако растварају услед стварања комплексних једињења. Ова се одликују врло различитом постојаношћу (на пример, константа непостојаности јона $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]'$ и $[\text{Ag}(\text{NCS})_2]'$ јона износи $1 \cdot 10^{-3}$ одн. $2 \cdot 10^{-11}$). Занимљива су комплексна једињења сребра састава $\text{C}_5\text{Ba}[\text{Ag}(\text{NO}_2)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_6[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_8)_4\text{X}_2]$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- или NCS^-), у којима Ag^+ има изгледа координативни број 6.

Сребронитрат (т.т. 210°) много се употребљава за израду огледала и у медицини (често у виду масе састављене од једног дела AgNO_3 и 2 дела KNO_3 под именом „лапис“). Перхлорат сребра врло лако растворљив у води, раствара се такође и у многим органским растворачима и гради с њима кристалосолвате. Његова растворљивост у толуолу је 20 пута већа него у бензолу.

31) С обзиром на високу цену сребра, његова се једињења после употребе скупљају у специјалне судове. За регенерацију сребра из оваквих остатака кувају их с гранулисаним Zn у присуству HCl , при чему се сребро таложи у виду праха који се одваја од вишка цинка загревањем у разблаженој HCl и затим испира водом. Ако је потребно брижљивије пречишћавање добивеног сребра оно се раствара у HNO_3 и издваја у облику AgCl . Сребро-хлорид се меша са разблаженим NaOH и меши додаје формалин. При загревању на воденом купатилу Ag се брзо издваја у облику растреситог црног праха, који се одваја од течности и испира разблаженом H_2SO_4 , водом и раствором NH_4OH и поново водом.

32) Дејством NO_2 на фино спрашен, редукцијом добијен бакар на 25 до 30° добива се једињење састава Cu_2NO_2 , које се може, изгледа, схватити као со хидроазотасте киселине (IX § 3 доп. 26). То је материја тамне боје, али која се бурно разлаже с водом издвајајући NO .

33) Сулфиди Cu^+ , Ag^+ и Au^+ у води и разблаженим киселинама практично се не растварају. Тамносиви Cu_2S налази се у природи и важна је индустријска руда бабра. Може се синтетизовати дејством јаког притиска (неколико хиљада атмосфера) на мешавину ситног праха Cu и S . Занимљива је особина Cu_2S да јако смањује електрични отпор са повећањем притиска: под 12 хиљ. *атм* отпор износи свега $0,1\%$ од вредности под обичним условима.

Црни Ag_2S је најтеже растворљива со сребра и према томе, таложи се јонима S'' из раствора свих његових једињења. Он постаје дејством H_2S (у присуству влаге и ваздушног

кисеоника) на метално сребро. Реакција по једначини: $4\text{Ag} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ иде лагано већ под обичним условима и чини да сребрни предмети свакодневног живота постепено потамне.

Мркоцрни (у влажном стању — сив) сулфид једновалентног злата може се добити дејством H_2S на закисељен раствор $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$. Реакција која се врши по схеми $2[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{AuS} + 4\text{CN}^-$ реверсивна је и зато је потребно да се раствор јако засити сумпорводником. На реверсивности аналогне реакције код Ag_2S заснована је метода, која се овде-онде употребљава за индустријску екстракцију сребра из његових сулфидних руда. Да би се померила равнотежа улево удаљују се јони S^{2-} у овом случају, оксидацијом (кисеоником ваздуха продунаног кроз раствор) до јона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} и NCS^- .

Сулфиди једновалентних Cu , Ag и Au делимично се растварају у растворима сулфида алкалних метала услед стварања тиосоли. Најлакше се раствара Au^+ , чије тиосоли одговарају најчешће типовима $\text{M}[\text{AuS}]$ и $\text{M}_2[\text{AuS}_2]$. При закисељавању њихових раствора ослобођене тиокиселине као непостојане одмах се распадају на Au_2S и H_2S .

34) При загревању на 50° воденог раствора CuSO_4 с хидрофосфорастом киселином (H_3PO_3) издваја се црвеномрк талог који према односу водоника и бакра у њему одговара емпириској формули CuH . У влажном стању х и д р и д бакра врло се лако оксидише. Опредно осушен и затим загреван он лако испушта водоник, који се у присуству ваздуха запали и сагори.

Дејством атомског водоника (IV § 1 доп. 13) на метално сребро добија се чврст хидрид сребра (AgH). Овај хидрид је бела материја постојана у атмосфери водоника на 500° али дејством воде тренутно се разлаже на H_2 и Ag_2O . Добивање сличног али знатно мање постојаног хидрида опажка се и у случају злата.

35) Са азотом елементи подгрупе бакра такође се непосредно не једине. Тамнозелени н и т р и д бакра (Cu_2N) може се добити дејством амонијака на CuF_2 на 280° . Овај нитрид је постојан на ваздуху под обичним условима, али га разблажене киселине разлажу. Загревање изнад 300° води распадању Cu_2N на елементе. По саставу аналоган нитрид сребра постепено се ствара у амонијачном раствору соли Ag . При стајању ових раствора Ag_2N купуља се на дно суда у облику црног остатка, врло експлозивног чак и у влажном стању.

36) С у г љ е н и к о м бакар и његове аналогije не једине се непосредно. К а р б и д и Cu^+ и Ag^+ могу се ипак добити посредним путем дејством ацетилена на амонијачне растворе соли оба елемента (или на алкохолни раствор AgNO_3). Карбиди који се притом стварају (тачније — ацетилиди) — тамноцрвен Cu_2C_2 и бео Ag_2C_2 — практично су нерастворљиви и у сувом стању врло експлозивни. Познат је такође ацетилид двовалентног бакра — CuC_2 .

37) Према загревању куприоксид је доста постојан; његово распадање на Cu_2O и кисеоник почиње тек на око 1000° (притисак кисеоника од 1 *атм* достиже се на 1110°). У атмосфери водоника CuO се лако редукује већ на 250° . При жарењу са угљем куприоксид се лако редукује до метала.

38) При неутралисању киселих раствора таложи се $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при $\text{pH} = 5,5$. Таложењем раствора CuSO_4 алкалијама у присуству $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ хидроксид бакра може се добити у кристалном стању. У таквом облику отпушта воду тек на 150° .

39) У вишку концентрованог раствора јаких алкалија хидроксид бакра се раствара услед образовања плавих к у п р и т а (NaHCuO_2 , Na_2CuO_2 , итд.). Али су ови врло непостојани и при разблаживању раствора разлажу се издвајајући талог $\text{Cu}(\text{OH})_2$. То показује да су киселе особине хидроксида бакра изражене врло слабо (по приближној процени $K_1 = 10^{-10}$ и $K_2 = 10^{-13}$).

Од куприта у чврстом стању издвојене су засада само соли неких алкалних и алкалноземних метала. Судећи по броју молекула кристалне воде, оне имају комплексну структуру. На пример, тамноплаво куприту натријума одговара формула $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$, плавокуприту баријума — $\text{Ba}_2[\text{Cu}(\text{OH})_6]$. Ова претпоставка потврђена је и тиме што ова једињења не отпуштају лако воду. Тако, прва од поменутих соли отпушта воду само изнад 180° , друга тек изнад 250° .

40) Дејством алкохолног раствора KOH и H_2O_2 на охлађени до -50° алкохолни раствор $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ таложи се тамноцрни пероксид бакра CuO_2 . У хидратисаном облику добија се такође дејством H_2O_2 на раствор CuSO_4 који садржи мало Na_2CO_3 . Пероксид се доказује издвајањем H_2O_2 дејством киселине на CuO_2 .

41) Константа непостојаности амонијачког комплекса двовалентног бакра је: $[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^{14}/[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{14}] = 2 \cdot 10^{-13}$. Услед велике постојаности овога комплекса, метални бакар у присуству ваздуха постепено се раствара у амонијаку.

42) Х а л о г . н и д и Cu^{2+} са анјонима F^- , Cl^- и Br^- издвајају се обично из раствора у облику кристалохидрата састава $\text{CuX}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Плавичаст флуорид се релативно тешко раствара; напротив, плавичаст хлорид и тамнозелен бромид лако се растварају. На ваздуху се обе последње соли расплићују. У анхидрованом облику CuF_2 (т.т. 950°) има белу боју, CuCl_2 тамномрку, CuBr_2 — црну. Јодид бакра (CuI_2) није добивен.

Елементарне хелије у кристалу $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ су равне групе $[\text{CuCl}_2(\text{OH})_2]$

Већ у присуству трагова воде плава боја ове соли прелази у тамнозелену. При даљем додавању врло малих количина воде добија се тамномрк раствор при чијем се даљем раблжакњу боја мекна најпре у зелену и најзад у плаву. Хлорид бакра растворљив је не само у води, већ у низу органских растварача, као што се види из ниже датих података (милимоли CuCl_2 на мол растварача под обичним условима).

H_2O	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	Ацетон	Етар
103	135	185	190	98	12	0,5

Са одговарајућим халогеноводоничним киселинама и њиховим алкалним солима халогениди Cu^{2+} граде комплексна једињења најчешће типа $M[\text{CuX}_2]$ и $M_2[\text{CuX}_4]$. Већина ових комплексних у чврстом стању садржи такође кристалну воду. Њихова боја је врло различита. Константа вистостојаности јона $(\text{CuCl}_2)''$ и $(\text{CuBr}_2)''$ су $2 \cdot 10^{-6}$ одн. $5 \cdot 10^{-4}$. Концентровани раствори CuCl_2 или CuBr_2 растварају NO стварајући плавољубичаст комплексни анион типа $[\text{Cu}(\text{NO})\text{X}_2]'$. Постепеним додавањем концентрованог раствора CuBr_2 концентрованом амонијачном раствору NH_4Br може се добити такође комплекс састава $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Br}_4]$ с координационим бројем шест који иначе није карактеристичан за бакар. Били су издвојени неки други комплекси истог типа.

При варсау безводног CuCl_2 он се на око 500° распада на CuCl и хлор. Са CuBr_2 овакво распадиње иде много лакше, а јодид бакра (CuI_2) непостојан је већ под обичним условима. Због тога се дејством Cu'' на I^- добија купројодид (CuI) при чему се истовремено издваја слободан јод по схеми: $2\text{Cu}'' + 4\text{I}^- = 2\text{CuI} + \text{I}_2$. Ова реакција се употребљује за квантитативно одређивање бакра.

43) Слично јодиду, такође су непостојани тамножут ц и ј а н и д $[\text{Cu}(\text{CN})_2]$ и црни р о д а н и д $[\text{Cu}(\text{NCS})_2]$ дво валентног бакра. Ове соли таложе се када се дејствује јонима CN^- или NCS^- на јоне Cu'' . Већ на обичној температури они се постепено (спорије него CuI_2) разлажу издвајајући одговарајућа једињења једно валентног бакра. За добивање цијана служи се процесом распадања $\text{Cu}(\text{CN})_2$ који при загревању тече брзо и потпуно према схеми $2\text{Cu}(\text{CN})_2 = 2\text{CuCN} + (\text{CN})_2$ (практично ово се остварује постепеним додавањем концентрованог раствора KCN кључалом раствору CuSO_4).

Супротно самом цијаниду бакра нека његова комплексна једињења су постојана. Тако дејством вишка KCN на соли Cu'' добија се со састава $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$, која се може издвојити у виду безбојних кристала који се лако растварају у води. При већем вишку јона CN^- добијају се, вероватно, комплексни цијаниди са већим координационим бројем бакра, који имају љубичасту боју. Занимљива су једињења у којима је бакар једновремено једно валентан и дво валентан као $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2][\text{Cu}(\text{CN})_4]$. Ова материја је зелене боје са металним сјајем постојана на ваздуху и скоро нерастворна у води. Комплекс састава $\text{Cu}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ добија се распадањем $\text{Cu}(\text{CN})_2$ под обичним условима. Роданид бакра не гради комплексна једињења са роданидима других метала, али се у ацетонском раствору они, вероватно, стварају.

44) Н и т р а т дво валентног бакра издваја се обично у облику плавог кристалохидрата састава $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ који се на ваздуху расплињује. На вишим температурама може се издвојити на ваздуху постојан плав кристалохидрат састава $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Безводни нитрат дво валентног бакра има белу боју.

45) Нормални карбонат бакра (CuCO_3) није добијен. Место њега, када Cu'' дејствује на CO_3^{2-} , издвајају се као талог тешко растворљиво базне соли, које се срећу у природи у облику врло дивних кристала — зеленог малахита $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ и плавог азурита $[2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$. Познати су тако исто неки комплексни карбонати CuCO_3 , на пример, тамноплав $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]$. Захваљујући њиховом стварању, талози базних карбоната Cu^{2+} растварају се у великом вишку алкалних карбоната.

46) Сулфат дво валентног бакра служи као полазни материјал за добивање његових једињења. Кристалохидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (плави камен) непосредно се примењује у борби против штеточина у пољопривреди, за израду минералних боја и т.д. Технички се плави камен добија дејством сумпорне киселине у присуству ваздуха на отпатке металног бакра.

На сувом ваздуху плави камен делимично ветри и прелази у кристалохидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (в. XI § 3), који загревањем испушта даље воду при чему постаје најпре $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а затим (изнад 258°) безводни сулфат бакра. Овај је безбојан, али на ваздуху привлачи влагу и поплави услед стварања кристалохидрата. Са сулфатима алкалних метала и амонијума CuSO_4 лако гради комплексне соли, које већином одговарају саставу $M_2\text{SO}_4 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

47) Црни сулфид дво валентног бакра (CuS) постаје чим дође у додир један с другим Cu'' и S'' у слабо киселој средини. У води и разблаженим киселинама овај сулфид се практично не раствара. Мало се раствара у $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, а приметно у растворима полисул-

фида алкалних метала и амонијума. У влажном стању CuS се постепено оксидише на ваздуху градећи плави камен. Добијен сувим путем, сулфид бакра доста добро проводи електричну струју.

48) Дејством смеше Na_2CO_3 и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ на раствор AgSO_3 може се добити при топлој оксид сребра — AgO . Овај се оксид не мења чак ни при дужем кувању с водом, а с концентрованом HNO_3 даје тамни раствор, који се при разблажењу или загревању обезбојава уз издвајање кисеоника. Структура оксида сребра у чврстом стању, одговара, изгледа, формули $\text{OAg} - \text{AgO}$ али се при растварању веза међу атомима сребра кида.

Од једињења двовалентног Ag која одговарају оксиду сребра AgO издвојени су за сада само флуорид (AgF_2) и неке комплексне соли са органским субституентима у унутрашњој сфери, на пример, једињења пиридина — $[\text{Ag}(\text{NC}_5\text{H}_5)_4](\text{NO}_3)_2$. Ово једињење се јавља у облику наранџасто жуте кристалне материје која је окарактерисана врло jakim оксидационим особинама (двовалентни манган оксидише се до седмовалентног). Дејством озона на раствор AgNO_3 у азотној киселини примећује се да течност почиње постепено да тамни — услед стварања, изгледа, растворљивог нитрата двовалентног сребра, који се затим разлаже водом уз издвајање кисеоника. Флуорид двовалентног сребра може се добити дејством флуора на ситно спрашени Ag , при чему се реакција дешава са знатним ослобађањем топлоте (85 ккал/мол). То је тамноцрна материја која се топи на око 690° . Водом се AgF_2 одмах разлаже, при чему постаје AgF , HF и кисеоник, који садржи знатне количине озона.

49) Дејством сувога хлора на Au у праху постаје с великим ослобађањем топлоте тамноцрвено једињење, које одговара емпиријској формули AuCl_2 . Позната су исто тако нека друга једињења Au (тамнозелен AuO , црвен AuSO_4 и т.д.), који формално одговарају двовалентном злату. Уствари, сва су она комплексна једињења која у своме саставу садрже истовремено једновалентно и тровалентно злато: $\text{Au}^I [\text{Au}^{III}\text{O}_2]$ и т.д.

50) За константу киселе дисоцијације $\text{Au}(\text{OH})_3$ нађене су посредним путем (на основу растворљивости у алкалијама) следеће вредности: $K = 2 \cdot 10^{-13}$, $K = 4 \cdot 10^{-14}$, $K = 5 \cdot 10^{-16}$.

Неки аурати на пример бледожути $\text{KAuO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, зелен $[\text{Ba}(\text{AuO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ добијени су у чврстом стању. Нарочито лако може да се добије тешко растворна со баријума. Једињења Au^{III} са многим другим анјонима (NO_3^- , SO_4^{2-} и др.) позната су о облику комплексних једињења. Раствори ових садрже обично врло мало јона Au^{+++} .

51) Молекули AuCl_3 (а такође тамноцрни AuBr_3 и тамнозелен AuI_3) уствари су димери, тј. одговарају формули Au_2X_6 . По структури слични су молекулима Al_2X_6 (сл. 240), али су им сви атоми распоређени у једној равни.

За сва три халогенида карактеристично је да се при загревању лако распадају по схеми: $\text{AuX}_3 = \text{AuX} + \text{X}_2$. У случају AuCl_3 ово распаѓање почиње на 200° , у случају AuBr_3 — на око 150° , а у води скоро нерастворан јодид злата непостојан је већ на обичној температури.

Са одговарајућим халогеноводоничним киселинама и њиховим солима халогениди Au^{3+} лако граде комплексна једињења. Као пример могу да послуже халогеноаурати калијума: жут $\text{K}[\text{AuCl}_4]$, црвен — $\text{K}[\text{AuBr}_4]$ и црн $\text{K}[\text{AuI}_4]$. Константа непостојаности јона $[\text{AuCl}_4]^-$ износи $5 \cdot 10^{-22}$.

52) Са флуором злато се непосредно једини само тек на 400° , али се није успело да се при реакцији добије чист производ. Загревањем злата у праху са BrF_3 и дестилацијом вишка овог последњег у вакууму може да се добије наранџаст флуорид тровалентног злата. Са водом се AuF_3 потпуно хидролизује, а са BrF_3 даје двојно једињење састава AuBrF_6 (вероватно структуре $[\text{BrF}_2][\text{AuF}_4]$). При двогубој измени ове соли са AgBrF_4 (VII § 4 доп. 10) у бромтрифлуоридном раствору добија се тешко растворан флуораурат сребра — $\text{Ag}[\text{AuF}_4]$. Аналогним начином добијени су такође растворљивији у BrF_3 флуораурати натријума и калијума.

53) Дејством KCN на раствор AuCl_3 овај се обезбоји услед стварања комплексног цијанида тровалентног злата, који се издваја при испаравању раствора у виду безбојних кристала састава $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Загревање кристалног хидрата на 200° води његовом анхидровању, а при даљем загревању настаје одвајање цијана при чему постаје $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$. Дејством халогена на последњи комплекс могу се добити мешовити халогеноцијанидни комплекс типа $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{X}_2]$.

Слободна аурицијановодонична киселина може се добити у виду безбојног кристалохидрата састава $\text{H}[\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ дејством HCN на раствор аурихлороводоничне киселине. Ова реакција је занимљив пример потпуног обртања смера процеса путем образовања комплекса: врло слаба цијановодонична киселина истерује у овом случају врло јаку сону киселину из њених соли. Слично $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, аурицијановодонична киселина лако се раствара у води, алкохолу и етру. При њеном жарењу добија се чисто злато.

54) Роданид тровалентног злата издваја се у облику црвенкастог талога дејством вишка AuCl_3 на раствор KNCS . Од црвене комплексне киселине — $\text{H}[\text{Au}(\text{NCS})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — изведене од роданида познат је низ соли од којих као пример помињемо наранџастоцрвен $\text{K}[\text{Au}(\text{NCS})_4]$. Константа непостојаности јона $[\text{Au}(\text{NCS})_4]^-$ износи $3 \cdot 10^{-20}$.

55) Нитрат и сулфат тровалентног злата могу да постоје само у концентрованој раствору одговарајућих киселина. При разблажењу ових водом настаје хидролиза при чему се таложи $\text{Au}(\text{OH})_3$. Злато у овим растворима налази се, изгледа, у саставу комплексног анјона. Ово се доказује тиме што се при лаганом испаравању раствора $\text{Au}(\text{OH})_3$ у концентрованој HNO_3 издваја кристалохидрат комплексне киселине састава $\text{H}[\text{Au}(\text{NO}_2)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. У присуству одговарајућих соли алкалних метала могу се добити комплексни нитрати и сулфатурати, на пример, жуте соли калијума — $\text{K}[\text{Au}(\text{NO}_2)_4]$ и — $\text{K}[\text{Au}(\text{SO}_2)_4]$. При великом вишку KNO_3 издваја се со састава $\text{K}_2\text{H}[\text{Au}(\text{NO}_2)_6]$.

Супротно сулфату познат је селенат тровалентног злата $[\text{Au}_2(\text{SeO}_4)_2]$. Може се издвојити у виду ситних жутих кристала испаравањем раствора Au у селеновој киселини.

56) Дејством H_2S на једињења тровалентног злата постаје на хладно при Au_2S_3 , а при загревању настаје редуција Au до метала. Због тога се сулфид тровалентног злата (Au_2S_3) може добити само посредним путем (дејствујући на сув $\text{Li}[\text{AuCl}_4]$ водоник-сулфидом на -10° и затим испирањем реакционог производа алкохолем. То је мркоцрн прах који се распада на елементе када се загреје изнад 200° . Вода разлаже Au_2S_3 на Au_2S_2 и сумпор. Комплексни т и о а у р а т и (на пример, $\text{Na}_2[\text{AuS}_2]$) такође су непостојани и чим се образују прелазе издвајајући сумпор у тиосоли једновалентног злата (на пример, $\text{Na}_2[\text{AuS}_2]$).

57) Дејством амониака на једињења тровалентног злата ствара се прља вожут талог променљивог састава, веома експлозиван у сувом стању („прашкано злато“). У присуству вишка NH_4Cl издваја се неексплозивно амидно једињење — $(\text{NH}_2)_2\text{AuCl}$. Најзад, у присуству вишка NH_4NO_3 постаје безбојни комплексни катјон $[\text{Au}(\text{NH}_2)_4]^+$, са којим је поред хидрата познат и читав низ других соли.

58) Једињења *тровоалентног* сребра и бакра проучена су засада сразмерно мало. При оксид тровалентног сребра (или његов хидроксид) ствара се када дејствује међусобно концентровани раствори AgNO_3 и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. У свежем стању анализом нађен однос између Ag и активног кисеоника одговара формула Ag_2O_3 , али при стајању врло брзо прелази у мешовит оксид састава $\text{Ag}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{AgO}$ који је доста постојан. Према другим подацима као постојани производ међусобног дејства AgNO_3 и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ добија се материја састава $\text{Ag}_2\text{NO}_{11}$ (т. $2\text{Ag}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{AgO} \cdot \text{AgNO}_3$). Нека једињења тровалентног сребра позната су у облику сложених комплексних једињења.

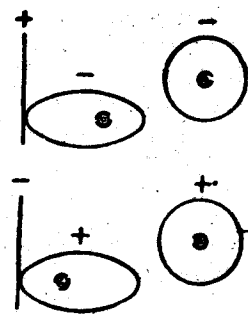
59) Оксид тровалентног бакра (Cu_2O_3) издваја се у виду црвеног праха када се на раствор куприта дејствује пероксидом натријума. Већ при загревању на 100° он почиње да отпусти кисеоник, а на 400° потпуно прелази у CuO . Као јако оксидационо средство Cu_2O_3 оксидише HCl до слободног хлора, а са алкалијама гради врло непостојане црвене к у п р а т е типа $\text{M}[\text{Cu}(\text{OH})_4]$. Загревањем смеше KCl са CuCl_2 у атмосфери флуора добивен је зелен комплекс $\text{K}_2[\text{CuF}_6]$. И са Cu^{2+} и са Ag^{2+} позната су такође једињења ортојдне и ортотелурне киселине.

60) Занимљиво је да између Ag^+ и јона алкалних метала (углавном K^+ и Rb^+) стоји јон једновалентног т а л и ј у м а. Доиста, по низу особина Tl^+ се приближује Ag^+ , а по низу других особина — јонима алкалних метала. Тако, слично хидроксидама ових последњих TlOH лако се раствара у води и јака је база. Његов карбонат (Tl_2CO_3) такође се лако раствара и по особинама је сличан соди. Тежња за стварањем комплексних једињења са амониаком у воденом раствору не постоји код Tl^+ . Многе његове соли (Tl_2SO_4 , TlClO_4 , и т.д.) кристалишу изоморфно са одговарајућим солима K^+ и Rb^+ . Низ других соли Tl^+ , напротив, сличан је одговарајућем низу соли Ag^+ . Врло је велика, на пример, сличност између халогенида оба елемента, и њихових сулфида и т.д.

§ 3. Поларизација јона. — Проучавајући у претходном одељцима уџбеника разне случајеве узajамног дејства јона једних на друге, ми смо се интересовали само општим резултатима (стварањем ових или оних хемиских једињења, кристалних решетки и т.д.) и потпуно смо оставили по страни унутрање измене с а м и х честица под дејством електричног поља суседних јона. Уствари пак ове промене не само да се дешавају, но врло битно утичу на хемиско понашање ових честица. Због тога је врло важно водити рачуна о утицају електричног поља на јоне, ако хоће да се учини даљњ корак на путу дубљег схватања неорганске хемије.¹

У погледу опште правилности поларизације може се на јоне пренети све оно што је речено о молекулима (III § 6). Притом јони који имају сталан дипол (на пример, OH^- , CN^-) понашају се елично поларним молекулима, а јони који немају стални дипол (у великој већини, на пример, сви елементарни јони) — слично неполарним.

Поларизација елементарног јона изражава се у релативном померању његовог језгра и електрона. Али пошто су унутарњи слојеви електрона несразмерно чвршће везани с језгром но спољни електронски омотачи, то се овај процес може донекле упрошћено претставити на тај начин што ће се сматрати да се под дејством електричног поља помера у односу на језгро само периферни омотач (сл. 348). Оваква претпоставка о поларизацији као деформацији спољњег електронског омотача показала се врло подесном за објашњавање многих особина јона.²

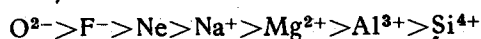


Сл. 348. Схема деформације електронских омотача

Мада су експериментални подаци о *склоности ка деформисању* елементарних јона још прилично непотпуни, ипак се у овом погледу могу, изгледа, поставити извесна правила:

1) Склоност за деформисање код јона с 18-електронским (а тако исто и са недовршеним) спољним омотачем знатно је већа но код јона типа инертног гаса са истим набојем и приближно истог радиуса.

2) При једнакој структури електронских омотача (хоризонтални редови периодног система) склоност ка деформисању јона брзо се смањује уколико се смањује његов негативан, а повећава његов позитивни набој. На пример, деформишу се:



3) Уколико се повећава број електронских слојева у јонима аналогне структуре (вертикални редови периодног система) склоност ка деформисању брзо расте. На пример, деформишу се



4) Зато што смањивање позитивног и повећавање негативног набоја јона (2) с једне стране и повећавање броја електронских слојева (3) — с друге, иде паралелно са повећањем радиуса, можемо рећи да склоност ка деформисању једнако или аналогно конструисаних јона брзо расте уколико расте и њихов радиус.

Из свега овога изилази да се најлакше деформишу волуминозни елементарни ањони (Br^- , I^- , S^{2-}) и тд., затим катјони с 18-електронским или недовршеним спољним омотачем с малим позитивним набојем (Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} и сл.), а најтеже се пак деформишу мали поливалентни катјони са електронском структуром типа инертног гаса (Be^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} и сл.).³

Ако се у спољњем пољу јони подвргавају већој или мањој деформацији, то се, с друге стране, сваки јон, сада с а м, појављује као извор електричног поља и испољава *поларизационо дејство* на суседне честице. Ово је врло значајно јер је напон поља у близини јона врло велики.⁴

Зависност поларизационог дејства појединих елементарних јона од њихове структуре може се изразити у облику ових правила:

1. Поларизационо дејство јона брзо расте с повећањем његовог набоја.

2. Од врло великог је значаја структура спољњег електронског омотача. У овом погледу јони се могу грубо поделити у три ниже наведене групе од којих свака идућа под осталим (набој, радиус) једнаким условима показује јаче поларизационо дејство но претходна:

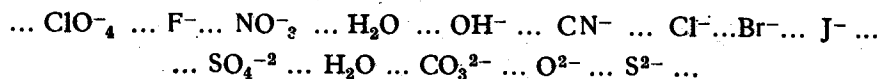
а) Јони с 8-електронским спољашњим слојем.

б) Јони са недовршеним спољашњим слојем, прелазни од 8-ка 18-електронском (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} и сл.)

в) Јони с 18-електронским спољним слојем (Zn^{2+} , Ag^+ и сл.). Овамо, изгледа, долазе и јони хелијумова типа (Li^+ , Be^{2+} и сл.) и они са спољном електронском структуром $18 + 2$ и $8 + 2$ (Sn^{2+} , As^{3+} , и P^{3+} и сл.).

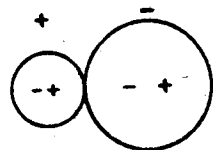
3. При сличној структури спољнег електронског омотача и једнаком набоју поларизационо дејство јона брзо расте уколико се смањује његов радиус. Ово опште правило мора се донекле ограничити, што ће се непосредно видети из доцнијег излагања.

Што се тиче сложених јона, то овде скоро искључиво долазе у обзир анјони. Због њихових великих ефективних радиуса (на пример, $2,36 \text{ \AA}$ у случају ClO_4^-) поларизационо дејство сложених анјона релативно је мало. Са друге стране, склоност ка деформисању у целини такође није велика. У ниже изнетом прегледу неких једновалентних и двовалентних анјона поређени су они по растућој склоности ка деформисању:



Ради упоређења у оба низа унесена је и вода.⁵

При међусобном узајамном дејству супротно наелектрисаних јона сваки од њих, уопште узевши, деформише онај други (сл. 349). Али поларизационо дејство анјона скоро је увек мало (мали набој, велики радиус, 8-електронски спољни омотач). Релативно мала је по правилу и склоност катјона за деформисање. Према томе поларизационо дејство анјона на катјон може се у већини случајева занемарити и у обзир узети само дејство катјона на анјон.



Сл. 349. Схема узајамне деформације јона.

Али ствар се битно мења ако катјон јаког поларизационог дејства истовремено има склоност да се лако деформише. Пошто релативно велики дипол који катјон индукује у анјону (А, сл. 350) знатно појачава поларизационо дејство анјона, то овај почиње већ приметно да деформише катјон (Б, сл. 350). Но дипол који се сада ствара у катјону појачава његово поларизационо дејство на анјон и т.д. Као резултат, захваљујући овом допунском поларизационом ефекту, целокупна поларизација анјона је знатно већа ио што би била при мањој склоности катјона ка деформисању, а целокупна поларизација катјона знатно већа ио што би била при мањој склоности анјона ка деформисању (В, сл. 350). Оба јона, такође, црпе допунску поларизацију силу из своје сопствене слабости. Јако поларизационо дејство спојено са релативно лаког сопственом склоношћу ка деформисању нарочито је карактеристично за катјоне с малим набојем и с 18-електронским спољним слојевима. Пошто се њихова склоност ка деформисању у једној истој подгрупи периодног си-

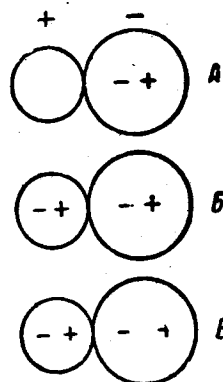
стема идући одозго надоле (на пример, $Zn^{2+}-Hg^{2+}$) веома повећава, у том истом правцу бива и брзо повећање допунског поларизационог ефекта. Према томе, сумарно поларизационо дејство 18-електронских катјона истог типа с повећањем њихова радиуса (идући у подгрупи одозго надоле) може да буде не само ослабљено већ, приметно појачано. Из овога произлази, да се овакво отступање тока промене поларизационог дејства од нормалног у подгрупи мора утолико јаче испољити уколико је већа склоност анијона ка деформисању који дејствује у датом низу на 18-електронске катјоне.⁶

Пошто узајамна поларизација води стварању дипола, који повећавају силе привлачења између јона, може се очекивати да ће се она испољити на особинама соли које зависе од тих сила привлачења. Доиста, показало се, на пример, да око 10% целокупне енергије која се ослобађа при стварању соли из елементарна, друге за свој постанак узајамној поларизацији јона. Нарочито је велики удео поларизације код топлоте стварања водоничних једињења.

Ово последње проузроковано је нарочитим особинама јона H^+ . Уствари „голи“ протон сасвим незнатних размера, јон H^+ , супротно свим осталим катјонима, не дејствује на анијон споља већ продире у унутрашњост његовог електронског омотача. На пример, радиус Cl^- износи 1,81 Å, а растојање између језгара водоника и хлора у HCl је само 1,28 Å. Водонични јон продро је, према томе, у дубину Cl^- приближно за трећину његовог ефективног радиуса и тек на том растојању целокупно привлачење H^+ од стране електрона Cl^- почиње да се компензује одбијањем језгра хлора. Природно је, да овакво својевољно продирање H^+ у електронски омотач анијона мора бити праћено допунским (у поређењу са другим катјонима) издвајањем енергије, што се примећује код топлоте стварања водоничних једињења, које су много веће од оних које би се имале очекивати кад не би било ове околности

Поред простог продирања у анијон, јон H^+ показује јако поларишуће дејство на електронске омотаче анијона, привлачећи себи њихов електрични центар масе. Као важна последица заједничког дејства оба ова фактора настаје јако смањење поларности водоничних једињења у поређењу са аналогним једињењима других катјона. Релативни значај једног и другог фактора (продирање и поларизација) може се лепо посматрати на примеру HCl . Када не би било ни једног од ова два фактора, онда би дужина дипола HCl морала бити једнака растојању између центара позитивног и негативног јона, тј. збиру њихових радиуса. Пошто је радиус H^+ сасвим незнатан то би дипол HCl морао имати дужину једнаку радиусу Cl^- (1,81 Å). Захваљујући продирању дужина дипола смањује се на 1,28 Å. Али у ствари дипол HCl има још знатно мању дужину, наиме, 0,22 Å. То даље смањивање поларности проузроковано је према томе поларизационим ефектом.^{7, 8}

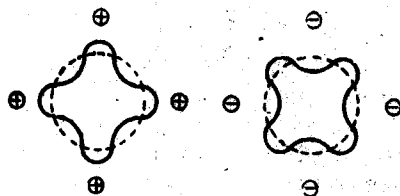
С друге стране, продирање H^+ у анијон повећава целокупан број позитивних навоја који се у њему налазе и самим тим проузрокују појачано дејство на спољни електронски омотач. Као важна последица настају смањивање склоности елементарног анијона ка деформисању приликом продирања јона H^+ . Према томе, на пример, склоност HCl ка деформисању мања је но што је случај код Cl^- и т.д. Ова правилност остаје са-



Сл. 350. Схема допунског поларизационог ефекта

чувана када и неколико јона H^+ продру у анјон. Тако је склоност ка деформисању $O^{2-} > OH^- > H_2O > H_3O^+$ 9

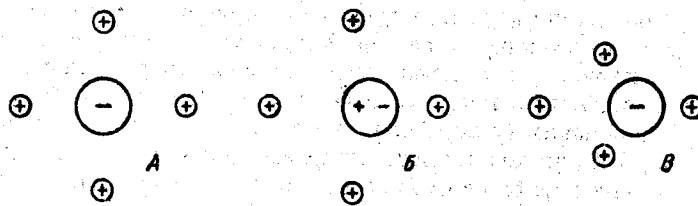
Супротно досада посматраном једностраном утицају спољњег поља на јон, у кристалним решеткама соли постоји једновремено поларизационо дејство неколико његових непосредних суседа. Захваљујући таквој многостраној деформацији спољни електронски омотач дотичног јона претрпи извесну симетричну деформацију, схематски и у јако увеличаном облику показану на сл. 351 10



Сл. 351. Схема многостране деформације јона

Када не би било никаквог узајамног поларизационог дејства између јона, тип кристалне решетке јонског једињења морао би бити одређен само бројем структурних јединица и односом њихових димензија (XII § 2). Али поларизационе појаве играју важну улогу при постајању кристала и кадма јако утичу на избор једног или другог типа решетке од стране материје која кристалише.

Да бисмо објаснили општи карактер овог утицаја, размотримо схему слике 352. При непокретном распореду јона кристала сваки од њих, услед многостраног поларизационог дејства суседних јона, мора у сваком даном моменту да претрпи симетричну деформацију спољњег електронског омотача. Диполи које индукују суседни јони потпуно компензују притом једни



Сл. 352. — Схема узајамног утицаја поларизације јона на тип кристалне структуре

друге и према томе, јон као ц е л и н а о карактерисан је отсуством дипола (А, сл. 352). Али, уствари, јон се у кристалу налази у непрекидном осцилаторном кретању. Очигледно је да су такве осцилације јона у вези с временским променама растојања између њега и појединих његових суседа. што се одмах испољава у стварању резултујућег дипола у јону (Б, сл. 352). Ако поларизационо дејство суседних јона није велико, а склоност датог јона ка деформисању мала, онда ће резултујући дипол бити мали. Допунско привлачење дотичног јона, проузроковано стварањем дипола, ка најближем суседу супротног знака не може нарушити правилан карактер осцилаторног кретања јона, и овај се враћа у првобитна положај (А). Првобитна поларна структура кристалне решетке притом се није променила.

Друкчије стоји ствар ако су поларизационо дејство суседа датог јона и његова сопствена склоност ка деформисању велики. Знатан резултујући дипол, који се у овом случају ствара, толико појачава привлачење дотичног јона ка његовом најближем суседу, да се правилан карактер осцилаторног кретања нарушава. Настаје даље зближавање оба јона, што неопходно доводи до прегруписавања целе првобитне кристалне структуре. Као

резултат таквог прегруписавања (*B*, сл. 352) одговарајући јон се поново налази окружен симетрично јонима супротног знака, али ови су у мањем броју и на ближејем отстојању.

Из изложеног излази да уколико се повећава поларизационо узајамно дејство јона, утолико се мора смањити растојање између њих, и када ово достигне извесну критичну величину — онда се тип кристалне структуре нагло мења, смањујући за њу карактеристичан координациони број. Тако код бинарних једињења повећање узајамне поларизације јона мора олакшавати прелаз структуре по овом реду:

тип CsCl → тип NaCl → тип ZnS → молекулска решетка.

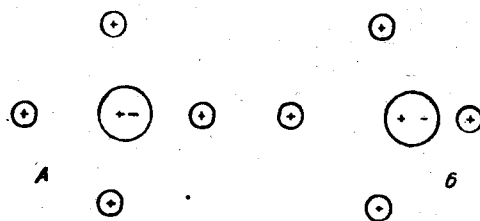
Доиста, за халогениде сребра имамо, например, ове податке:

Со	AgCl	AgBr	AgJ
<i>d</i> решетке као сума радиуса јона (Å)	2,94	3,09	3,33
<i>d</i> решетке одређене огледом (Å)	2,77	2,88	2,81
Зближавање јона као резултат деформације (Å)	0,17	0,21	0,52

Нагло смањивање растојања језгра при прелазу од AgBr ка AgJ проузроковано је променом структуре: супротно осталим халогенидима Ag⁺, који кристалишу по типу NaCl, јодид сребра има решетку типа ZnS, без обзира на то што би однос R_K/R_A сам по себи потпуно допуштао кристализацију AgJ по типу кухињске соли. Промена структуре овде је проузрокована, према томе, брзим повећањем склоности ка деформисању анијона у низу Cl⁻ — Br⁻ — J⁻.

Супротан леп пример — зависност структуре од поларизационог дејства катјона, пружа нам упоређење оксида Mg²⁺ и Zn²⁺. Имајући однос $R_K/R_A = 0,59$ магнезијумоксид кристалише по типу NaCl, међутим цинкоксид са нешто већим односом $R_K/R_A = 0,63$ по типу ZnS. Узимајући у обзир само овај однос радиуса, могло би се очекивати да ће бити управо обратно, али је стварни положај условљен знатно јачим поларизационим дејством Zn²⁺ (18-електронски спољни слој) у поређењу с Mg²⁺ (8-електронски слој).

Поред особина самих јона који образују кристал од битног је значаја за тип решетке температура. Улога овога фактора може се лако разумети ако се посматра схема слике 353. На ниским температурама (*A*) амплитуда осцилације



Сл. 353. Схема утицаја температуре на кристализацију у кристалној решетки

појединих честица у кристалу релативно није велика и осцилујући јон не удаљује се баш много од свог средњег симетричног распоред у решетки. Индуковани дипол који постаје у њему услед осцилације, није велики и не може проузроковати привлачење јона свом ближем суседу, што је везано с рушењем симетрије кристала. Напротив, на високим температурама (*B*) амплитуда осцилације честица знатно је већа. Сваки јон у току осцилације прилази сада много ближе супротно наелектрисаном јону и много се јаче поларише. Знатан индуковани дипол, који постаје услед такве полари-

зације, већ може бити довољан да изазове једнострано привлачење дотичног јона, и, као последицу тога, промену кристалне структуре.

Повишење температуре ствара, према томе, повољне услове за појачавање једностране деформације и самим тим омогућава прелаз кристалних структура у низу по коме се смањује координациони број. На пример, при загревању CsCl на 445° ова се мења структуру центрисане коцке, карактеристичну за њу под обичним условима (координациони број 8) прелазећи у структуру типа кухињске соли (коорд. бр. 6). На тај начин загревање дејствује аналогно замени слабије поларишућег јона јаче поларишућим или теже деформљивог лакше деформљивим, а хлађење обротно.

При даљем загревању кристала настаје најзад његово топљење, тј. прелаз из уређеног стања околине датог јона у више или мање неуређено (али за типичне соли још све многостраније). Очигледно је да лакоћа таквог прелаза, квалитативно окарактерисана температуром топљења, мора зависити од свих оних фактора који одређују силе привлачења између јона у кристалу. Према томе, при једнаком типу кристалне структуре температура топљења материје мора бити, уопште узевши, утолико виша, уколико су већи набоји јона, а мањи њихови радиуси. Тако, на пример, видимо у случају LiF (т.т. 842°) и MgO (т.т. 2800°), који кристалишу по типу кухињске соли, да при практично једнаким радиусима аналогних јона удвостручење набоја сваког од њих изазива повишење температуре топљења материје скоро за 2000°. ¹⁴

Али и узајамна поларизација јона има врло знатан утицај на температуру топљења материје. Већ се из упоређења NaCl (т.т. 800°) са AgCl (т.т. 455°) који једнако кристалишу и имају исто *d* решетке (2,82 одн. 2,77 Å) види да је овај утицај управљен на страну с нижавања температуре топљења. Последња чињеница потпуно је у сагласности с претставама које смо раније развиди и према којима постоји извесна аналогна између појачавања поларизационог дејства и загревања: захваљујући знатном деформисању јона, решетка AgCl одговара сама по себи „загреваном стању“ у поређењу с решетком NaCl, због чега и њена температура топљења лежи ниже. Из изложеног излази ово опште правило: температуре топљења хемиских једињења катјона с 18-електронским и недовршеним спољним омотачима леже ниже од температура топљења аналогних једињења 8-електронских катјона с приближно једнаким радиусом. Да је то одиста тако, може се видети из овде изнетог прегледа температура топљења. ¹⁵⁻¹⁷

Катјон	Анјон				Катјон	Анјон			
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻		F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Na ⁺ (0,98 Å)	994°	800°	740°	661°	Rb ⁺ (1,49 Å)	780°	717°	681°	642°
Cu ⁺ (0,96 Å)	908°	422°	504°	605°	Tl ⁺ (1,49 Å)	327°	430°	460°	440°
Ca ²⁺ (1,06 Å)	1400°	772°	760°	575°	Sr ²⁺ (1,27 Å)	1190°	868°	643°	507°
Cd ²⁺ (1,03 Å)	1100°	568°	567°	388°	Pb ²⁺ (1,32 Å)	855°	501°	373°	412°

Каткад загревање материје води стварању толико јаким једностраним деформација да настаје потпуно привлачење од стране катјона једног или више електрона анјона. Као резултат оваквог привлачења јавља се термичка дисоцијација материје, на пример, у случају халогенида Au³⁺ она се дешава по схеми AuX₃ ⇌ AuX + X₂. Очигледно је да степен загревања, који одговара сличној дисоцијацији мора бити за разна једињења

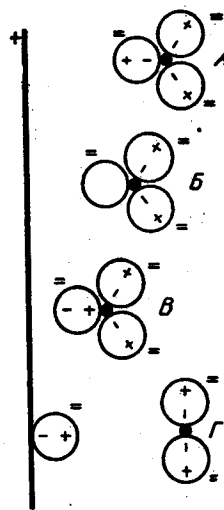
различит. Доиста код неких материја (на пример CaF_2) термичка дисоцијација се не примећује чак ни на врло високим температурама, код других — температура почетка дисоцијације лежи толико ниско да одговарајуће материје или не могу уопште постојати (на пример CuJ_2) под обичним условима или су врло непостојане (на пример AuJ_3). Уколико је већа деформациона склоност елементарног анјона соли утолико ће се очевидно лакше извршити привлачење електрона од стране катјона. Према томе, термичка постојаност, на пример, халогенида ма кога катјона увек се смањује у низу $\text{F}^- \text{---} \text{J}^-$. Са друге стране, термичка дисоцијација мора настати утолико лакше уколико је јаче поларизационо дејство катјона. Према томе, соли катјона с једнаким набојем и приближно истим радиусом, али с различитом структуром спољнег електронског омотача, такође се разликују по својој термичкој постојаности. На пример, соли Y^{3+} (1,06 Å) и Zr^{4+} (0,87 Å) много су постојаније од аналогних соли Tl^{3+} (1,05 Å) и Pb^{4+} (0,84 Å).

Врло важну улогу игра у датом случају недовршеност спољнег електронског омотача катјона. На пример, при истом набоју и приближно једнаком радиусу халогенид катјона Cr^{3+} (0,65 Å) и Mn^{4+} (0,52 Å) са структуром спољних омотача $8+3$ много су мање постојани него чак и соли 18 електронских катјона Ga^{3+} (0,62 Å) и Ge^{4+} (0,44 Å). Али пошто термичка дисоцијација већине халогенида настаје тек на врло високим температурама, неке правилности нису могле бити засада дубље проучене.¹⁸

У солима кисеоничних киселина, по структури сложенијим, карактер термичке дисоцијације је нешто друкчији: овде се, пре свега, ствара оксид метала уз отцепљење осталог дела анјона. Очигледно је да се овакав процес у суштини састоји у томе да неметал анјона предаје кисеоник металу који улази у састав соли. Поларизациони утицај металног катјона делује овде, према томе, против истог таквог утицаја метала анјона, и термичка дисоцијација је резултат повећања ове контрарполаризације кисеоничног јона при загревању соли.

Карактер процеса који се врши при контраполаризацији може се пратити на схеми сл. 354. на којој приближавање извору електричног поља као пример узетог CO_3^{2-} одговара повећању поларизационог дејства катјона. У отсуству спољних утицаја сва три јона кисеоника, који улазе у састав CO_3^{2-} једнако су поларисани од стране угљеника (А). Уколико се повећава позитиван део спољнег слоја, утолико се дипол њиме индукован у јону O^{2-} , који је ближи електроди постепено компензује (Б), а затим обрће у супротан правац од првобитног (В). Захваљујући томе, веза овог јона O^{2-} са угљеником све више и више слаби. Даље повећање спољнег поља води већ потпуном распадању (Г)¹⁹

Повољни фактори за контраполаризацију морају се испољити на термичку постојаност соли кисеоничних киселина. Да је то доиста тако, показује ниже изнети упоредни преглед оних температура на којима као последица дисоцијације, по схеми $\text{MCO}_3 \rightleftharpoons \text{MO} + \text{CO}_2$, притисак CO_2 изнад карбоната неких дивалентних метала износи 1 атм.



Сл. 354. Контраполаризација јона CO_3^{2-}

Катјон	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Fe ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺
Радијус (Å)	0,78	1,06	1,27	1,43	0,83	1,03	1,32
Електронски омотач	8	8	8	8	14	18	18+2
Температура (°C) ...	600	900	1290	1360	280	360	300

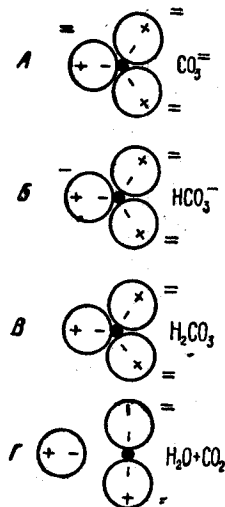
Као што се из овог прегледа види, термичка постојаност соли јаче поларизујућих катјона типа различитог од типа инертног гаса (Fe²⁺, Cd²⁺, и Pb²⁺) много је мања од 8-електронских. У низу ових последњих она правилно расте с повећањем радиуса.

При прелазу од једне кисеоничке киселине ка другој (истог базицитета) настаје опште померање термичке постојаности соли на једну или другу страну, већ према промени узајамног поларизационог дејства у самом анјону. На пример, термичка постојаност сулфата је већа од постојаности одговарајућег карбоната. Ипак карактер ове промене ма у каквом да

ном реду катјона остаје приближно исти (ако је тип дисоцијације исти).²⁰⁻²²

У сагласности са оним што је раније речено о нарочито јаком поларизационом својству H⁺ може се очекивати да ће слободне кисеоничке киселине морати да буду мање постојане но њихове соли с већином метала. Уједно с тим супротно катјонима ових последњих, H⁺ може да продре у јон O²⁻. Према томе, и сам карактер контраполаризације биће овде донекле друкчији но у случају одговарајућих соли.

Узмимо на пример јон CO₃²⁻ (А, сл. 355). При продирању H⁺, у један од јона O²⁻ (Б) настаје смањивање његовог набоја (и смањивање деформационе склоности), захваљујући чему је HCO₃⁻ већ знатно мање постојан но CO₃²⁻. Пошто продирање идућег H⁺ (В) дејствује у истом смислу, то се образовани неутрални молекул воде одржава у саставу анјона само на



Сл. 355. Контраполаризација јона H⁺

рачун оријентације и његове деформације од стране угљеника. Али набој овог последњег није велики, и због тога издвајање молекула воде (Г) бива доста лако, тј. слободна угљена киселина показује се као непостојана. На сличан начин објашњава се и непостојаност киселина као што су H₂SO₃, HNO₂ и сл. Напротив, при већем набоју елемената који образују анјон, одговарајуће слободне киселине (HNO₃, H₂SO₄ и сл.) обично већ могу постојати и у слободном стању, мада остају знатно мање постојане но већина њихових соли.

Из последње чињенице произилази важан закључак, који се односи на оксидационе особине кисеоничких једињења као што су деривати NO₃⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻ и сл. У непосредној вези с променом валентности централног елемента, њихова оксидациона моћ је очевидно утолико већа уколико је више нарушена постојаност анјона. Пошто контраполаризација од стране H⁺ води таквом смањивању постојаности, може се очекивати да ће оксидационе особине бити много јасније изражене код одговарајућих слободних киселина но код већине њихових соли. Али се анјон сам по себи у растворима киселине ни по чему не разликује од истог таквог анјона у растворима његових соли. Оксидационе особине морају, према томе, бити карактеристичне управо за недисосоване молекуле киселина.

Овај закључак стоји у најтепшој сагласности са огледом. Доиста само неки, изгледа, најнепостојанији анјони кисеоничких киселина (MnO₄⁻, OCl⁻) имају оксидационе особине јасно изражене не само у киселој већ и у алкалној

средини (тј. карактеристичне за саме анјоне). Напротив, у огромној својој већини анјони кисеоничних киселина су типична оксидациона средства с а м о у киселој средини (тј. у раствору саме киселине или у закисељеном раствору њених соли) у коју су, захваљујући знатној концентрацији водоничних јона, управо и створени повољни услови за образовање недисосованих молекула слободне киселине. Ове (а не сами анјони) и јесу у таквим случајевима непосредна оксидациона средства. С тим у вези стоје и оксидационе особине концентроване H_2SO_4 , које уопште не постоје у њеним воденим растворима (који садрже слободне јоне HSO_4^- или SO_4^{2-}).^{23, 24}

Као донеке специјална особина међу досада проучаваним је боја хемиских једињења. У читавом низу случајева она потиче од сопствене боје једног од јона и практично не зависи од другог (ако је он сам по себи безбојан). На пример, све соли Pr^{3+} имају зелену боју.

У другим случајевима боја једињења одређена је не само обојеним јоном већ и његовим партнером (на пример, K_2CrO_4 жуте боје, а Ag_2CrO_4 — мркоцрвене). Најзад позната су многа обојена једињења (на пример, жути PbI_2), чији су јони б е з б о ј н и. Очигледно је да појава боје у последњем случају може бити проузрокована само у зајамним дејством јона.²⁵⁻²

Мада нека општа теорија о зависности боје неорганских једињења од њиховог хемиског састава засада не постоји, ипак се у врло много случајева појава боје може довести у везу с јако израженом деформацијом електронских путања. Без обзира на то што се ова деформација увек јавља о б о с т р а н о главну улогу најчешће игра поларизација анјона од стране катјона. Према томе, повећање деформационе склоности анјона мора нарочито повољно утицати на појаву боје.

Посматрајући низ једињења даног катјона са сродним анјонима, који се разликују по својој деформационој склоности, можемо поменути чињеницу доиста и потврдити. Тако су у низу халогенида јодиди доста често обојени, б р о м и д и — већ много ређе, хлориди и флуориди — још знатно ређе. Из истих разлога боја је много карактеристичнија за сулфиде него за њихове аналоге оксиде. Имајући у виду да је деформациона склоност OH^- знатно мања но склоност O^{2-} може се очекивати да ће хидроксиди неких обојених оксида бити безбојни. Ово се доиста опажа доста често (на пример код једињења Cd^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , In^{3+}). Интересантан је изузетак Ce^{4+} код кога боја при прелазу од CeO_2 ка $\text{Ce}(\text{OH})_4$ не слаби већ се појачава.

Са друге стране, на стварање обојених једињења мора повољно утицати повећање поларизационог дејства катјона. Пошто исто код катјона малих набоја с 8-електронским спољним омотачем није сразмерно велико, то се њихова обојена једињења (са безбојним анјонима) срећу само као изузеци. Са даљим повећањем набоја често је везана и појава боје. Као пример може нам послужити овај низ оксида:

K_2O	CaO	Sc_2O_3	TiO_2	V_2O_5	CrO_3	Mn_2O_7
безбојан	безбојан	безбојан	безбојан	наранџаст	тамноцрвен	зеленкаст

За једињења катјона који знатно јаче поларишу и лакше се деформишу, с 18-електронским (и 18+2-електронским) спољним омотачем боја је много карактеристичнија. На пример, док су једињења 8-електронских Ca^{2+} (1,06 Å), Sr^{2+} (1,27 Å) безбојна, дотле у случају Cd^{2+} (18 електрона, 1,03 Å) имамо обојен сулфид и оксид, а у случају Pb^{2+} (18+2-електрона, 1,32 Å) — сулфид, оксид и јодид.²⁹

Из овога што је изложено по питању обојености изилази, пре свега, да се по боји појединих јона не може увек судити о боји једињења. Упоредо

са стварањем обојених једињења од безбојних јона имамо случајева да партнер промени боју обојеног јона. Тако, на пример, за јон CrO_4^{2-} жута боја остаје таква у свим његовим солима с релативно слабо поларишућим катјонима (K^+ , Ba^{2+} и сл.). Напротив, јако поларишући катјони (на пример Ag^+) већ је битно мењају.

Са друге стране, ово што је речено даје могућност да се до неког степена предвиди код низа хемиских једињења да ли ће ова бити обојена или не. Ако је, на пример, познато да је јодид датог катјона безбојан, може се претпоставити да ће такође бити безбојни његов бромид и хлорид. Обратно, обојен хлорид допушта да се претпостави да ће такође и бромид и јодид бити обојени. Слични закључци могу се с великом вероватноћом извести и за оксиде и сулфиде, за соли разних катјона и т.д.³⁰⁻³²

Полазећи од раније поменуте аналогије између појачања једностранних деформација и загревања, могло би се очекивати, да ће повишење температуре морати повољно да утиче на појаву боје код једињења. То се доиста врло често и опажа. На пример, безбојни ZnO при загревању пожути. Напротив, жут сумпор се под обичним условима при хлађењу до температуре течног ваздуха обезбоји.

Нарочито се често јавља боја код једињења при њиховом топљењу, као што се види на пример из овде изнестих података за халогениде In^{3+} :

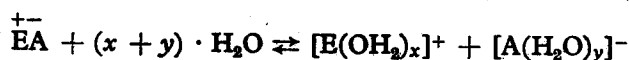
Co	InCl_3	InBr_3	InI_3
Боја под обичним условима	безбојан	безбојан	жути
Боја у истољеном стању	жути	бледомрк	тамномрк

Загревање InCl_3 води, према томе, исто таквој промени боје као и замена хлора, који се под обичним условима тешко деформишу, лакше деформљивим J^- . Као леп пример за обратни случај може да послужи CoCl_2 : плава боја ове соли при хлађењу с течним ваздухом прелази у црвенкасту, карактеристичну под обичним условима за CoF_2 .³²⁻³⁵

Појава боје може неки пут бити у вези такође с растварањем материје, На пример, анхидровани CuF_2 и CuSO_4 су безбојни, а њихови раствори (и кристалохидрати) обојени плавом бојом карактеристичном за хидратисан јон Cu^{2+} . Узрок појави боје овде је, изгледа, замена тешко деформљивих јона F^- или SO_4^{2-} , који непосредно окружују јако поларишући Cu^{2+} , лакше деформљивим молекулима воде. Ако је замена извршена молекулима амонијака, који се још лакше деформишу (амонијачни раствор соли бакра), онда настаје даље појачање интензивности боје.

У низу других случајева имамо обратну појаву — боја ишчезава при растварању. На пример, у чврстом стању је PbI_2 златножут, а његов раствор безбојан. Овде је растварање у вези са заменом јона I^- , који се лако деформишу и непосредно окуржују Pb^{2+} , молекулима воде који се много теже деформишу, чиме је проузроковано ишчезавање боје. Из изложеног изилази да се по боји чврсте материје не може увек судити о боји њенога раствора и обратно.³⁶

С растварањем типичне соли везан је процес њене електролитичке дисоцијације и може се схематски изразити једначином



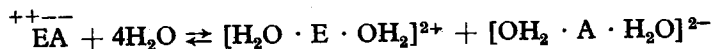
где $[\text{E}(\text{OH}_2)_x]^+$ и $[\text{A}(\text{H}_2\text{O})_y]^-$ означају одговарајуће хидратисане јоне (E^+ и A^-). Пошто је овај процес реверсиван, то на положај његове равнотеже јако утиче концентрација молекула воде око датог јона,

с једне стране, и јона супротног знака с друге. С повећањем прве и истовременим смањивањем друге, при разблаживању раствора уствари је изазвано под тим условима померање равнотеже надесно, тј. повећање степена дисоцијације соли.

Али, упоредо с концентрацијом, на положај равнотеже дисоцијације мора да утиче и други фактор — узајамна поларизација јона соли. Уколико је она већа утолико је приближавање јона једног другом јаче, а поларизационо дејство сваког од њих на молекуле воде слабије (јер диполи који постају при поларизацији дејствују на молекуле воде супротно сопственим набојима јона — в. сл. 350, В). Присуство једностраних деформација у молекулу мора, према томе, повољно утицати на то да молекула остане у недисосованом стању.

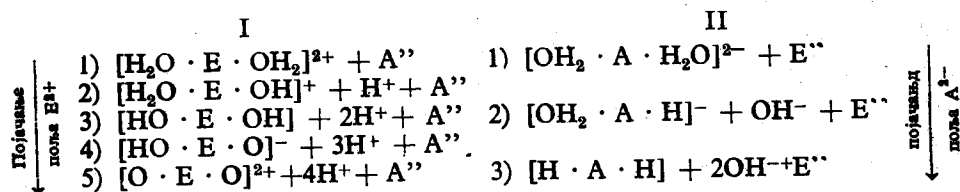
Као што је раније показано, појава јаких једностраних деформација најкарактеристичнија је за соли волуминозних, 18-електронских катјона с малим набојем и анјона који се лако могу деформисати. Утицај узајамне поларизације јона на електролитичну дисоцијацију мора се према томе, нарочито приметно осетити управо код њих. Доиста, у свим тим случајевима, када су дотичне соли довољно растворљиве у води, степен њихове дисоцијације увек је мањи у поређењу са обичним за дати тип. Тако, већ CdCl_2 је знатно мање дисосован но што то одговара типу MX_2 а при прелазу ка CdBr_2 и затим CdJ_2 степен дисоцијације још више се смањује. Још много мање дисосоване су одговарајуће соли Hg^{2+} . На пример, степен дисоцијације HgCl_2 чак и у врло разблаженим растворима не прелази 0,5%. Напротив, соли тих истих катјона са анјонима који се тешко деформишу (ClO_4^- , F^- , NO_3^-) нормално су дисосоване.

За већину нормално дисосованих соли врло је типична њихова хидролиза већег или мањег степена у њиховим воденим растворима. Зависност ове појаве од узајамног поларизационог дејства може се најбоље пратити ако се пође од хидратисаних јона, који се при дисоцијацији првобитно стварају. Као пример узмемо једињење које се дисосује по схеми (ради упрошћавања узето је да је сваки јон хидратисан само са по два молекула воде):



Ако поларизационо дејство оба јона — E^{2+} и A^{2-} — није велико, онда се не дешавају никакве битне промене у молекулима воде које су јони привукли. Појачање, пак, његовог поларизационог дејства мора, напротив, утицати, на све већу и већу деформацију ових молекула и у извесној етапи проузроковати њихово распадање на саставне делове. Они делови који су наелектрисани супротно датом јону, остају везани с њим, а остали буду „одгурнути“.

Резултати оваквог постепеног појачавања поларизационог дејства сваког од јона дати су ниже:



Случај I одговара хидролизис соли слабих база, случај II — соли слабих киселина. Ако се не ограничимо на произвољно изабран двовалентни јон,

то за сваки стадијум обе схеме можемо наћи примере једињења чија хидролиза иде до тог ступња. Тако за сложенији случај I имамо: 1) хидролизе практично нема — BaCl_2 , KNO_3 и т.д.; 2) хидролиза иде до стварања базних соли — огромна већина случајева; 3) хидролиза иде до слободног хидроксида E — TiCl_4 ; 4—5) хидролиза иде до стварања слободних киселина — различити халогениди киселина, на пример, PCl_3 и PCl_5 .

Према томе, хидролиза довољно лако растворљиве и нормално дисоциране соли мора се повећавати, уколико се појачава поларизационо дејство сваког од његових јона. На пример, при датом анјону она ће бити утолико потпунија уколико је већи набој катјона; а његов радиус мањи. При једнаком набоју и приближно истом радиусу хидролиза соли катјона с 18-електронским и недовршеним омотачима мора бити већа но с катјонима с 8-електронским спољним слојем. Ови закључци су потпуно потврђени огледом.^{37,3}

Из схеме II изилази да је киселина утолико слабија уколико је јаче изражено поларизационо дејство анјона (или ако је његова структура сложена — онда оног дела који је способен да се једини с јоном H^+). Код елементарних анјона ово се јасно види у промени јачине киселине у низу $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ и $\text{H}_2\text{O} < \text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{Se} < \text{H}_2\text{Te}$.

Случај I захтева исцрпније разматрање. Као што је већ раније показано (V § 5), хемиске особине хидроксида EOH зависе од сила поља E. Општи карактер те зависности изложен је овде у табlici, у којима су укључене и схеме стварања разних EOH из оксида (на пример типа EO)

Схема стварања из оксида	Хемиски карактер EOH	Примери
$\text{EO} + \overset{+}{\text{H}}\overset{-}{\text{O}}\text{H} = \text{E}^{++} + 2\text{OH}^-$	Лако растворљив са базним особинама	NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$
$\text{EO} + \overset{+}{\text{H}}\overset{-}{\text{O}}\text{H} = [\text{EOH}]^+ + \text{OH}^-$	Тешко растворљив са базним особинама	$\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$
$\text{EO} + \overset{+}{\text{H}}\overset{-}{\text{O}}\text{H} = \text{E}(\text{OH})_2$	Тешко растворљив са амфотерним особинама	$\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$
$\text{EO} + \overset{+}{\text{H}}\overset{-}{\text{O}}\text{H} = [\text{OEOH}]^- = \text{H}^+$	Тешко растворљив с киселим особинама	$\text{Si}(\text{OH})_4$, $\text{SbO}(\text{OH})_2$
$\text{EO} + \overset{+}{\text{H}}\overset{+}{\text{O}}\text{H} = [\text{OEO}] = +2\text{H}^+$	Лако растворљив с киселим особинама	$\text{AsO}(\text{OH})_3$, $\text{SO}_2(\text{OH})_2$

Пошто се сила поља E одређује не само његовим набојем но и радиусом и структуром електронских омотача то и хемиски карактер хидроксида EOH зависи од свих тих фактора.

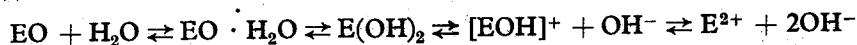
Ако је структура спољнег електронског омотача истог типа, а радиус приближно исти, онда је повећање набоја E праћено слабљењем базних особина и појачањем киселих. На пример, код једнаких радиуса (1,05 Å) Ca^{2+} и Y^{3+} базне особине хидроксида изражене су код другог много слабије него код првог. Са друге стране, при прелазу од P^{5+} (0,34 Å) ка S^{6+} (0,29 Å) кисели карактер хидроксида приметно се појачава.

При једнаком набоју и истом типу електронске структуре E смањење његова радиуса води ослабљењу базних и појачању киселих особина EOH. Као пример може да послужи низ $\text{La}^{3+} - \text{Y}^{3+} - \text{Sc}^{3+} - \text{Al}^{3+}$, који показује прелаз особина EOH од јако изражених базних код хидроксида La^{3+} (1,29 Å) ка типично амфотерним код хидроксида Al^{3+} (0,57 Å).

Врло је велики значај структуре спољних електронских омотача E. На слабљење базних и јачање киселих особина EOH утиче овде прелаз по овом реду: 8-електронски → недовршени омотачи → 18

(и 18+2) електронски. Тако, базне особине хидроксида изражене су код Mg^{2+} (0,78 Å, 8-електронски) јаче него код Ni^{2+} (0,78 Å, 16-електронски). Са друге стране хидроксид Fe^{2+} (0,83 Å, 14-електронски) има само базни карактер, док је хидроксид Zn^{2+} (0,83 Å, 18-електронски) амфотеран. Управо различита структура спољних електронских омотача и проузрокује наглу разлику у особинама хидроксида обеју подгрупа сваке групе периодног система. Мада се с повећањем набоја Е ова разлика постепено смањује, ипак она потпуно не ишчезава чак ни у VII групи.^{39,40}

У сагласности са оним што је већ изложено, постајање хидроксида метала из његовог оксида тече по схемама

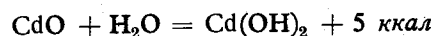
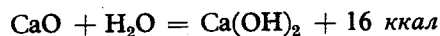


тј. проузроковано је поларизацијом молекула воде и јоном. O^{2-} Пошто сопствена деформација O^{2-} од стране катјона слаби његово поларишуће дејство на воду, то стварање хидроксида метала из њихових оксида мора бити утолико теже уколико је јаче поларизационо дејство катјона, а издвајање воде од стране хидроксида, напротив бити лакше. Доиста, оглед је показао да је термичка постојаност хидроксида 8-електронских катјона увек знатно већа него много јаче поларишућих 18-електронских катјона истог набоја и приближно истог радиуса. На пример, NaOH и KOH кључају на 1388 одн. 1324° без разлагања, док се AgOH сам од себе распада на Ag_2O и H_2O већ на обичним температурама.

У низу слично конструисаних 8-електронских катјона стабилност EOH мења се врло правилно, смањујући се повећањем набоја катјона и смањењем његова радиуса. Тако, хидроксиди алкалоземних метала издвајају при загревању воду много лакше него хидроксиди одговарајућих алкалних метала и т.д. У подгрупама периодног система термичка постојаност EOH при прелазу одозго на ниже брзо расте, као што се види, на пример, из овде изнетог упоређења температура, на којима напон водене паре [која постаје при распадању по схеми $E(OH)_2 = EO + H_2O$] над хидроксидима постаје једнак 760 мм:

	B^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
Радиус (Å)	0,78	1,06	1,27	1,43	1,43
Температура (°C) ...	160	547	678	898	898

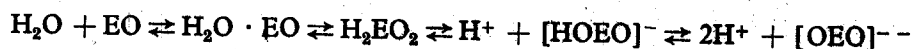
У случају 18-електронских катјона ствар је компликованија, јер овде почиње да игра врло важну улогу сопствена деформациона склоност катјона, утолико већа уколико је мањи набој, а већи радиус. Захваљујући проузрокованом допунском поларизационом ефекту (сл. 350) целокупна поларизација како јона O^{2-} тако и самог катјона постаје врло знатна што према раније реченом води слабљењу њихових спољашњих поља. Као последица настаје јако смањивање постојаности хидроксида 18-електронских катјона у поређењу са одговарајућим 8-електронским. Као пример могу послужити овде изнети подаци о енергијама хидратације оксида калцијума (1,06 Å, 8-електронски) и кадмијума (1,03 Å, 18-електронски):



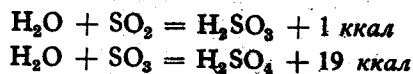
Сопствена склоност 18-електронских катјона ка деформисању брзо расте са смањивањем њихових набоја и повећањем радиуса. Са друге стране при њиховом узајамном дејству с јоном који се тако лако деформише као

O^{2-} , у први план ступа улога управо тог допунског поларизационог ефекта. Због тога правилности које се опажају код 8-електронских катјона добијају овде супротан смер: с повећањем набоја катјона и смањењем његова радиуса постојаност хидроксида метала расте. Тако, хидроксида Cu^+ и његових аналога мање су постојани него хидроксида одговарајућих елемената подгрупе цинка и т.д. Са друге стране, идући по подгрупама периодног система наниже, постојаност хидроксида се смањује. Према томе уопште узевши, најнепостојанији су хидроксида 18-електронских катјона као што су $CuOH$, $AgOH$, $AuOH$, $Hg(OH)_2$, $Tl(OH)_3$ и $Pb(OH)_4$. Доиста због изванредне лакоће издвајање воде, већина од њих, не може никако да се добије у слободном стању.⁴¹

Супротно хидроксидима метала постајање киселина везано је с поларизацијом молекула воде од стране јона Е киселог оксида, као што то показује ова схема:



Ток процеса мора бити према томе одређен поларизационим дејством малог јона Е с великим набојем (по правилу). Како се испољава повишење његове валентности види се, на пример, из овог упоређења топлоте хидратације:



Пошто се са повећањем набоја његова сопствена склоност ка деформацији (а заједно с њом и допунски поларизациони ефект) брзо смањује, могло би се у датом случају очекивати да ће за 8-електронске и 18-електронске Е постојати сличне правилности.

Поларизација молекула воде од стране јона Е састоји се у њиховој оријентацији и затим у деформацији. Ако би главни значај имао први фактор, број молекула воде поларизованих од стране јона Е мора бити утолико већи уколико је већи његов набој. По аналогији с хидроксидима метала, могло би се у датом случају очекивати да ће 5-валентни, 6-валентни, 7-валентни Е дати хидроксида састава $E(OH)_5$, одн. $E(OH)_6$, одн. $E(OH)_7$, и притом само са slabим киселим особинама. Напротив, ако преовлађује дејство другог фактора, број привучених молекула воде морао би бити минималан, а њихова деформација, према томе, и киселост EOH — јако изражена.

Већ је раније примећено (III § 6), да повећањем силе поларизационог поља главна улога у општој поларизацији постепено прелази од оријентационог ефекта ка деформационом. Али поларизационо дејство Е утолико је јаче уколико је његов набој већи (а радиус мањи). Према томе, с повећањем набоја Е (и смањењем његова радиуса) доиста се опажа смањење броја молекула воде, коју везује кисели оксид и истовремено повећање јачине киселина. На пример, код P^{5+} , S^{6+} , и Cl^{7+} уместо $P(OH)_5$, $S(OH)_6$ и $Cl(OH)_7$ имамо састав киселина које одговарају формулама $PO(OH)_3$, $SO_2(OH)_2$ и $ClO_2(OH)$ с брзим повећањем њихових јачина у овом низу.

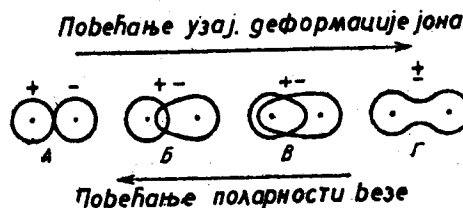
Утицај смањења радиуса Е испољава се у промени особина хидроксида када се у подгрупама V, VI и VII групе периодног система иде одоздо нагоре. На пример, у случају Nb^{5+} (0,69 Å) још преовлађује оријентациони део поларизације и његов хидроксид има карактер гела с великим бројем молекула воде које је оксид привукао и показује врло слабе киселе особине. Напротив у случају P^{5+} (0,34 Å) главни значај има сада деформациони део поларизације, и његов хидроксид (H_3PO_4) окарактерисан је малим бројем

хемијски везаних молекула воде и јасно израженим киселим особинама. Аналогно стоји ствар и у подгрупама с 18-електронским јонима: с повећањем набоја и смањењем радиуса Е иде и смањивање броја молекула воде коју привлачи оксид и повећање јачине одговарајућих киселина. Нарочито је занимљив нагли скок између телура и селена; док селенова киселина има састав H_6SeO_4 и по јачини је слична сумпорној, дотле телурна одговара формули H_6TeO_6 и врло је слаба киселина. Њена шестобазност доказана је постојањем таквих соли као што су Ag_6TeO_6 и Hg_3TeO_6 .⁴²⁻⁴⁴

Код хидроксида ЕОН слично конструисаних 8-електронских јона V, VI и VII групе периодног система промене особина у низовима $Ta^V \rightarrow V^V$, $W^{VI} \rightarrow Cr^{VI}$ и $Re^{VII} \rightarrow Mn^{VII}$ теку врло правилно. У сва три случаја опажа се повећање јачине киселина, смањивање њихове постојаности, појачање оксидационе активности и прелаз од безбојних једињења ка обојеним.

Али при даљем прелазу од V^V , Cr^{VI} и Mn^{VII} ка њиховим аналогијама P^V , S^{VI} и Cl^{VII} у променама особина одговарајућих ЕОН опажа се нагли скок. Мада се повећање јачине киселина продужује и даље, ипак заједно с тим настаје и повећање њихове постојаности, слабљење оксидационе активности и ишчезавање боје. Супротно обојеним H_3VO_4 , H_2CrO_4 и $HMnO_4$ који су у слободном стању непостојани а у растворима се понашају више или мање као јака оксидациона средства, H_3PO_4 , H_2SO_4 и $HClO_4$ безбојни су и у слободном стању доста постојани, при чему су оксидационе особине карактеристичне само за растворе последњег од њих (и много слабије изражене него код $HMnO_4$).

Овај скок особина условљен је вероватно битним изменама карактера хемиске везе. Ако се радикали VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} и MnO_4^- још могу, изгледа, сматрати више или мање блиски јонској вези, то се код радикала PO_4^{3-} , SO_4^{2-} и ClO_4^- она, напротив приближава неполярној. Ово се потврђује, например, резултатима оптичких испитивања (по индексу преламања). Тако оптичке особине кисеоника у $HClO_4$ показале су се доста блиским његовим особинама у молекулу O_2 , што указује на слабо поларни карактер веза кисеоника.



Сл. 356. Деформација јона и карактер хемиске везе

Промена карактера валентне везе која бива под утицајем појачања узајамне деформације јона, схематски је показана на сл. 356. Схема А одговара крајњем случају јонске везе (с потпуним отсуством узајамне деформације јона), схема Г — строго неполярној вези, схема Б могла би се приписати, например јону MnO_4^- , а схема В — јону ClO_4^- .^{45, 46}

На примеру киселина V^V , Cr^{VI} и Mn^{VII} с једне стране, а и аналогно конструисаних P^V , S^{VI} и Cl^{VII} — са друге, видели смо да консеквентна примена поларизационих претстава без вођења рачуна о могућности промене карактера хемиске везе може довести до потпуног размимоилажења са стварношћу. У самој ствари, са оваквом механичком претставом на основу, например, тока промене особина киселина у низу $W^{VI} \rightarrow Cr^{VI}$ требало би очекивати, да ће сумпорна киселина бити изванредно непостојано једињење, интензивно обојено и окарактерисано јако израженим оксидационим особинама у раствору. Међутим, све ово нема ничег заједничког са особинама H_2SO_4 .

С друге стране, при анализи особина низа материја с изразито нејонским карактером хемиских веза, полазећи од претставе о поларизационом узајамном дејству између јона извели смо не мање правилне закључке

Ово показује да се тумачењу особина неорганских једињења може уопште прићи са две стране. Може се поћи од неутралних атома и затим посматрати промене које се дешавају услед њиховог међусобног сједињавања, као што смо то урадили раније (III § 4). Или се може, напротив, поћи од засебних јона и затим прићи стварном положају материје узимајући у обзир њихову узајамну поларизацију. Употребљавајући овај други начин размишљања не смемо ипак заборавити да је разлагање поларно конструисаног једињења на поједине јоне привремено отступање од истине, али које смо свесно допустили, да бисмо лакше с моделом у руци приступили једном или другом питању.

Докуме

1) М. В. Ломоносов је писао: „Зашто је толико много огледа учињено у физици и хемији? Зашто је толико било радова великих људи и толико по живот опасних испитивања? Зар само зато да би скупивши велику количину разних ствари и материја у једну неуредну гомилу гледали и дивили се њиховој количини не размишљајући о њиховом распореду и довођењу у ред.“ Исту мисао у једном изразитијем облику изрекао је Енгелс: „Емпириске природне науке скупиле су толико огромну масу позитивног материјала да је у свакој појединој области испитивања постала просто неопходна потреба да се овај материјал среди систематски и према његовој унутарњој вези.“

Тумачење особина неорганских једињења на основу поларизационих престава изнетих у овом параграфу није једино могуће. Међутим, ниједан од других постојећих теориских начина тумачења ових истих проблема не даје засада могућности да се обухвати јединственим тумачењем опширни и разноврсни стварни материјал неорганске хемије тако широко као што то омогућују поларизационе претставе. Према томе нема основа да се оне замене неким новим. „Ново треба да буде боље од старог, иначе оно нема смисла“ (Жданов).

Важно је приметити да се разлика између појединих теориских гледишта тиче преоблика тумачења материјала него њених резултата. На пример, јака узајамна поларизација два јона са опште тачке гледишта еквивалентна је малој поларности везе између одговарајућих атома.

2) Пре свега покушајмо да искористимо претставу о деформацији спољних електронских омотача да бисмо добили изванредан путоказ у питању о релативној склоности ка деформацији појединих елементарних јона. Као непосредна мера ове склоности служи величина дипола, који се ствара у јону под дејством спољњег електричног поља. Но та величина при датом пољу мора зависити од два фактора: од величине померања појединих електронских путања спољњег слоја и броја померених путања. Према томе, потпуно је могућ случај код кога незнатно померање многих путања даје као резултат већи дипол но знатно веће одбијање мањег броја електрона. Померање путања спољњих електрона у електричном пољу мора бити уопште узевши, утолико мање уколико су они јаче привучени позитивним језгром јона. Али при једнаком целокупном броју електрона језгро ће их утолико јаче привлачити уколико буде већи његов позитивни набој (тј. његов редњи број) или што је исто, уколико се буде смањивао сувише негативан или повећавао сувише позитиван набој јона као целине. С друге стране, уколико се више удаљује спољни електронски слој од језгра, утолико ће се морати све више испољавати забарикадирање (ослабљивање) позитивних набоја од стране средњих електронских слојева, због чега ће се померање спољних електрона моћи лакше да врши.

Повољни услови за померање великог броја електронских путања услед дејства електричног поља стварају се очигледно онда када има много електрона у спољњем слоју. У вези с тим за 18-електронске јоне може се при осталим једнаким условима очекивати већа склоност ка деформацији, но за 8-електронске.

3) Квантитативна карактеристика за склоност ка деформисању ових или оних честица може се дати у облику коефицијента поларизације (α). Њихове величине за неке јоне, атоме и молекуле изнете су ниже.

Коефицијенти поларизације: ($\alpha \cdot 10^{24} \text{ cm}^3$)								
	H ⁻	He	Li ⁺	Be ²⁺	OH ⁻	SH ⁻	H	H ₂
	1,84	0,206	0,029	0,008	1,88	5,23	0,3	0,79
O ²⁻	F ⁻	Ne	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Si ⁴⁺	O	O ₂
2,74	0,96	0,394	0,187	0,103	0,065	0,043	0,2	1,57
S ²⁻	Cl ⁻	Ar	K ⁺	Ca ²⁺	Li	HCl	CO	NO
8,94	3,57	1,65	0,888	0,552	12	2,63	1,84	1,76
Se ²⁻	Br ⁻	Kr	Rb ⁺	Sr ²⁺	K	HBr	CO ₂	CH ₄
11,4	4,99	2,54	1,49	1,02	34	3,58	2,86	2,58
Te ²⁻	I ⁻	Xe	Cs ⁺	Ba ²⁺	Cs	HJ	H ₂ O	NH ₃
16,1	7,57	4,11	2,57	1,86	42	5,40	1,48	2,21

Колико је веће α , утолико је већа склоност ка деформисању одговарајућих честица.

4) Напон електричног поља на растојању r од тачке набоја e одређен је изразом: $E = e/r^2$. Узимајући, на пример, $r = 10 \text{ \AA} = 10^{-7} \text{ cm}$ за јон с једним набојем ($e = 4,80 \cdot 10^{-10}$) добијамо $E = 4,80 \cdot 10^4$ апсолутних електростатичких јединица или $E = 4,80 \cdot 10^4 \cdot 300 = 14,4 \cdot 10^6$ волти. Мада се при строгом израчунавању поља у близини јона овај не сме сматрати тачком, ипак изнети резултат даје приближно правилну претставу о реду ових величина: под обичним условима међусобног дејства јона напони њихових електричних поља износе десетине е милиона волти на сантиметар. Та поља су несравњиво јача од оних која се могу добити вештачким путем.

5) Из низа једновалентних аниона изложеног у главном тексту, код OH⁻ и CN⁻ опажа се велика сличност у том погледу што оба (супротно великој величини осталих јона) имају сталан дипол. Ова чињеница допушта да се очекује да ће међу њима постојати сличност и у хемиском погледу. Доиста, HCN слично води врло је мало дисосована, цијанидн већине метала по својој растворљивости врло су слични одговарајућем хидроксидима, ит.д.

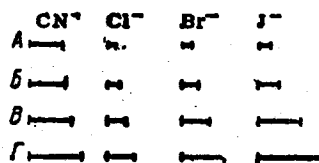
Али се јон CN⁻ разликује од хидроксилног по својој знатно већој склоности ка деформацији (блиској склоности ка деформацији Cl⁻). Раније (III § 6) је већ показано да с појачањем спољњег поља величина сталног дипола молекула, све више ступа у задњи план у поређењу с његовом склоношћу за деформацију. То исто бива и у случају јона. Ако се ово примени на CN⁻ и на јоне тежих халогена, који се још лакше деформишу онда се ово што је речено може прегледно илустровати схемом сл. 357. При релативно slabим спољним пољима (A) целокупна поларизација CN⁻, захваљујући његовим сталном диполу, знатно је већа но код халогенских јона. Уколико се поља (B, Г) појачају јони тежких халогена достижу па чак и прстижу CN по својој целокупној поларизацији.

На тај начин, под дејством довољно јаког спољњег поља CN⁻ мора већ приметно да се разликује од OH⁻ који се знатно теже деформише и добија већу сличност са јонима тежких халогена. То се доиста и види на одговарајућим једињењима катјона који јако поларишу. На пример, Hg(CN)₂ и AgCN по својим особинама стоје већ много ближе одговарајућим халогенидима но хидроксидима.

6) Кулонским и обичним поларизационим дејством јона увек треба додати и дисперсионе силе (III § 6) које се међу њима стварају. Овде је битна чињеница да узајамно привлачење, проузроковано овим силама, дејствује и између истоимено наелектрисаних јона, унеколико слабећи самим тим њихово кулонско одбијање. Пошто дисперсионни ефекат под једнаким осталим условима расте пропорционално производу коефицијента поларизације (α) обеју честица, његова улога мора бити нарочито велика управо у случају једињења 18-електронских катјона.

7) Поларизациони ефекат мора, очигледно, да се јавља не само код водоничних једињења. Доиста за индивидуалне молекуле алкалних халогенида (у парном стању) добијени су следећи експерименталних подаци:

Молекул	KCl	KBr	KJ	CsF	CsJ
Растојање језгара(Å)	2,79	2,94	3,23	2,34	3,41
Дужина дипола (Å)	1,67	1,89	1,91	1,64	2,13

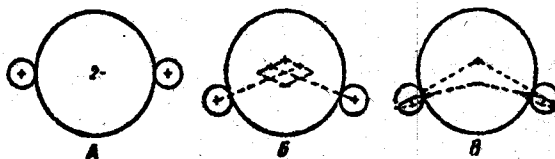


Сл. 357. Схема утицаја јачине поља на целокупну поларизацију јона

У молекулу АВ који се састоји из недеформљивих јона дужина дипола мора бити једнака растојању језгара. Као што се види из наведених бројева она је уствари знатно мања. Али утицај поларизације овде је далеко мањи, него у случају водоничних једињења.

8) Ако се на молекуле најпростијег типа АВ јако поларизационо дејство H^+ испољава само у смањивању њихове поларности, код сложенијег типа једињења оно може више или мање утицати и на облик честице (тачније — до узајамног распореда атомских језгара). Узмимо као пример молекула воде.

Изгледало би да би при најприроднијем распореду јона H^+ на што је могуће већем растојању једног од другог, тј. у правцу пречника јона O^{2-} (А, сл. 358), индуковани диполи требало да потпуно компензују један другог. Такав линеарски распоред сва три језгара одговара ипак непостојаној равнотежи. Доиста већ при најмањем померању јона H^+ од овог положаја индуковани диполи узајамно се сабирају и дају неки резултантни дипол (Б, сл. 358). Супротно дејство овог на оба јона H^+ (привлачење негативним крајем,



Сл. 358. Схема поларизационих дејстава у молекули воде

а одбијање позитивним) даје као резултат с вилу управљену на страну њиховог зближавања (В, сл. 358). Очигледно је ипак да ће се ово зближење продужити само дотле, док се не уравнотежи узајамним одбијањем оба јона H^+ . Као резултат се успоставља некакав троугаони распоред језгара сва три јона који већ одговара постојаној равнотежи.

Мада је просторна структура молекула условљена углавном неполаризационим ефектима, ипак они у низу случајева играју улогу корекционог фактора. Због тога горе наведено посматрање до извесне мере задржава своју вредност.

9) Појачање постојаности спољнег електронског омотача аниона услед продирања јона H^+ може се непосредно израчунати мерењем рада потребног за откидање електрона. Као што показују бројеви у овде изнетој табlici, јонизациони потенцијал молекула халогеноводоника несразмерно су већи него јона X^- и превазилазе чак потенцијале неутралних атома одговарајућих халогена. У случајевим-

Јонизациони потенцијали (у волтима)

Честице	Cl	Br	J
Јони X^-	3,8	3,6	3,2
Молекули HX ..	13,8	13,2	12,8
Атоми X	13,0	11,8	10,4

H_2O и H_2S јонизациони потенцијали (12,6 оди. 10,4 волта) приближно су једнаки потенцијалима неутралних атома O и S (13,6 оди. 10,3 волта) док јонизациони потенцијал NH_3 (10,8 волта) је мањи него потенцијал слободног атома азота (14,5 волта).

10) Допунске силе привлачења, које постају услед узајамне поларизације јона, морају се испољити у енергији кристалне решетке, проузрокујући њено повећање у поређењу с оном величином коју би решетка имала без деформације (XII § 2 доп. 43). Ово се може посредно проверити ако се сравне аналогне соли два катјона једнака по набоју и блиска по радиусу од којих један има јаке поларизационо дејство од другог. Бројне вредности енергије кристалних решетки (ккал/гр-екв), за два одговарајућа пара дате су у табlici:

Тип ЕХ	Cu^+ (0,96 Å)	Δ	Na^+ (0,98 Å)	H^+	Tl^+ (1,49 Å)	Δ	Rb^+ (1,49 Å)
Cl^-	222	39	183	323 (5,0)	170	10	160
Br^-	216	45	171	315 (5,5)	166	15	150
J^-	213	51	162	307 (6,2)	161	17	144

Као што се види из овог упоредног прегледа, енергија решетке соли јаке поларизујућих катјона са 18 и (18 + 2) електронским омотачима већа је при чему разлика расте

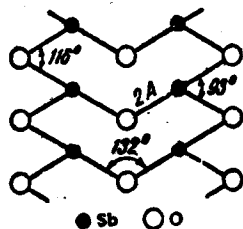
уколико се склоност анјона ка деформисању повећава. Захваљујући продирању H^+ јона у анјон, разлагање халогенводоника на слободне гасовите јоне захтева утрошак много већег рада но што је то случај код соли типа $EХ$ при чему у низу $Cl-Br-I$ ово разлагање бива све лакше. Бројеви дати у заградама одговарају распадању чврстих халогенводоника на слободне гасовите молекуле.

11) Аналогно у главном тексту изложеном испољава се узајамно поларизационо дејство јона и на решетке тернериких једињења. Појачање дејства утиче овде повољно да структуре прелазе овим редом: тип $CaF_2 \rightarrow$ тип $TiO_2 \rightarrow$ слојевите решетке \rightarrow молекулске решетке. Као крајња структура, карактеристична за најјача узајамна поларизационо дејства јона, јавља се опет молекулска решетка.

Али као прелазни тип овде се често јавља слојевита решетка, као леп пример за исту може да послужи кристална структура CdI_2 . Као што се из сл. 359 види, растојање између сваког Cd^{2+} и три јона I^- сасвим је другачије но између друга три ($d = 3,00$ односно $5,68 \text{ \AA}$). Због тога, решетка добија слојевиту структуру и окарактерисана је присуством равни целљивости. Структура јодида кадмијума занимљива је још и по томе што по овом типу кристалишу хидроксиди низа двовалентних метала — Mg, Ca, Zn, Cd и др. Ово је условљено перманентним диполом у јону OH^- што води јаким повећању његовог поларизационог дејства на катјоне. Слојевите решетке се често јављају и код једињења сложенијег састава (сл. 360).

12) Осим димензија јона и опште интензивности поларизационог дејства између њих од великог је значаја за избор типа кристалне структуре по Голдшмиту „степен симетричности“ овог узајамног дејства. Уколико су оба јона ближа један другом по својим поларизационим особинама уколико је вероватније да ће постати структура с великим координационим бројевима. Обратно општра разлика у поларизационим особинама оба јона, повољно утиче на стварање структуре с ниским координационим бројевима.

Овом правилношћу објашњава се например, кристализација $TiCl_3, TiBr_3$ и TiI_3 по типу $CaCl_2$ (к.бр.8), док аналогне соли рубидијума кристалишу по типу $NaCl$ (к.бр. 6). Диста јон Ti^{3+} ($1,49 \text{ \AA}$, $18 + 2$ -електронски) по својој склоности ка деформисању стоји много ближе халогенским анјонима но јон Rb^+ ($1,49 \text{ \AA}$, 8-електронски). Са друге стране кристализација, например, $LiBr$ ($R_K/R_A = 0,40$) и LiI ($R_K/R_A = 0,35$) не по типу ZnS (к.бр. 4) већ по типу $NaCl$ стоји у потпуној противречности са поменутом правилношћу.



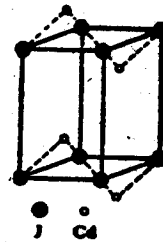
Сл. 360. Схема реда атома у кристалу Sb_2O_3 (ромбични облик)

13) Повећање спољашњег притиска на кристал смањује његову запремину приближујући јоне један другом и самим тим ограничавајући могућност њиховог једностраног повећања (сл. 352). Стога се може очекивати да ће оно повољно да утиче на прелаз структуре по реду, који је у вези са повећањем координационих бројева и образовању гушћих паковања (XII, §2, доп. 20). Диста оглед показује да под притисцима од 5000 одн. 4600 одн. 4050 *atm* $RbCl, RbBr$ и RbI који кристалишу по типу $NaCl$ прелазе у структуру $CaCl_2$.

Као што се види на сл. 361, сабијање халогенида рубидијума знатно је веће него код аналогних соли талијума, не узимајући у обзир једнакост ефективних радиуса оба катјона (в. XII, § 2 доп. 42). Ово је условљено знатно већим поларизационим дејством јона у солима Tl , због чега су њихове кристалне решетке више сабијене и стога су мање подложне дејству спољнег притиска.

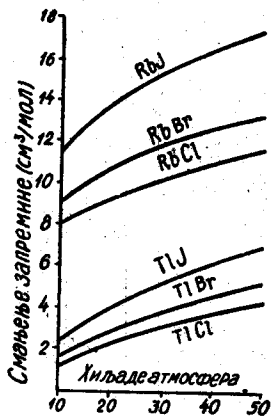
14) Из изложеног у главном тексту следује, да LiF може да служи као „слабљени модел“ MgO . Слични ослабљени модели су BeF_2 (т.т. 543°) у поређењу са SiO_2 (т.т. 1713°), CaF_2 (т.т. 1400°) у поређењу са CeO_2 (т.т. $> 2600^\circ$), Li_2BeF_4 (т.т. 458°) у односу на Mg_2SiO_4 (т.т. 1890°) и т.д.

15) Утицај промене поларизационе активности катјона на температуру топљења услед промене његовог радиуса може се лепо пратити на халогенидима алкалних метала. У сагласности са изложеним раније, температуре топљења соли ма ког датог анјона при отсуству једностране деформације у кристалу морају правилно да расту. Али у том истом реду брзо се појачава поларизационо дејство катјона с чим у вези мора настати снижавање температуре топљења. Као резултат утицаја оба фактора добија се стварна зависност, показана на сл. 362. На тешко деформљиви јон F^- јони $Na^+ - Cs^+$ не показују скоро никакав једнострани поларизујући утицај избог тога промена температуре топљења у низу $NaF - CsF$ иде приближно онако како би требало да иде, ако



Сл. 359. Елементарна ћелија решетке CdI_2

се у обзир узму само промене радијуса катјона. Напротив, јон Li^+ већ приметно деформише F^- , захваљујући чему температура топљења LiF лежи знатно ниже него што одговара радијусу Li^+ . На лакше деформиљиве јоне Cl^- и Br^- поред Li^+ приметно утиче и Na^+ . У случају још деформиљивијег J^- овај утицај Na^+ већ је толико велики да температура топљења NaJ лежи ниже него KJ . На тај начин појачање једностранних деформација у кристалу могло би при замени J^- још деформиљивијим анјонима довести на крају крајева до потпуног обртања поретка температуре топљења у поређењу са оним који је доби-

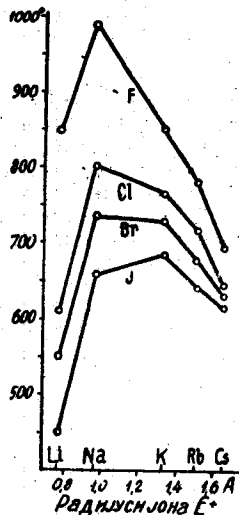


Сл. 361. Сабјање халогенида Rb и Tl.

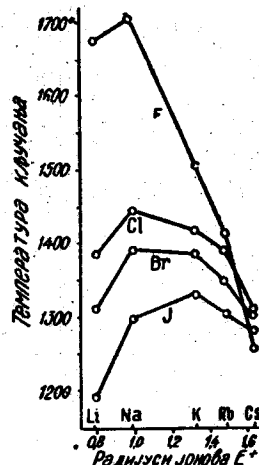
јен када се у обзир узму само промене радијуса. Овај случај имамо код перената алкалних метала: LiReO_4 (т.т. 426°), NaReO_4 (т.т. 414°), KReO_4 (т.т. 550°), RbReO_4 (т.т. 598°), CsReO_4 (616°).

16) Ако температура топљења квалитативно карактерише лакоћу с којом материја прелази из чврстог стања у течно, температура кључања на сличан начин карактерише лакоћу с којом материја прелази из течног у гасовито стање, тј. њену испарљивост. Пошто се при испаравању издвајају углавном појединачни молекули, то загревање растопљене соли проузрокује очигледно даље приближавање њене унутрашње структуре молекулском типу. Парови који су се услед узјамне деформације јона створили једностранним збијањем (у најпростијем случају бинарних једињења) испаравају затим у виду појединих молекула. Али приликом испаравања сваки такав пар мора савладати привлачење суседних парова који на њ дејствују у течности, а оно је утолико јаче уколико је већи набој јона и мањи њихови радијуси. Према томе, код једнаких типова једињења испарљивост расте утолико се смањује набој јона. Тако, температура кључања MgO лежи на 3600° , а LiF — на 1676° .

Утицај промене радијуса и деформационог узјамног дејства јона може се лепо пратити на примеру алкалних халогенида. Као што се из сл. 363 види, општи карактер дејства оба фактора врло је сличан ономе који смо видели



Сл. 362. Температуре топљења алкалних халогенида



Сл. 363. Температуре кључања алкалних халогенида

код температуре топљења. Занимљива је минимална величина вредности код CsF проузрокована, изгледа, деформацијом Cs^+ од стране јона F^- . У случају још лакше деформиљивог јона Tl^+ , низ тачака кључања већ је потпуно обрнут у поређењу са нормалним (као на пример код Rb^+):

RbF 1410°	RbCl 1363°	RbBr 1350°	RbJ 1305°	TlF 655°	TlCl 806°	TlBr 815°	TlI 824°
--------------	---------------	---------------	--------------	-------------	--------------	--------------	-------------

17) Појачање једностране деформације јона у вези са испаравањем соли јасно је изражено у скраћивању растојања језгра у поређењу са карактеристичним растојањима у кристалу. Као леп пример може да послужи упоредни преглед код халогенида Rb⁺ и Tl⁺.

Соли Rb ⁺	Растојање језгара у парном стању Å	Δ Å	Збир јонских радиуса Å	Δ Å	Растојање језгара у парном стању Å	Соли Tl ⁺
RbCl	2,99	0,31	3,300	0,75	2,55	TlCl
RbBr	3,06	0,39	3,45	0,77	2,68	TlBr
RbJ	3,26	0,43	3,69	0,82	2,87	TlI

Као што се види из наведених података смањење растојања језгара је толико веће уколико је већа деформљивост јона.

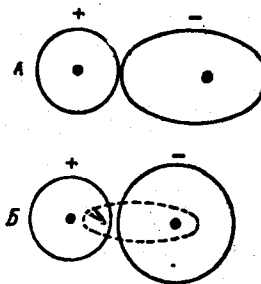
18) То што термичка дисоцијација настаје код неких материја још пре него што се достигне њихова температура кључања, или чак и топљења, указује, изгледа, на нарочити карактер узајамног дејства између јона у таквим случајевима. Док се обично деформација јона своди на просто померање већег или мањег броја електронских путања његовог спољњег слоја без промене за те путање карактеристичних квантних бројева (непрекидна деформација), докле је овде у питању извлачење појединих путања из спољњег електронског омотача анијона, праћено коренилом променом његове квантне карактеристике (прекидна деформација). Оба случаја схематски су претстављена на сл. 364. При једностраној непрекидној деформацији анијона (А) целокупни ефект може се грубо претставити померањем целог његовог спољњег електронског омотача катјону, а у случају прекидне (Б) — само појединих путања, но зато је померање знатно јаче.

Само по себи, величина дипола који се ствара у јону при деформацији може бити мања или већа, било у једном било у другом случају. Према томе, питање о непрекидном или прекидном карактеру деформације није ни важно приликом разматрања оних особина материје које стоје у вези с величином целокупне поларизације јона. Напротив, за све оне особине које су у вези с квантним скоковима електрона (као на пример, термичка дисоцијација халогенида) он добија врло битан значај.

Док узајамно одбијање електронских омотача ограничава приближавање једног јона другом до извесног растојања докле код појединих електронских путања деформљивог јона спољни електронски омотач поларишућег јона не претставља никако несавладљиву препреку. Али, кад једном продре у овај омотач, електрон не потпада више под дејство спољњег, сувишног набоја јона, већ знатно већег ефективног набоја његова језгра. Ако је то дејство доста велико, онда мора настати дефинитивно откидање електрона од анијона и његов прелаз у катјон.

Непрекидан или прекидан карактер деформације зависи како од особина самих јона, који узајамно дејствују један на други, тако и од спољних услова. Тако је потпуно могућ случај да, када се достигне одређен степен непрекидне деформације, ова скоком пређе у прекидну, при чему овај прелаз настаје онда када се целокупна једнострана поларизација јона показује још недовољном за то да створи могућност топљења (или кључања) материје. У том случају настаје термичка дисоцијација још пре него што се достигне тачка топљења (или кључања).

19) Стварни узрок повећања контраполаризације при загревању није промена поља силе метала и неметала анијона већ неприметно ишчезавање разлике у њиховом поларизационом дејству на кисеоник услед повећања осцилаторног кретања јона. Као резултат тога положај јона O²⁻ између метала и неметала анијона постаје с порастом температуре све равномернији и равномернији, што на крају крајева доводи до распадања соли на оксид метала



Сл. 364. Схема непрекидне и прекидне деформације.

и оксид неметала. Равномерност распореда јона O^{2-} , довољна да наступи овакво распадање, биће постигнута на утолико нижој температури уколико се метал мање разликује по својим поларизационим особинама од неметала анјона, тј. уколико јачим поларизационим дејством влада овај метал.

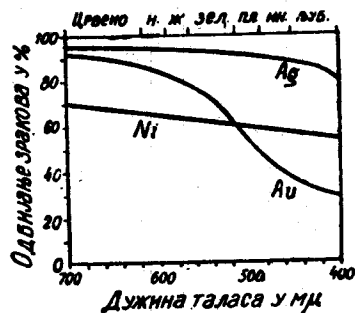
20) Иако се ово што је до сада речено односи непосредно само на соли простијег типа АВ (тј. например, на нитрате једновалентних метала, сулфате двовалентних ит.д.) ипак општи карактер правилности остаје исти и при прелазу на типове AB_2 , AB_3 ит.д. Као леп пример комбинованог случаја може да послужи промена термичке постојаности карбоната алкалних метала (в. сл. 333), при чему отступање соли Rb^+ и Cs^+ од нормалног тока стоји највероватније у вези са сопственом деформацијом тих катјона, захваљујући чему се и повећава њихово поларизационо дејство. Ради упоређења занимљиво је приметити да изнад Ag_2CO_3 притисак CO_2 достиже једну атмосферу већ на 220° . Блиско овом случају карбоната аномална промена термичке постојаности ($Li < Na > K > Rb > Cs$) утврђена је и за волфрамате и молибдате алкалних метала.

21) Јака контраполаризација катјод толико снижава термичку постојаност једињења да оно већ под обичним условима не може ни да постоји. Као леп пример материја ове врсте могу да послуже до данас још недобивени неутрални карбонати бакра и живе ($CuCO_3$ и $HgCO_3$).

22) Очигледно је да чак и при потпуном отсуству контраполаризације загревање соли какве кисеоничне киселине мора на крају крајева довести до термичког распадања анјона услед појачања једностраних деформација у њему самом. Главни узрок таквом распаду је, према томе, сопствена термичка непостојаност анјона. Овоме блиске случајеве имамо, изгледа, код соли релативно слабо поларизирућих алкалних (и алкалоземних) метала и анјона као што су NO_3^- и ClO_4^- , где термичко распадање бива са отцепљењем кисеоника од анјона.

23) У блиској вези са овим што је сада речено стоји и питање о хемизму дејства таквих катализатора као што су соли Ag^+ и сл., који се често примењују при практичном спровођењу оксидационих процеса. С гледишта изложеног у главном тексту овај хемизам се мора свести на јаку контраполаризацију анјона оксидационог средства. Да је таква контраполаризација некада врло знатна (већа него у случају H^+ непосредно изилази из ових величина константи киселе дисоцијације: $NOH - 2 \cdot 10^{-16}$ одн. $AgOH - 8 \cdot 10^{-12}$; $NSH - 9 \cdot 10^{-8}$, $AgSH - 5 \cdot 10^{-6}$). Врло је вероватно да слична контраполаризација на површини катализатора игра важну улогу у многим случајевима хетерогене катализе.

24) Смањивање постојаности анјона, неопходно за испољавање оксидационих особина, може се такође постићи помоћу загревања. Зато неутралне соли многих кисеоничних киселина (KNO_3 , $KClO_3$ и сл.), иако у растворима нису типична оксидациона средства, постају таквима на довољно високим температурама (у испољеном стању).



Сл. 365. Одбијање светлости од метала

метала, при чему правилно одбијена светлост даје самим тим „метални сјај“ (који се опажа само на довољно глатким површинама). На пример, сребро (слика 365) је много сјајније, од никла, мада је општи карактер отсјаја код оба ова метала приближно једнак, и оба она имају, када су у праху, исту сиву боју.

Поред посматраних, потпуно су могући и случајеви у којима тела апсорбују поједине зраке и еједнако. Као резултат такве селективне апсорпције зракова неких делова спектра је њихово отстрањивање из светлости, која пада на тело. Заостали (било да су про-

25) Као што је познато, „бела“ светлост (на пример сунца) састоји се из мешане зрак свих разних боја, што се може непосредно доказати њеним разлагањем на боје — помоћу стаклене призме. Ако какво тело пропушта зраке видљивог дела спектра (тј. зраке са таласним дужинама од 400—700 μ), зовемо га провидним, ако их, напротив, не пропушта — непровидним. Провидно тело које лако пропушта све зраке видљивог спектра (на пример обично стакло) изгледа нам безбојно, непровидно тело, које их лако одбија (на пример обична хартија) — бело. За непровидна бела тела често се такође примењује израз „безбојна“.

Ако тело потпуно задржава (апсорбује) све зраке видљивог спектра који на њ паду, онда нам оно изгледа црно. Ако таква апсорпција није потпуна, али остварена у приближно једнаком степену за поједине зраке видљивог спектра, тело нам изгледа обојено једном или другом нијансом сиве боје. Ово је карактеристично за већину

или кроз тело или се од њега одбили) зраци, комбинујући се један с другим, дају у оваквим случајевима телу неку боју. Код метала ово је карактеристично за злато. Као други примери могу нам послужити криве обојености за CdS и HgS (природни цинабарит) изнесене на сл. 366. Као што се из слике види, оба једињења јако апсорбују зраке љубичастог дела спектра, а много слабије — црвеног. Као резултат комбинације одбијених зракова, општа боја CdS је жута, а HgS — наранџастоцрвена.

Резултајућа боја обојене материје не зависи само од њених сопствених оптичких особина већ и од особине човечијег ока (сл. 330). Тако, на пример, злато нам изгледа жуто, док би оно судећи по његовим сопственим оптичким особинама (сл. 365) требало да буде више наранџасто црвено. Осим, тога, боја обојених чврстих материја каткада се битно мења приликом ситњења. На пример, релативно крупнозрнасти оксид живе има црвену боју, а у прах стучани — жуту. Тиме се објашњава често неподударање боје једне исте материје, када се налази у стању крупних кристала или је стучана у прах.

Као што изилази из горе изложеног, за бојене материје карактеристична је јака апсорпција зракова једног или другог дела видљивог спектра. Али према томе и црна тела треба сматрати обојеним. Све материје на тај начин могу грубо бити подељене на две категорије: *безбојне* и *обојене*. За прве је карактеристично одсуство иоле значајније апсорпције зракова у области видљивог спектра, за друге — управо апсорпција.

26) Са гледишта теорије структуре атома (IV § 2) апсорпција светлости непосредно је везана са скоковима једног дела електрона материје, која апсорбује зраке, с једне путање на другу. Неопходну енергију за остварење таквих скокова дају баш апсорбовани зраци. Но енергија зракова утолико је већа уколико је мања њихова таласна дужина. Према томе, на пример, енергија ултраљубичастих зракова, већа је од зракова видљивог дела спектра.

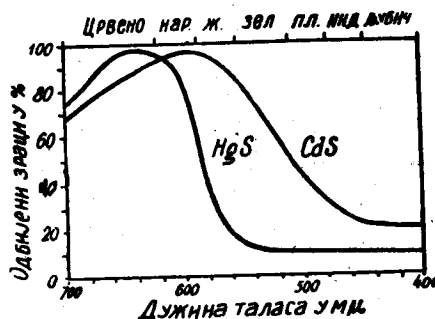
Очигледно је да ће се скок електрона остварити утолико лакше уколико је мање постојана путања на којој се он првобитно налазио у честици материје која је апсорбовала светлост. Ако он има само постојаних путања, овај се скок може десити једино на рачун зракова са знатним енергијом, на пример, — на рачун ултраљубичастих зракова који би у даном случају једини и били апсорбовани. Пошто су чак и најудаљеније путање електрона у огромној већини хемиских једињења постојане, то област апсорпције за та једињења лежи у ултраљубичастом делу спектра (на пример, за J' у интервалу 170—250 m μ) и она нам изгледају безбојна.

Померање на страну апсорпције видљивог дела спектра, што је и узрок појави боје мора, према томе, настати онда када се постојаност појединих електронских путања једињења покаже из једног или другог узрока доста ослабљеном. Тако, на пример, може се очекивати да релативно слаба веза спољних валентних електрона постоји код најтипичнијих метала (Na, K, и т.д.) Доста њихове паре су интензивно обојене. Исто тако се повећање интензивности боје слободних халогена у низу F₂—J₂ може објаснити смањивањем у том низу постојаности путање електрона, која остварују везу између оба атома, захваљујући њиховом растојању од језгра.

27) Између фактора који повољно утичу на појаву боје велики значај има, изгледа, и *не довршеност* неког електронског слоја у атому. Тако, зелена боја једињења Pr⁺⁺ (као и карактеристичне боје једињења неких других лантанида) највероватније да непосредно стоји у вези са недовршеношћу његовог претпериферног електронског слоја (20 електрона). Оваква недовршеност (у даном случају сад већ периферног слоја) мора играти битну улогу и при појези боје таквих једињења као што су деривати Cr⁺⁺, Mn⁺⁺ и т.д.

У непосредној вези с њом стоји вероватно и често опажена интензивна боја једињења и ж и х валентности неког елемента док су аналогна једињења више валентности безбојна. Као пример можемо навести ове низове:

TiCl ₄ безбојан	TiCl ₃ љубичаст	TiCl ₂ црн	ZrCl ₄ безбојан	ZrCl ₃ мрк	ZrCl ₂ црн
VF ₅ безбојан	VF ₄ мрк	VF ₃ тамнозелен	InBr ₃ безбојан	InBr ₂ жут	InBr црвен



Сл. 366. Криве обојености

Апсорпција зракова видљивог спектра мора бити у овим случајевима везана с релативном непостојаошћу путања неискоришћених валентних електрона одговарајућих катјона.

Обратну ситуацију — обојеност једињења више валентности (са завршеним електронским слојем код катјона) а безбојност аналогних једињења ниже — имамо онда када се једињење више валентности показује мало постојаним. На пример, $PbCl_2$ безбојан, а $PbCl_4$ жуто обојен. Вероватни узрок појаве боје је у овом случају то што олово одбија поједине електронске путање Cl^- , и то толико јако да се $PbCl_4$ лако разлаже, издвајајући Cl_2 већ под обичним условима.

Веома често стварање (или појачање) боје опажа се у оним случајевима када посматрани систем садржи неки елемент у његовим различитим валентним стањима. На пример, ако се помешају раствори $CuCl$ (безбојни) и $CuCl_2$ (зелени) у совој киселини онда се добија течност која је интензивно обојена тамномрком или црно.

Од нарочитог је значаја да ли је целокупан број спољних електрона у молекулу нераван. Доиста, једињења тога типа с врло малобројним изузецима (на пример, NO —11 електрона) су обојена. Тако је ClO_2 (19 електрона) — зеленкасто жуто, NO_2 (17 електрона) — мрк итд. Ако се одстрани ова непарност, онда обично ишчезава и боја. На пример, димеризацијом NO_2 постаје безбојан N_2O_4 .

28) Да бисмо објаснили карактер утицаја деформације електронских омотача на боју, размотрајмо вероватне узроке појаве боје код анхидрованих халогенида једновалентног и двовалентног бакра.

CuF црвен	$CuCl$ безбојан	$CuBr$ безбојан	CuJ безбојан
CuF_2 безбојан	$CuCl_2$ жутомрк	$CuBr_2$ мркоцрн	CuJ_2 не постоји

Као што показује само постојање соли двовалентног бакра, један од електрона спољног 18-електронског омотача јона Cu^{2+} може функционисати као валентни електрон. Према томе овај омотач има се сматрати као да није нарочито постојан. Очигледно је да померање појединих његових путања од стране анјона мора бити утолико веће уколико је јаче његово поларизационо дејство. Према томе F^- ће их померати од нормалног положаја (и самим тим смањивати њихову постојаност) више но јони других халогена. У вези с тим стоји, изгледа, и боја CuF , док су остали халогениди једновалентног бакра безбојни.

Код соли двовалентног бакра имамо обрнуту ситуацију. Овде јон Cu^{2+} привлачи себи поједине електронске путање анјона, и то утолико јаче уколико је деформациона склоност ових већа. Зато док је CuF_2 безбојан, оба идућа халогенида су већ обојена. У случају CuJ_2 смањивање постојаности путање једног од електрона иде толико далеко да овај потпуно прелази поново на Cu^{2+} , захваљујући чему купрјодид не може ни да постоји под обичним условима.

29) Утицај промене радијуса у низу аналогних катјона испољава се различито у зависности од њихове структуре. Обично се опажа да код 8-електронских јона појава обојених једињења иде упоредо с прелазом одоздо нагоре у подгрупи, док код 18-електронских јона — одзого надоле. Као пример може нам послужити овде изнет упоредни преглед за елементе подгрупе титана (8-електронски омотач) и галијума (18-електронски омотач):

$TiCl_4$ безбојан	$TiBr_4$ жуто	TiJ_4 црвен	$InCl_3$ безбојан	$InBr_3$ безбојан	InJ_3 жуто
$ZrCl_4$ безбојан	$ZrBr_4$ безбојан	ZrJ_4 мрк	$TlCl_3$ безбојан	$TlBr_3$ жуто	TlJ_3 црно

Оваква правилност потпуно се слаже с претставама које смо раније изнели, о различном карактеру промене поларизационог дејства у зависности од радијуса 8- и 18-електронских јона.

30) Мада деформација анјона од стране катјона има, изгледа, много важнији значај за боју него обратни процес, ипак смо већ на примеру CuF видели да и деформација катјона од стране анјона може бити узрок појави боје. Независно од тога који од ова два игра главну улогу, „бојени“ у каквом датом систему мора бити онај електрон (или група електрона) чија је путања најнепостојанија. Ако постоји јако поларизационо дејство катјона, окарактерисано недовршеним спољним омотачем, на супротно наелектрисан јон или неутрални молекул, онда „бојени“ лако може бити и један од његових сопствених електрона. Управо таква је порекла вероватно и боја јона Cu^{2+} у воденим и амонијачним растворима.

31) Пошто је апсорпција светлости везана с прекидном променом карактера појединих путања спољњег електронског омотача, она се мора вршити заједно са општим прелазом деформације јона од непрекидног ка прекидном типу. Али је у случају јаке поларизације такав прелаз могућ и без учешћа светлости, при чему деформација осталог дела спољњег електронског омотача може ослабити (в. сл. 364). Ако се притом прекидно деформисане путање нађу у пољу привлачења α б а језгра, онда, захваљујући стабилизационом дејству ових, ни саме путање неће реаговати на зраке видљивог дела спектра.

На тај начин при накнадном појачању поларизације одмах после појаве обојених једињења може у идућој етапи поново наступити њихово обезбојавање. То је, изгледа, и узрок отсуности боје, на пример, код SiBr_4 и SiI_4 док су TiBr_4 и TiI_4 обојени. Али још веће појачање поларизационог дејства катјона може поново изазвати непрекидну деформацију, довољно знатну да се појави боја. Тако, мада је CBr_4 још безбојан, CJ_4 је већ обојен тамноцрвено (и релативно мало постојан).

32) Та чињеница да су за појаву боје од претежног значаја једностране деформације лепо се може видети на примеру перкиселина титана. Ако се на Ti(OH)_4 дејствује водоникпероксидом онда се могу добити производи у којима су хидроксидне групе постепено замењене пероксидним групама OON све до Ti(OON)_4 . Притом се показало да замена једног дела хидроксилних група у Ti(OH)_4 чини да се појави наранџаста боја, док потпуна замена свих хидроксилних група са OON групама поново изазива губитак боје.

33) У неким случајевима боја се јавља само на температурама које леже изнад тачке топљења. На пример, KNCS који се топи на 170° постаје на 430° плава, а при хлађењу се поново обезбоји.

34) Упоредо с појавом боје код безбојних једињења врло се често опажа и промена боје при загревању већ обојених једињења. У оним случајевима када ове промене у боји стоје у вези с појавом нових полиморфних модификација, оне се дешавају на тачно одређеним температурама (тачке прелаза). Као пример могу да послуже ова једињења:

Једињење	SbJ_3	InCl	HgJ_2	TlJ	NbCl_5
Боја при обичним условима ..	црвен	жут	црвен	жут	бео
Тачка прелаза ($^\circ\text{C}$)	114	120	127	168	183
Боја при загревању	жутозелен	црвен	жут	црвен	жут

Каткада материја за време загревања постепено мења своје обојење преко низа боја и нијанса. На пример, SmJ_3 између обичне температуре и 700° показује ове прелазе боја: жут — наранџаст — црвен — мрк и црн.

35) Промену боје неких материја с променом температуре можемо искористити за израду боја осетљивих на топлоту. Најпознатија од ових је комплексна со $\text{Ag}_2[\text{HgJ}_4]$, која се таложи при реакцији раствора AgNO_3 и $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$. Јасно жута боја $\text{Ag}_2[\text{HgJ}_4]$ већ на око 40° почиње да се мења у наранџастоцрвену, при чему се прелаз у облик који је постојан на високим температурама потпуно завршава на 51° . При хлађењу испод 40° поново се јавља јасно жута боја:

36) Каткад се промена боје може десити и без дисоцијације растворене материје на јоне. На пример, при растварању отворено црвеног HgJ_2 у стру добија се безбојан раствор који према испитивању (методом повишавања тачке кључања) садржи HgJ_2 у облику недисосованих молекула. Узрок ишчезавања боје у овом случају вероватно је смањивање једностраности деформације услед стварања солватних комплекса типа $[\text{HgJ}_2(\text{етар})_x]$. Захваљујући распоређивању поља сила поларишућег јона на већи број честица, деформација сваке од њих мора ослабити услед чега боја ишчезава. У прилог оправданости ове претставе говори и безбојност јона $[\text{HgJ}_4]^{2-}$.

37) Утицај структуре спољњег електронског омотача катјона на хидролизу соли јасно се види при упоређивању константи дисоцијације по схеми $[\text{E(OH)}_6]^{3+} \rightleftharpoons [\text{E(OH)}_5\text{OH}]^{2+} + \text{H}^+$ за неке тривалентне елементе; $\text{Al} - 1 \cdot 10^{-5}$, $\text{Cr} - 1 \cdot 10^{-4}$, $\text{Fe} - 6 \cdot 10^{-3}$. Као што се из ових података види, поларизационо дејство јона Cr^{3+} ($0,64 \text{ \AA}$) и Fe^{3+} ($0,67 \text{ \AA}$) који имају недовршене омотаче испољава се јаче него код јона Al^{3+} ($0,57 \text{ \AA}$), без обзира на његов мањи радиус.

38) Проучавање производа хидролизе каткада омогућује да се експериментално одреди карактер поларизације појединих атома у молекулу. На пример, реакције NF_3 и NCl_3 са водом теку по схемама: $2\text{NF}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{N}_2\text{O}_3 + 6\text{HF}$ и $\text{NCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + 3\text{HOCl}$. Отуда изилази да је у молекулу NF_3 азот поларизован позитивно, халоген — негативно, а у молекулу NCl_3 баш обрнуто. На сличан начин N_2S_5 даје при хидролизацији NH_3 и кисеоничну киселину сумпора, а P_2S_5 обрнуто H_2S и кисеоничну киселину фосфора. Према томе, сумпор у односу на азот поларизован је позитивно, а у односу на фосфор — негативно. Имајући у виду такође да деривати халогена при хидролизацији увек дају халоген-

новодоничну киселину и киселина једињења сумпора, могуће је распоредити све овде поменуте елементе у следећи ред: P, S, Br, Cl, N, F. При сједињавању елемента овога реда једног с другим негативно се поларише онај, који се у њему налази удесно (види III § 4 деп. 4.).

39) Колико је значајна улога структуре спољних електронских омотача види се из овог упоређења. На пример, хидроксид Sc^{3+} (0,83 Å, 8-електронски) има само базне особине, док је $\text{Zn}(\text{OH})_2$ амфотеран. Промена структуре спољнег електронског омотача од 8 на 18 електрона и адјачава овде, према томе, повећање набоја за јединицу. С друге стране, на пример, хидроксид Al^{3+} (0,57 Å, 8-електронски) близак је по особинама хидроксиду In^{3+} (0,74 Å, 18-електронски). При не сувише великој разлици радиуса ово и адјачавање бива с променом структуре спољнег омотача. Тако $\text{Mg}(\text{OH})_2$ има само базни карактер, а $\text{Zn}(\text{OH})_2$ амфотеран, киселе особине хидроксида Ga^{3+} (0,62 Å, 18-електронски) изражене су јаче него код $\text{Al}(\text{OH})_3$ итд.

40) Дејство између у води нерастворљивих оксида и киселина и анализа може се претставити овако:



Из ових схема види се да је карактер процеса у ова два случаја врло различит.

Први од њих састоји се у суштини у постепеном продирању H^+ у јон O^{2-} , услед чега молекула оксида прелази у хидратисан јон E^+ , и тако се самим тим и раствара. Али овакво продирање мора бити утолико теже уколико је јаче поларизован јон O^{2-} у оксиду (в. сл. 350, Б). Према томе, може се очекивати да ће с појачањем поларизујућег дејства катјона његови оксиди бити теже све растворљиви у киселинама. Доста оксиди као што су Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SnO_2 и сл. у киселинама се скоро не растварају.

Растварање у алкалијама напротив, дешава се тако да се OH^- везује с јоном E^{2+} при чему се накнадно издваја H^+ . Уколико је јаче поларизационо дејство E^{2+} и већа концентрација OH^- утолико ће очигледно ово растварање морати да иде лакше. Нарочито повољни услови стварају се при топлоте у са алкалијама, чиме се обично и користимо да бисмо превели у растворљиво стање оксиде као што су SnO_2 , SiO_2 и сл.

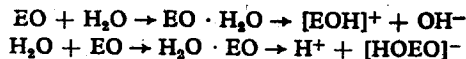
41) Прегледну претставу о значају сопствене деформације катјона за постојаност хидроксида даје упоређење Cu^+ и Cu^{2+} . Узета сама за себе, сила полја другог катјона знатно је већа него првог (већи набој, мањи радиус). Према томе, ако се не води рачуна о утицају сопствене деформације катјона, морали бисмо очекивати да ће $\text{Cu}(\text{OH})_2$ издвајати воду лакше него CuOH . Са друге стране, сопствена деформљивост и с њом везани допунски поларизациони ефект у молекулу оксида морају бити знатно већи у случају Cu^+ . Са тога гледишта, дакле, непостојанији мора бити купрохидроксид. А тако уствари и јесте.

42) Непосредни узрок опадања киселости хидроксида с повећањем хидратације њиховог централног атома је слабљење његовог поларизационог дејства на сваки везани молекула воде услед повећавања њиховог броја. У случају једног истог елемента то се лако види на примеру једињења ренијума: док је HReO_4 јако дисосован, H_2ReO_6 је већ слабија чак и од угљене киселине.

43) У разблаженим растворима соли и катјони и анјони су хидратисани великим бројем молекула воде, што према раније изложеном води ка слабљењу деформације сваког од њих. Индивидуалне разлике поларизационог дејства јона, према томе, више или мање и шчезавају. На пример, разблажени раствор LiI и CsF показују неутралну реакцију на лакмус без обзира на то што је поларизационо дејство Li^+ јаче него I^- , а поларизационо дејство Cs^+ слабије него F^- .

С повећањем концентрације раствора иде и смањивање броја молекула воде који хидратишу јоне, чиме се повећава и деформација сваког од њих. Индивидуалне особености јона почињу притом све јаче и све брже да се испољавају: довољно концентрисани раствори LiI показују већ јасно изражену киселу реакцију, а раствори CsF — алкалну. Од других халогена алкалних метала киселу реакцију у концентрованим растворима показују такође LiBr , LiCl и NaI , алкалну — RbF и KF .

44) Пошто је за амфотерне хидроксиде EON приближно подједнако могућа и базна и кисела дисоцијација, то овде схематски показане реакције

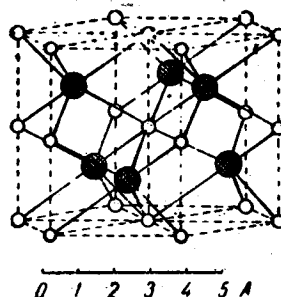


морају бити блиске по вероватноћи свога збивања. Али прва се заснива на поларизацији молекула воде од стране јона O^{2-} , друга—од стране E^{2+} . Према томе могло би се очекивати да ће амфотерности бити онда када јони O^{2-} и E^{2+} буду блиски по свом поларизационом дејству.

Најсличнији у том погледу јону O^{2-} (8-електронски, 1,32 Å) је јон Sr^{2+} (8-електронски, 1,27 Å). Али SrO даје хидроксид типично базних особина. Према томе јон O^{2-} поларише молекул воде много јаче него Sr^{2+} . Напротив, по резултатима поларизације приближно једнак јону O^{2-} показао се у датом случају тако јако поларишући јон као што је, на пример, Zn^{2+} (18-електронски, 0,83 Å). На тај начин, оглед је показао да се амфотерност хидроксида јавља само онда када јон Е у оксиду знатно јаче поларише него јон O^{2-} .

Ова привидна противречност лако се да објаснити, ако се узме у обзир положај дипола у молекулу воде. Пошто је он у односу на центар молекула воде својим позитивним крајем померен ближе периферији, потпуно је природно да при једнаком поларизационом дејству анјона и катјона (на пример O^{2-} и Sr^{2+}) целокупна поларизација молекула воде буде у првом случају много већа него у другом. Да би се оба ова ефекта изједначила, неопходно је имати катјон који ће знатно јаче поларисати него дати анјон. А то баш имамо у случају пример ZnO .

45) На слици 356 схематски показан прелаз јонске структуре у неполарну одговара најобичнијој такорећн (нормалној) промени карактера хемиске везе при повећању узамне деформације честица које образују једињење. Али он није једно могућ. Тако већ при посматрању термичке дисоцијације халогенида ми смо видели да појачање деформације једног јона од стране другог може довести до потпуног, једностраног привлачења електрона, и у вези с тим, до распадања једињења. Са друге стране потпуно су могућн (а каткад се донста и опажају) случајевн када путање појединих електрона услед јако изражених деформација као да припадају приближно у једнаком степену и једном и другом језгру, али су врло слабо везане с њима. С повећањем деформације овде се, према томе, дешава прелаз јонске везе у металну. Као пример може нам послужити низ $CuSO_4 - CuO - CuS - CuSe - CuTe$ у којима $CuSO_4$ претставља типично јонско једињење, $CuTe$ — типични метал а остали члановн низа — образују прелаз између оба стања.



Сл. 367. Кристална структура NiAs

46) Други леп пример прелазу јонске везе у металну дају неке чврсте материје које имају кристалну структуру, карактеристичну на пример за једињења Ni c As. Као што се из сл. 367 види, ова структура, слично типу NaCl, одликује се координационим бројем 6, али растојања од дате честице до суседних честица другог елемента нису потпуно једнака (4 су нешто ближе но друге 2). Стварање кристалне структуре типа NiAs у вези је с приметним смањивањем растојања у решетки у поређењу са збиром ефективних радиуса јона. На пример, у случају FeS ми имао $d = 2,45$ Å уместо $0,83 + 1,74 = 2,57$ Å.

Неопходни услов за образовање структуре NiAs је једновремено присуство у бинарним једињењима релативно великог и лако деформљивог анјона и катјона с недовољним спољним електронским слојем. Али значајну улогу игра и поларизационо дејство катјона (које се појачава уколико се радиус смањује), као што се види, на пример, из овде изнетог прелазу структуре:

Јон	O^{2-}	S^{2-}	Se^{2-}	Te^{2-}
Mn^{2+} (0,91 Å)	NaCl	NaCl	NaCl	NiAs
Fe^{2+} (0,83 Å)	NaCl	NiAs	NiAs	NiAs

Аналогно Fe^{2+} понашају се Co^{2+} (0,82 Å) и Ni^{2+} (0,78 Å); међутим, одговарајућа једињења блиска њима по радиусима катјона са довршеним спољним омотачима (на пример, $Mg^{2+} - 0,78$ Å и $Zn^{2+} - 0,83$ Å) кристалишу у решетки типа NaCl или ZnS.

Прелаз од структуре NaCl ка структури NiAs бива с наглом променом особина кристала. Место матернја провидних или прозачних, које практично не проводе електричну струју, добијају се материје непровидне, по спољњем изгледу сличне металима, које се одликују релативно добром електропроводљивошћу. Нарочито пада у очи то што се у кристалу, на пример, FeS постепено може заменити један део атома гвожђа истим бројем атома сумпора без промене структуре кристала и његове постојаности. Мада природа структурних елемената решетке типа NiAs засада није тачно утврђена, ипак ове решетке саме по себи дају карактеристичан пример прелазу јонске везе у металну (или једновремену комбинацију оба вида везе).

XIV. ОСМА ГРУПА ПЕРИОДНОГ СИСТЕМА

26		27		28	
Fe	2 14 8 2	Co	2 15 8 2	Ni	2 16 8 2
55,85		58,94		58,69	
44		45		46	
Ru	1 15 18 8 2	Rh	1 16 18 8 2	Pd	0 18 18 8 2
101,7		102,91		106,7	
76		77		78	
Os	2 14 32 18 8 2	Ir	2 15 32 18 8 2	Pt	1 17 32 18 8 2
190,2		193,1		195,23	

Осма група периодног система принципијелно се разликује од других, по томе што не садржи елементе малих периода. Она не садржи ни подгрупе елемената који би се много разликовали по електронској структури и особинама атома. У суштини било би правилно сматрати је не као једину једнаку осталим групама већ као *триаду* елемената у средини великих периода.

Полазећи од чињенице да се у спољним слојевима свих атома ове групе налазе не више од два електрона, смемо очекивати да тенденција за присаједињавање даљих

електрона неће бити карактеристична за ове атоме. Према томе елементи осме групе треба да имају само метални карактер.

Оглед показује да су Fe, Co и Ni у целом комплексу особина доста блиски један другом и приметно се разликују од осталих елемената групе. Због тога се показује целисходним да се Fe, Co и Ni испитују заједно као чланови групе гвожђа. Са друге стране велика сличност особина елемената низа Ru—Rh—Pd и Os—Ir—Pt допушта да се за ближа разматрања они сви споје у једну подгрупу платинских метала.

§ 1. Група гвожђа. — Од сва три члана групе гвожђа само Fe припада броју најраспрострањенијих елемената: њега има приближно 1,5% од целокупног броја атома у земљиној кори. Количина кобалта у овој (0,001%) и никла (0,003%) већ је несравњено мања.¹⁻⁴

Највећи део гвожђа у горњим слојевима земље налази се у облику кисеоничних једињења, од којих су индустриски најважније руде овога метала — хематит (Fe_2O_3), магнетит ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) и лимонит [$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3$]. Осим тога знатне количине гвожђа налазе се у облику минерала сидерита (FeCO_3), а тако исто и у једињењима са сумпором и арсеном. За кобалт и никал најкарактеристичније је налажење у заједници са поменутом два последња елемената (а делимично са антимоном) у облику минерала типа ES, EAs₂, EAsS и т.сл.). Као пример могу да послуже п е н т-

ландит ($\text{FeS} \cdot \text{NiS}$) и кобалтин (CoAsS). Најбогија рудна налазишта гвожђа налазе се у низу басена СССР (Урал, Криви Рог, Керч, Курск и др.).

Од елемената групе Fe особито изузетан практични значај има само гвожђе, као основа целе савремене технике. За карактеристику ове нарочите улоге гвожђа довољно је указати да његова годишња светска производња износи више од 100 млн. *т*.

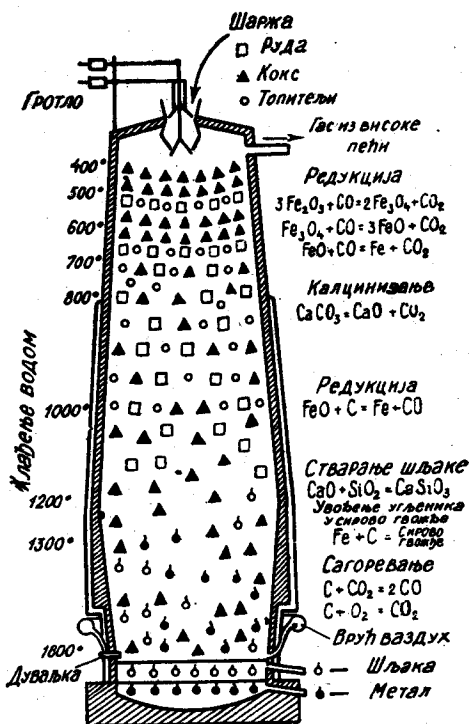
Много мања потреба је за никлом, а још мања за кобалтом. Оба последња елемента употребљавају се углавном у облику разних легура са другим металима, делимично са гвожђем.⁵

Добијање гвожђа из његових руда врши се у специјалним вертикалним пећима, високим 25 и више метара, са челичним спољним омотачем и унутрашњом облогом од ватросталних опека. Ове пећи се називају *високим пећима*. Њихова продукција достиже 2 хиљ. *т* метала за 24 часа.

По свом карактеру рад високих пећи (сл. 368) је континуалан. Једном уведена у експлоатацију („запаљена“) пећ ради без престанка током неколико година. За одржавање процеса који се углавном своди на редукцију оксида гвожђа додаје се одозго кроз отвор материјал, тј. наизменично гвоздена руда, кокс и тзв. топител — специјални додаци (најчешће CaCO_3) неопходни за стварање лако топлјивих шљака. Одоздо кроз прстен удубава се цело време у пећ ваздух, претходно загрејан на $600\text{--}800^\circ$. На рачун сагоревања кокса температура у доњем делу пећи одржава се приближно на 1800° . Идући нагоре температура се постепено снижава и код отвора једнака је око 400° . Истопљени метал и течна шљака који се скупљају на дну пећи периодично се испуштају кроз специјалне отворе. Поступни ход процеса високе пећи види се из сл. 368.

За сваку хиљаду тона истопљеног метала при процесу у високој пећи потребно је око 2 хиљ. *т* гвоздене руде, 1 хиљ. *т* кокса, 400 *т* кречњака и 3 хиљ. *т* ваздуха. Поред 1 хиљ. *т* метала добија се око 500 *т* шљаке и 4 хиљ. *т* гаса из високе пећи.⁶⁻¹¹

Метал добијен из високе пећи је уствари легура гвожђа са угљеником, која садржи и друге примесе; пре свега Si, P, Mn и S. Присуство ових елемената јако утиче на механичке особине метала. Особито је велика улога угљеника. Ако је количина овог 1,7% и више добија се *ливено гвожђе* (које је уствари и крајњи производ процеса у високим пећима). Интервал 1,7 до 0,2% C одговара разним врстама челика, а метал с још мањом количином



Сл. 368. Схема процеса високе пећи

угљеника зове се *ковно гвожђе*. Ливено гвожђе је тврдо али крто и по правилу не може се ковати и ваљати. Углавном се употребљава за изливање разних тешких машинских делова (постоља, замајних точкава и сл.). Челик је врло тврдо, али у исто време и еластичан. Зато се употребљава за израду свих конструкција и појединих детаља од којих се тражи нарочита отпорност. Ковно гвожђе се лако механички обрађује и разликује од челика својом мекоћом. Од њега се праве гвожђа за кровну конструкцију, жица, ексери итд.¹²

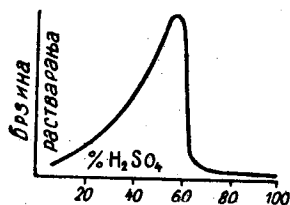
Да би се у сировом гвожђу добивеном из високе пећи снизила количина угљеника додаје му се оксид гвожђа и излаже се високој температури у струји ваздуха. При томе изгори угљеник (а тако исто и већина осталих примеса) после чега се добија челик или ковно гвожђе. Уводећи у обичан челик примесе других елемената, добијамо разне врсте **спец и а л и к ч е л и к а**, који треба да задовоље најразличитије захтеве машинства.¹³⁻²¹

У хемиски чистом стању гвожђе, кобалт и никал могу се добити или редукцијом својих оксида водоником, или електролизом раствора соли. Сва три елемента су сјајни бели метали са сивим (Fe, Co) или сребрнастим (Ni) одблеском. Њихове физичке константе изнете су у таблица:

О с о б и н е	Fe	Co	Ni
Специфична тежина	7,9	8,9	8,9
Температура топљења (°C)	1539	1495	1455
Температура кључања (°C)	2740	2900	2730
Електропроводљивост (Hg = 1)	10	10	14
Проводљивост топлоте (Hg = 1)	10	8	7

Гвожђе и никал лако се кују и ваљају. Кобалт је знатно тврђи и жилавији. За разлику од скоро свих осталих метала Fe, Co и Ni бивају привучени од магнета.²²⁻²³

По својим хемиским особинама гвожђе, кобалт и никал су метали средње активности. У отсуству влаге под обичним условима они приметно не реагују чак ни са типичним неметалима као што су O, S, Cl и Br. Али ипак при загревању они међу собом дејствују довољно енергично, нарочито ако се метали налазе у иситњеном стању.



Сл. 369. Дејство сумпорне киселине на гвожђе

Распоређени у напонском низу између гвожђа и олова Co и Ni стоје ближе овом последњем. По томе оба метала растварају се у разблаженим киселинама много спорије него гвожђе. Зависност брзине дејства Fe на сумпорну киселину у зависности од њене концентрације дата је на сл. 369. Постојаност према концентрованој HNO₃ брзо се умањује у низу Fe—Co—Ni. Јаке алкалије не дејствују на ова три елемента.

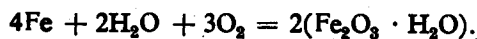
Према ваздуху и води, кобалт, никал и хемиски чисто гвожђе (у виду компактних метала) су постојани. Напротив, обично гвожђе, које садржи разне примесе, под једновременим дејством влаге, угљене киселине и ваздушног кисеоника подлеже *корозији*, тј. разједању по површини. Слој рђе која се при том ствара на гвозденим предметима састоји се углавном из хидратисаних оксида гвожђа који приближно одговарају саставу Fe₂O₃ · H₂O.

Пошто је тај слој крт и порозан, он не може да чува метал од даљег рђања. Тако се услед корозије гвоздених предмета губи, у целом свету сваке године количина Fe (око 25 млн. т) која одговара приближно четвртини његове производње за то исто време.

Основна реакција процеса корозије метала при њиховом додиру с водом или влажним ваздухом састоји се у истискивању водоника, што је изражено, у случају гвожђа, схемом:



Осим од природе самога метала и од концентрације водоничних јона брзина процеса зависи од бржег или споријег померања равнотеже ове основне реакције надесно на рачун секундарних реакција, у вези с образовањем нових производа. Главну улогу при овој игра обично кисеоник (из ваздуха) растворен у води. На пример, Fe^{2+} се њиме оксидише до Fe^{3+} , а атомски водоник — до H_2O . Крајњи производ рђања гвожђа може да се претстави следећом једначином:



Да би се умањио губитак услед корозије гвоздени предмети изолују се од воде и ваздуха покривањем слојем масне боје или неког под обичним условима постојаног метала. Као такав најчешће се употребљава цинк („поцинковано гвожђе“) или калај („калаисано гвожђе“). Често се примењује и никловање — покривање гвоздених предмета танким слојем никла. Али сви ови облици заштите показали су се добри само дотле док површина заштитног слоја није била нигде повређена. Према томе њихова примена није водила углавном потпуном спречавању процеса рђања, већ само његовом задржавању на дуже или краће време.³³⁻⁴⁴

У својим постојаним једињењима Fe, Co и Ni скоро су искључиво дво- или тровалентни. За гвожђе су обе ове валентности приближно у истом степену карактеристичне, док за кобалт, а нарочито за никал значај тровалентности потиснут је у задњи план. Једињења ових елемената других степена валентности више или мање непостојана су и немају практичног значаја.⁴⁵⁻⁴⁷

Кисеонична једињења двовалентних елемената гвожђеове групе образују ред оксида опште формуле EO . Ту долазе оксиди — црн FeO , сиво-зелен CoO и зелен NiO — практично нерастворни у води и алкалијама, али лако растворни у киселинама. При загревању они се водоником могу редуковати до метала, при чему се лакоћа редукције унеколико повећава у низу Fe—Co—Ni .⁴³

Оксидима EO одговарајући хидроксиди Fe, Co и Ni опште формуле $\text{E}(\text{OH})_2$ могу да се добију само посредним путем. Практично они су сви нерастворни у води и јаким алкалијама, али растворљиви у киселинама. С хемиске стране ови хидроксиди су окаактерисани базним особинама.

Као општа метода за добивање хидроксида $\text{E}(\text{OH})_2$ служи међусобно дејство раствора одговарајућих соли Fe и његових аналога са растворима јаким алкалија. Волуминозни талози који се тада стварају — бео $\text{Fe}(\text{OH})_2$, ружичастоцрвен $\text{Co}(\text{OH})_2$ и јабучнозелен $\text{Ni}(\text{OH})_2$ — врло се много разликују један од другог својим понашањем према ваздушном кисеонику. Док $\text{Ni}(\text{OH})_2$ с њим не реагује, а $\text{Co}(\text{OH})_2$ се релативно споро оксидише (до тамноцрног $\text{Co}(\text{OH})_3$), феро хидроксид енергично апсорбује кисеоник, прелазећи брзо под његовим дејством у мрко црвен феро хидроксид $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$. Као интермедијарни производ оксидације постају притом у прљавозеленом тону (од бледог до скоро црног) различито обојени хидроксиди, који једно-

времено садржавају и двовалентно и тровалентно гвожђе, Стога чист $\text{Fe}(\text{OH})_2$ може се добити само при потпуном отсуству кисеоника (рачунајући и онај који се налази растворен у растворима реактива).^{49, 50}

Соли јаких киселина са двовалентним катјонима E^{2+} скоро све се лако растварају у води, при чему њихови раствори услед хидролизе показују слабо киселу реакцију. У тешко растворљиве соли долазе многе соли релативно слабих киселина, нарочито са анјонима CO_3^{2-} и PO_4^{3-} .

Хидратисани јони E^{2+} обојени су разним бојама: бледозеленим (Fe^{2+}), ружичастоцрвеним (Co^{2+}), и отворенозеленим (Ni^{2+}). Исте боје су карактеристичне и за њихове кристалохидрате. Напротив у безводном стању поједине соли су друкчије обојене, при чему се боја не слаже увек са сопственом бојом јона Fe^{2+} (безбојна), Co^{2+} (црвенкаста) и Ni^{2+} (жута) и зависи такође од природе анјона.⁵¹

Од поменутих соли практично је најважнији кристалохидрат феросулфат, састава $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — тзв. зелена галица. Његови велики бледозелени кристали при стајању на ваздуху делимично изветре, при чему се двовалентно гвожђе постепено оксидише у тровалентно. Овакво понашање према ваздушном кисеонику карактеристично је и за већину других соли феро-оксида, док се соли двовалентног кобалта и никла не мењају под утицајем кисеоника.

Важнија једињења двовалентног гвожђа су калијумова со комплексне фeroцијановодоничне киселине $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. У води лако растворљив жути $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (фероцијанид калијума или „жута крвна со“) употребљава се за добивање минералних боја, у аналитичкој хемији итд.⁵²⁻⁶⁴

У низу $\text{Fe}-\text{Co}-\text{Ni}$ тровалентно стање елемената постаје све мање и мање карактеристично. У случају гвожђа једињења Fe^{3+} и Fe^{2+} приближно су у истом степену многобројна како међу простим тако и међу комплексним једињењима. Што се тиче Co^{3+} , познат је врло велики број изванредно постојаних комплекса, али само мали број простих соли које се уз то још одликују својом непостојаношћу. Најзад код Ni^{3+} позната су само поједина комплексна једињења, док добивање његових обичних соли уопште не успева.

Кисеонична једињења E^{3+} образују низ оксида. Од њих ферооксид (Fe_2O_3) може се добити анхидровањем хидроксида као мркоцрвен прах. Неке природне врсте Fe_2O_3 употребљавају се као минералне боје (под техничким називом „гвоздени минијум“, „окер“ итд.).⁶⁵

Тамномрк кобалтни оксид (Co_2O_3) и сивоцрн никелиоксид (Ni_2O_3) могу се добити пажљивим загревањем одговарајућих нитрата, $\text{E}(\text{NO}_3)_2$. Са киселинама оба оксида се понашају као врло јака оксидациона средства. Тако они оксидишу сону киселину до слободног хлора.⁶⁶

Због нерастворљивости оксида E_2O_3 у води одговарајући хидроксиди $\text{E}(\text{OH})_3$ могу се добити само посредним путем. Црн $\text{Ni}(\text{OH})_2$ постаје ако се на $\text{Ni}(\text{OH})_2$ у алкалној средини дејствује јаким оксидационим средствима као што су слободан хлор и бром. У случају кобалта оксидација хидроксида до мрког $\text{Co}(\text{OH})_3$ иде полако већ под дејством ваздушног кисеоника. Ако на оба хидроксида дејствујемо киселинама, нећемо добити одговарајуће соли, јер се дешава редукција Co и Ni до двовалентног стања, са издвајањем слободног кисеоника (у отсуству материја које се лако оксидишу).

За разлику од одговарајућих једињења Co^{3+} и Ni^{3+} хидратисани оксид гвожђа често се среће у природи у виду разних минерала; већина ових приближује се по саставу формули $\text{FeO}(\text{OH})$ (друкчије, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и садржи, према томе, мање воде но што одговара нормалном хидроксиду $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$.

тј. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$]. Последњи се ствара оксидацијом $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ваздушним кисеоником и може се добити у облику аморфног црвеномрког талога дејством алкалија на растворне соли тровалентног гвожђа.⁶⁷

У води је ферихидроксид практично нерастворљив, али лако гради колоидне растворе. Разблажене киселине брзо растварају свеже сталожени $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при чему се као резултат реакције добијају одговарајуће соли тровалентног гвожђа. Ферихидроксид према томе има базни карактер. Упоредо стим, он показује и врло слабе знаке киселих особина, јер се приметно раствара у врелим концентрованим растворима јаким алкалија, али не и амонијака.⁶⁸⁻⁷¹

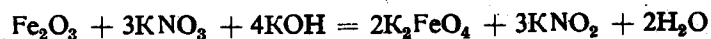
Соли фериоксида лако се могу добити оксидацијом одговарајућих феросоли. Већина ових соли лако се раствара у води. Пошто су базне особине $\text{Fe}(\text{OH})_3$ изражене веома слабо, то се соли тровалентног гвожђа врло јако хидролизују у растворима. Базне соли, које се притом издвајају у колоидном стању, дају растворима фериједињења карактеристичну жутомрку боју. Ова према томе, не одговара сопственој боји јона Fe^{3+} , који је (исто онако као и безводни јон Fe^{3+}) сам по себи безбојан. Додавањем вишка киселине хидролиза се смањује и боја раствора постаје знатно блеђа.⁷²

Највећи практични значај од ових соли има ф е р и х л о р и д, који обично долази у трговину као жут кристалохидрат састава $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Технички се добија дејством слободног хлора на растворе Fe у HCl . Ферихлорид се углавном примењује за добивање органских боја. Пошто раствор FeCl_3 изазива брзу коагулацију беланчевина то се он по неки пут употребљава у медицини за заустављање крви код посекотина.

Са одговарајућим солима алкалних метала и амонијума соли тровалентног гвожђа лако граде двојна једињења, од којих као пример могу да послуже г в о ж ђ е в е с т и п с е опште формуле $\text{M}[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Нарочито је карактеристично стварање комплекса са солима многих слабих киселина. На пример, са HCN се добива комплексна ф е р и ц и ј а н о в о д о н и ч н а киселина — $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, од чијих је соли најважнији у води лако растворљиви ф е р и ц и ј а н и д калијума — $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ („црвена крвна со“). Такође лако постају у води растворљива комплексна једињења тровалентног гвожђа с многим органским материјама. На томе је заснована примена неких од њих (на пример, лимунске киселине) за отстрањивање рђе са текстилног материјала.

У безводном стању соли Fe^{3+} могу се јединити са амонијаком, али ове комплексне амонијакате вода потпуно хидролизује. Напротив, амонијакати тровалентнога кобалта одликују се изванредном постојаношћу и жути комплексни катјон $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ гради лепо кристалисане соли са читавим низом анјона, с којима иначе Co не гради просте соли. Заменом амонијака другим неутралним молекулима или киселинским остацима може се добити мноштво најразноврснијих комплексних једињења тровалентнога кобалта, од којих је већина потпуно постојана како у чврстом стању тако и у раствору. Као пример једињења у коме је амонијак $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ потпуно замењен киселинским остатком може послужити комплексни анјон $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ који са једновалентним катјонима (изузев Li^+ и Na^+) даје у води тешко растворљиве кристалне талоге састава $\text{M}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Стварање одговарајуће жуте калијумове соли искоришћује се у аналитичкој хемији за доказивање кобалта.⁷³⁻⁸⁹

Од једињења других валентности код проучаваних елемената најинтересантнија су једињења шестивалентнога гвожђа. При топљењу Fe_2O_3 с KNO_3 и KOH по реакцији



постаје калијумова со гвожђевог киселине (H_2FeO_4). Тамноцрвен раствор ове соли постепено се распада испуштајући кисеоник. Ако се на раствор дејствује са $BaCl_2$, издваја се као љубичастоцрвен талог тешко растворљиви б а р и ј у м ф е р а т, коме после сушења на 100° одговара формула $BaFeO_4 \cdot H_2O$. Много је теже издвојити у слободном стању лако растворљиве ферате алкалних метала.

Слободна гвожђева киселина и њен одговарајући анхидрид — триоксид гвожђа (FeO_3) — нису добивени. При закисељавању раствора ферата почиње издвајање кисеоника, при чему се гвожђе редукује у тровалентно. Сви ферати су без изузетка јака оксидациона средства. На пример, амонијак се већ нахладно оксидише до слободног азота.⁹⁰

Из свега овога изилази да скоро сва под обичним условима постојана једињења Co и Ni јесу деривати двовалентних елемената. Напротив, за гвожђе је двовалентно и тровалентно стање приближно у истој мери карактеристично. Због тога је овде потребно укратко испитати услове под којима једно прелази у друго. Пошто се оксидација и редукција одговарајућих једињења у чврстом стању може вршити само по површини, тј. врло споро, то ћемо претпоставити да се она налазе у растворима.

Оксидација једињења двовалентног гвожђа дешава се већ под дејством кисеоника из ваздуха. Велики значај за брзину процеса има реакција средине: уколико је већа концентрација водоничних јона утолико спорије иде оксидација. Због тога се, на пример, раствор $FeSO_4$ јако закисељен сумпором киселином, може одржати без промене дуго време, док се $Fe(OH)_2$ издвојен као талог, у алкалној средини толико брзо оксидише да се у присуству ваздуха уопште не може добити у чистом стању. Према томе, једињења двовалентног гвожђа су редукциона средства активнија у алкалној средини него у киселој. Али и у овој последњој она се могу лако оксидисати до одговарајућих једињења Fe^{3+} дејством јаких оксидационих средстава као што су HNO_3 , Cl_2 , $KMnO_4$ и др. Реакција која иде по схеми



искоришћује се у хемиској анализи за квантитативно одређивање јона Fe^{2+} .

Супротно једињењима двовалентног гвожђа, једињења Fe^{3+} потпуно су постојана према дејству кисеоника из ваздуха. Напротив, у односу на материје које се дају лако оксидисати, она функционишу као оксидациона средства, притом утолико активнија уколико је већа концентрација водоничних јона у раствору. Захваљујући томе, јака редукциона средства као што су H_2S , SO_2 , HJ итд. редукују ферисоли у киселој средини лако до одговарајућих феросоли. Тако се на реакцији по схеми $2Fe^{3+} + 2J^- = 2Fe^{2+} + J_2$ заснива једна од метода за квантитативно одређивање јона Fe^{3+} .

Допуне

1) Знатно више но у слојевима земље приступачним нама има Fe , Ni и делимично Co у дубинама земље, на што указују резултати хемиске анализе метеорита. Пошто су ово остаци небеских тела сличних земљи њихов састав може дати неке упуте у питању састава унутрашњих слојева земљине лопте.

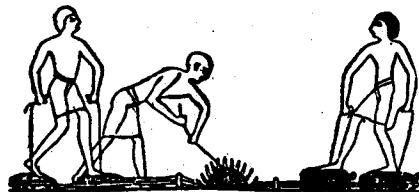
Сви метеорити могу бити грубо подељени у две класе: силикатни и гвоздени. Просечни састав силикатних стена метеорита дат је ниже (у атомским процентима):

O	58,1	Fe	5,15	Ca	1,12	Ni	0,14	K	0,11
Si	16,6	Al	1,46	Na	0,76	Mn	0,12	Ti	0,04
Mg	14,7	H	1,39	Cr	0,15	P	0,12	Co	0,01

Гвоздени метеорити састоје се просечно из 90% Fe , 8,5% Ni и 0,5% Co са релативно мало примеса других елемената. Састав силикатних метеорита одговара, изгледа, више споља-

шњим слојевима чврстих небеских тела, а састав гвоздених — њиховим језгрима. Према томе, требало би да се и земљино језгро састоји углавном из легуре гвожђа с никлом.

2) Никал је откривен 1751 год. Кобалт је први издвојен и описан као самостална елемент 1735 год. Гвожђе је било познато човечанству још у најстарија времена (в. сл. 335), када се дуже времена употребљавао, изгледа, само метал метеорског порекла. За постизање неопходно потребне високе температуре за добивање гвожђа из руде стара металургија (као и савремена) употребљавала је дуваљке, чији су се мехови покретали ногом (сл. 370).



Сл. 370. Добивање гвожђа у старом Египту (1500 г. пре наше ере).

3) Гвожђе има огроман значај за биологију животињских организама јер је оно главни катализатор процеса дисања. Организам одраслог човека садржи око 3 g Fe од чега приближно 75% улази у састав хемоглобина. Главна функција овог дела гвожђа састоји се у везивању молекулског кисеоника и његовог разношења по ткивима (Х. § 3 доп. 10). Ова ткива са своје стране, садрже органска једињења Fe, која каталитички дејствују у процесу дисања у ћелијама. Од појединих органа најбогатији гвожђем су јетра и слезина. Недостатак гвожђа у земљишту (нарочито кречњачком) изазива обољевање плодова биљака.

4) Биолошка улога кобалта и никла засада није никако дефинитивно објашњена. Ипак је установљено да недостатак кобалта у храни оваца изазива озбиљна обољења, која могу да се излече додавањем кобалта у храну (1 мг за 24 часа). Недавно издвојен витамин (B₁₂) против анемије садржи 4,5% Со по тежини.

5) Светска потрошња гвожђа особито је брзо порасла за последњих 100 година, као што се види из приложених података (у милионима тона):

1500 год.	1600 год.	1700 год.	1800 год.	1850 год.	1900 год.	1940 год.
0,05	0,07	0,1	0,8	4,8	41,9	105,5

До XVIII века производња гвожђа имала је полузанатски карактер. (сл. 371).

6) Гасови који излазе из високе пећи садрже приближно 30% угљенмоноксида и имају топлотну моћ око 1000 kcal/m^3 . Они се искоришћују, углавном на тај начин што при сагоревању у кауперима загревају ваздух потребан за рад високих пећи. Претходно се обично ослобађају прашине (у специјалним коморама) и примеса разних органских материја (испирањем са водом у скруб-рима).



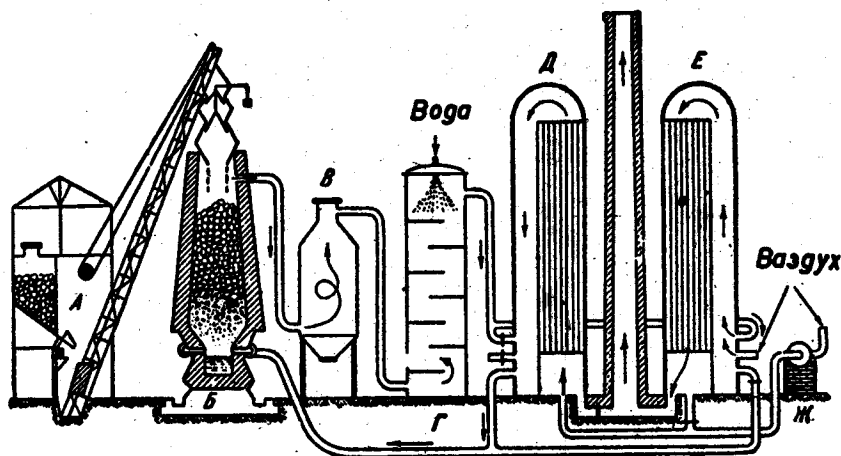
Сл. 371. Добивање гвожђа у XVI веку.

7) У састав шљаке из високих пећи улазе углавном CaO, SiO₂ и Al₂O₃. Ова шљака се често искоришћује за израду цемента, (тзв. цемент од шљаке), бетона и вештачког грађевинског камена. Каткад она хемиски везује драгоцене примесе, које се налазе у употребљеној гвозденој руди. На пример, шљака добијена прерадом керчанских руда служи као важна сировина за добивање ванадијума и његових једињења.

8) Схема високих пећи металуршког постројења показана је на сл. 372. Помоћу механичке дизалице А у пећ Б се периодично уносе нове количине материјала. Гасови који се стварају при процесу, пролазећи кроз прашну комору В и скрубер Г, сагоревају у кауперу Е, загревајући до усијања унутрашња облогу каупера. Упоредо кроз претходно на исти начин загрејани други каупер Д ваздушна дуваљка Ж тера ваздух у прстен високе пећи. После неког времена измене се улоге каупера Е и Д: први почиње да се хлади, а други да се загрева. За сваку пећ постоји обично неколико каупера.

9) Ако се за удубавање употреби ваздух који (у поређењу са обичним) има већи проценат кисеоника, претходно загревање постаје излишно и тада каупери могу бити искључени из рада. Уједно кисеонични компресори знатно повећавају капацитет пећи и побољшавају својства споредних продуката — гасова и шљаке. Тако гасови доби-

јени под овим условима поред знатног повећања калоричне моћи (на рачун газификације кокса) постају погоднији за употребу код разних каталитичких синтеза. На тај начин се и сама висока пећ преобраћа у комплексни агрегат, који истовремено израђује полуфа-

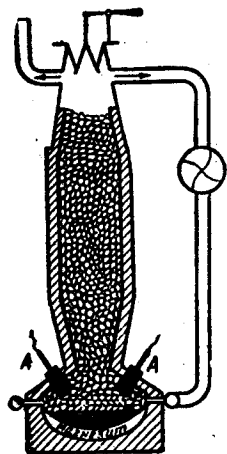


Сл. 372. — Схема високих пећи у металуршкој индустрији.

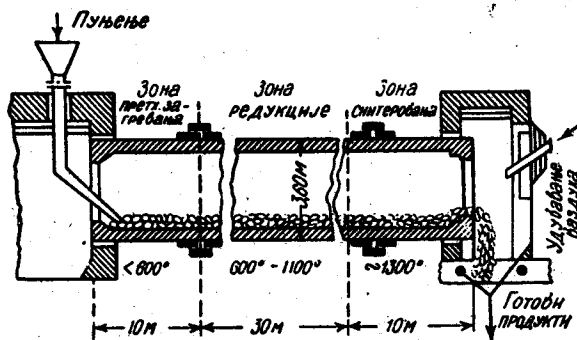
брикате за металуршку (лив), хемиску (гас) и грађевинску (шљака) индустрију. „Перспективе примене кисеоника у металургији — нису куле у ваздуху, већ тврђаве науке које треба освојити. Али ми знамо, да нема таквих тврђава које не би освојила техника наоружана напредном науком.“ (И. П. Бардин).

10) За добијање врло чистог гвожђа, а такође у земљама сиромашним горивом употребљавају се каткада електричне високе пећи (сл. 373), које се загревају до потребних температура електричним луком између електрода АА. Ваздух се у такву пећ уопште не уводи, а угља само у количинама потребним за редукцију руде. Један део развијених гасова враћа се обично у доњи део пећи, да би се искористила њихова топлота.

11) „Верујем да ће опет доћи време да се траже поступци директног добијања гвожђа и челика из руде, избегавајући лив“, писао је Д. И. Менделеев 1899 год. Доиста, 1934 год. знатно је био усавршен и поново уведен у металуршку праксу старински начин добијања гвожђа из руда, који се битно разликује од



Сл. 373. Схема електричне високе пећи



Сл. 374. Схема пећи за редукцију гвожђа.

обичног у високих пећима. Цео процес добијања метала изводи се, у ротационој пећи, мало нагнутој (сл. 374), у принципу сличној пећима које се употребљавају за израду цемента. У пећ се стално уноси самлевена смеша руде и горива, која се затим постепено

помера ка излазу, долазећи на свом путу у додир са супротном струјом ваздуха (који садржи помешано гасовито или спршено гориво). За време док је у пећи (6—8 часова) руда се постепено подвргава загревању, редукцији и печењу. Пошто се крајњи производ не доводи до топљења, то он представља смешу комадасте шљаке и сировог гвожђа са приближно 95% Fe.

Метода директне редукције је много простија но метода високе пећи; она омогућава искоришћавање сировине слабијег квалитета (руде релативно сиромашне гвожђем, ширитне изгоретине, шљаке бакарних рудника итд.) и јефтиније гориво (прашина каменог угља, мрки угљени итд.). Инсталациони трошкови ове методе такође су много нижи но код високих пећи. Сама метода је окарактерисана простом конструкцијом и аутоматским радом при високом капацитету. Метал добивен овим путем знатно је јефтинији од оног добивеног из високе пећи.

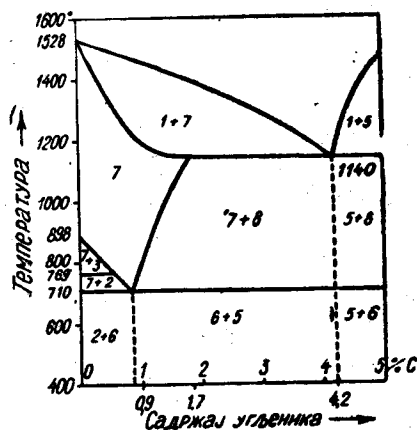
12) Дијаграм стања система Fe—C показан је на сл. 375 (у донекле упрошћеном облику). Ограничене области на њему одговарају стабилним стањима појединих састојака: 1) течна легура; 2) тзв. ферит — на обичној температури стабилно гвожђе (α -Fe) које кристалише по типу центрисане коцке; 3) у интервалу од 769 до 906° постојано β -гвожђе, које се одликује од обичног гвожђа отсуством феромагнетизма; 4) изнад 906° постојано γ -гвожђе које се одликује од α и β облика другом кристалном структуром (коцка с центрисаним странама) и способношћу да раствара угљеник; 5) тзв. цементит — карбид гвожђа састава Fe₃C (6,68% C); 6) тзв. перлит — смеша α -Fe и Fe₃C која садржи укупно 0,9% C; 7) тзв. аустенит — мешовити кристали γ -Fe и Fe₃C; 8) тзв. ледебурит — еутектична смеша Fe₃C и њиме засићеног аустенита која укупно садржи 4,2% угљеника.

Као што се види из дијаграма структура челика на високим температурама (око 1000°) одговара аустениту. Продукт распадањ аустенита при нагом хлађењу (тзв. мартенит) окарактерисан је изванредном тврдоћом. На томе се заснива калене челика, често примењено при изради ножева, сврдала итд. При калену се обично челични предмет загрева до 900° и затим се потапа у хладну воду или зејтин. Крост на овај начин калених предмета отстранује се на тај начин што се предмети задрже неко време на 250 до 300°. При таквом делимичном „одгревању“ слаби се унутрашње напрезања метала проузрокована изненадним прелазом аустенита у мартенит и он, остајући врло тврд, уједно постаје поново довољно јак. Постепеним хлађењем јако загрејани челици, напротив, губе особине каленог челика јер притом постоји могућност нормалног прелаз аустенита у смешу перлита и ферита или цементита.

Челик су добијали у Египту врло давно. Тако је у каменој пирамиди Хуфу (2900 год. пре наше ере) било нађено челично длето.

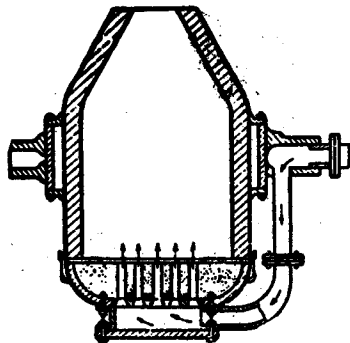
13) Температура отврдњавања лива из високе пећи лежи обично на око 1200° (при чему се прелаз из течного у чврсто стање спроводи повећањем запремине). Прерада лива у челик изводи се по два главна метода — метода конвертора и мартенсименова метода.

При раду по конверторској методи (Бесемер, 1855 год.) употребљава се специјални конвертор показан схематски на сл. 376. Конвертор претставља уствари велики метални суд удешен да се може обртати око хоризонталне осе, обложен изнутра ватросталним материјалом и снабђен решеткастим дном, кроз чије отворе може да се дува ваздух. Пошто се конвертор науци одређеном количином испољеног сировог гвожђа (добијеног непосредно из високе пећи), пропусти се кроз метал јака струја ваздуха. Тада настаје енергично сагоревање C, Si и Mn (а такође делимично и самога гвожђа), које је праћено избијањем високог стуба пламена из отвора конвертора. После завршетка процеса (о чему се суди по спољњем изгледу пламена) конвертор се обрне и добијено ковно гвожђе излије у калупе. Ако је потребно прерадити сирово гвожђе не на ковно гвожђе, већ на челик, дуваљке се заустављају пре но што угљеник потпуно сагори или се после завршетка дувања убације у конвертор веће или мање количине сировог гвожђа богатог угљеником (но слободног од штрудљивих примеса). Да би се редуктовао оксид гвожђа, који се делимично ствара при дувању, често се поред сировог гвожђа убацију мале количине редукционих средстава као што су Mn (у виду феромангана), Si, Al итд.



Сл. 375. Дијаграм стања система Fe—C

Првобитно унутрашња облога конвертора прављена је само од силикатног материјала, који је садржавао велику количину SiO_2 и имала је кисели карактер. Велики недостатак ове методе био је у томе што се није могла применити на сирово гвожђе, које садржи фосфора више од неколико стотих делова од процента. Пошто киселе шљак не везују фосфор, то он остаје у целини у добијеном челику и проузрокује његову крстост на обичним температурама.



Сл. 376. Схема конвертора.

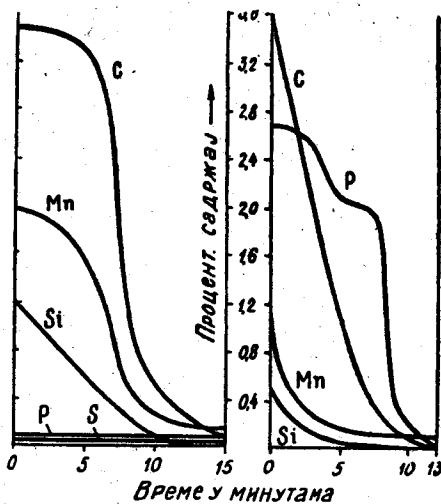
Како тече ослобађање ливеног гвожђа од најважнијих примеса овога метала при киселој или базној облози конвертора, показано је на сл. 377. Као што се са слике види процес у оба случаја врло се брзо свршава — у току од 10 до 15 минута, што претставља највећу вредност методе рада са конвертором. Главни недостатак састоји се у томе што се ни са киселом ни са базном облогом конвертора не удаљује из метала сумпор који проузрокује крстост челика при загревању. Према томе метод рада са конвертором може да се примени само на сирово гвожђе које не садржи више од 0,05% сумпора. Осим тога његова примена ограничена је на сирово гвожђе које садржи само релативно велике количине примеса, које се могу лако оксидисати, јер се само у тим случајевима при дувању постиже температура довољно висока да одржи гвожђе у истопљеном стању.

14) Процес *Мартен* (Мартен 1865 год.) код кога је уклоњен овај последњи недостатак, заснован је на искоришћењу тзв. регенеративне пећи. Принцип методе састоји се у сагоревању примеса сировог гвожђа ваздушним кисеоником, који струји изнад истопљеног метала и кисеоником који потиче од додатих оксида гвожђа (у виду зарђалих гвоздених отпадака или чисте гвоздене руде). Висока температура неопходна да би се метал одржао у течном стању, постиже се сагоревањем изнад метала смеше запаљивих гасова и ваздуха (у вишк), претходно јако загрејаних на рачун топлоте излазних гасова. То претходно загревање остварено је конструктивно у пећи Мартена периодичном променом правца струјањем гасова. Нека, као што је показано стрелицама, на сл. 378, гориви гас (А) и ваздух (Б) улазе најпре с леве стране. Мешајући се одмах при улазу у простор над истопљеним металом Г, они сагоревају и одилазећи загревају коморе А и Б на десној пећи. Пошто се ове коморе довољно загреју, промени се правац гаса и ваздуха. Сада десне коморе дају гасовима своју топлоту, а леве се загревају излазним гасовима итд. Ако се за загревање Мартенове пећи употреби нафта (која се убризгава, право у простор над металом) онда су коморе А излишне.

Недостаци Мартенове методе у поређењу са методом конвертора показују се у исто време као и њена преимућства. Дуже трајање процеса (неколико сати) омогућава да се њиме лако управља у циљу добивања метала жељеног састава. Употреба засебног горивог материјала (горивог гаса) за загревање омогућава да се прерађује макакво сирово гвожђе. У зависности од карактера његових примеса, облога пода Мартенове пећи (В, сл. 378) може се направити „киселом“ или „базном“. Важно преимућство Мартенова процеса је

То се може избећи примењујући за израду облоге конвертора печени доломит (Томас, 1878 год.) који, испуштајући на високим температурама CO_2 , даје смешу базних оксида (CaO и MgO), који лако везују фосфор, градећи фосфате Ca и Mg . Шљака која се ствара при поменутом процесу (томасова шљака) показала се као добро фосфатно минерално ђубриво, тј. као скупocen споредни продукт металуршке индустрије. Главни састав Томасове шљак може приближно да се изрази формулом $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO}$. Да би се олакшало њено стварање у конвертору накнадно се убацује CaO . Светска производња томасове шљак износила је 1938 год. 5 млн. *ш*.

Како тече ослобађање ливеног гвожђа од најважнијих примеса овога метала при киселој или базној облози конвертора, показано је на сл. 377. Као што се са слике види процес у оба случаја врло се брзо свршава — у току од 10 до 15 минута, што претставља највећу вредност

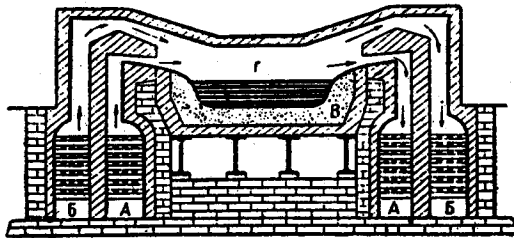


Сл. 377. Приближни ток конверторског процеса при киселој (левој) и базној (десно) облози конвертора.

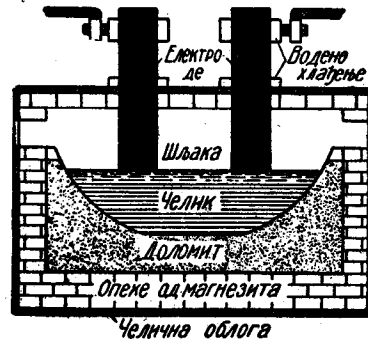
отсутствие оксидације гвожђа које се прерађује. Велике могућности за убрзање овога постижу се искоришћавањем ваздуха преходно обогаћеног кисеоником.

У данашње време Мартенов метод се примењује знатно више него конверторски. Обично продукција челика превазилази продукцију сировог гвожђа што је условљено претапањем у челик велике количине гвоздених отпадака. Целокупна светска производња челика 1940 год. износила је 143 млн. т.

Производња сировог гвожђа у СССР 1940 год. премашила је стање из 1913 год. 3,5 пута, а производњу челика скоро — за 4,5 пута. У поређењу са предратним стањем производња сировог гвожђа 1955 год. повећавала се за 29% а челика за — 49%. Петим петогодишњим планом развитака СССР у 1955 год. предвиђен је даљи пораст производње сировог гвожђа за 76%, а челика — за 62% у односу на 1950 год.



Сл. 378. Схема Мартенове пећи.



Сл. 379. Схема електричне пећи за топљење специјалних челика.

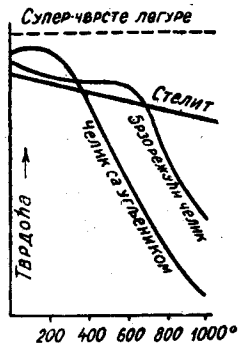
15) Увођење примеса разних елемената у обичан челик битно утиче на његове особине. Тако, додаток силицијума повећава углавном еластичност, додаток мангана — жилавост, волфрама — тврдоћу итд. Комбинујући погодне додатке („примесе“) у подесним односима могу се добити специјални челици најразличитијих особина. На пример, челик са 18% W, 4% Cr и 1% V (брзоходни) задржава своју тврдоћу чак и на температурама црвеног усјања и због тога се употребљава за израду инструмената који се при раду јако загревају (ножеви, сврла итд).

16) При изради специјалних челика најчешће се полази од ковнога гвожђа коме се затим додају израчунате количине других елемената (обично у виду легура с гвожђем — сирово гвожђе, феросилицијум, фероманган и сл.). Процес стапања врши се било у Мартеновој пећи било у специјалним електричним пећима (сл. 379), где се загревање постиже на рачун великог отпора који пролазу електричне струје пружа слој течне шљаке, која таман додирује крајеве угљених електрода. Пошто у исто време слој шљаке чува од оксидације метал који се испод ње налази, у електричној пећи могуће је врло тачно дозирање појединих састојака, те се захваљујући томе на овај начин добивени специјални челици („електрочелик“) одликују нарочито високим квалитетима.

17) За ситне делове механизма као што су коленасте осовине, зупчаници итд. различити су захтеви за унутрашње и за спољашње слојеве метала. Док основна маса ситних делова мора бити жилава и еластична дотле његова површина мора бити врло тврда и отпорна на абање. Да би се добили производи таквих особина, они се израђују од жилавог и еластичног челика с малим процентом угљеника, па се затим подвргну тзв. цементацији. Ова се састоји у засињавању површинског слоја метала угљеником а изводи се дужим или краћим загревањем готовог продукта на 900° у присуству угља, цијанских једињења или угљеномооксида. Као резултат цементације површински слој у дубини од 0,5 до 2 мм добива потребну тврдоћу и јачину.

18) Још боље резултате даје азотовање челика — засињавањем његове површине азотом до дубине од 0,2—0,4 мм (путем дужег загревања у атмосфери амонијака на 500 до 600°). Челик подвргнут азотацији добива много већу тврдоћу но што је тврдоћа најбољег челика за инструменте, а у погледу абања отпорнији је од њега. Узрок овој промени особина је делимично стварање у површинском слоју нитрида гвожђа. Под високим притисцима азотовање се остварује и у атмосфери слободног азота.

19) Неке врсте челика садрже веће количине никла. Као пример може да послужи обични нерђајући челик, који садржи око 18% Cr и 9% Ni. Челик који садржи 36% Ni, 0,5% Mn и 0,05% C („инвар“) окарактерисан је врло малим термичким коефицијентом



Сл. 380. Зависност тврдоће од температуре (по И. С. Гајеву)

ширења и служи због тога као драгоцен материјал за израду разних прецизних инструмената. Челик са 0,15% C и 46% Ni („платинит“) има исти такав коефицијент ширења као и стакло и може се због тога спајати са овим, што је врло важно за производњу електричних лампи. Осим специјалних челика никал улази у састав читавог низа технички важних легура с Cu, Mn, Cr и т.д. На пример, неке хромне легуре које садрже у своје саставу такође калцијум окарактерисане су врло високом постојаношћу према високој температури. Легуре састава 68% Ni, 28% Cu, 2,5% Fe, 1,5% Mn („монелметал“) врло је отпорна према хемикалијама и употребљава се за израду делова апаратура хемиских постројења. Легура састава 67,5% Ni, 16% Fe, 15% Cr и 1,5% Mn пружа врло велики отпор електричној струји, а отпорна је према високим температурама, те се под техничким називом „нихром“ употребљава у виду жице за израду разних апарата, који се загревају електричним путем. У низу случајева као његова замена може да послужи јетинији „фехрал“ који садржи 83% Fe, 13% Cr и 4% Al.

20) Кобалт се скоро искључиво употребљава у виду различитих легура које углавном служе за израду ивица код ножева, за крајеве код сврдала итд. Као пример може да послужи „стелит“ који садржи 35% Co, 35% Cr и 15% W, 13% Fe и 2% C. Такозване супертврде легуре („БК“, „победит“ и др.) обично су карбиди фолфрама цементирани кобалтом. Оне садрже 78 до 88% W, 6-15% Co, 5-6% C и нарочито су на цени што дозвољавају велике брзине при обради метала, тако да не губе тврдоћу ни при 1000° (сл. 380). Кобалт често такође улази у састав легура постојаних према високим температурама, и киселинама и које су предодређене за израду перманентних магнета.

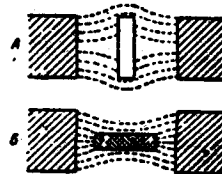
Легура састава 53,8% Fe, 29% Ni, 17% Co, 0,2% Mn („ковар“) слично „платинит“ може да се спаја са стаклом и у исто време врло је постојана према дејству живиних пара, што јој отвара велике перспективе у електротехници и радиотехници као и техници осветљења.

21) При добијању никла и кобалта из природних руда на велике тешкоће се налази при одвајању ових елемената како од других метала који се истовремено налазе у руди тако и једног од другог. Због тога је цео процес врло сложен и осим тога мења се у зависности од природе руде. На пример, при преради арсенових минерала Co и Ni, прво се ови морају оксидационим пржењем превести у смешу оксида и арсенида. Растварајући ову у HCl, удаљујемо Cu, Pb и Bi и др. помоћу H_2S , затим As и Fe — помоћу $CaCO_3$ [као $CaHAsO_4$ и $Fe(OH)_3$]. После тога постепено се додаје раствору хлорни креч, који најпре издваја Co, а затим Ni као оксиде E_2O_3 . Овим или овим путем добијени оксиди редукују се до метала. Даље рафинисање ових изводи се најчешће електролитичким путем. Светска производња никла износила је 1850 год. 100 *т*, 1900 год. 7500 *т* и 1939 год. 130 *хиљ.* *т*. (без СССР). Светска производња кобалта 1940 год. износила је око 6 *хиљ.* *т*.

22) Кристална структура α -, β - и δ -гвојзба (в. сл. 242) одговара центрисаној коцки. За γ -Fe и Ni карактеристична је структура коцке са центрисаним плjosним, за Co — хексигонално густо паковање.

23) По свом понашању у магнетском пољу све материје могу се поделити на две велике групе: диамagnetне и парамагнетне. Прве пружају пролазу магнетних линија сила већи отпор од вакуума и због тога спољашње магнетно поље тражи да их одбије од себе. Под дејством таквог поља оне се постављају управно на њ (А, сл. 381). Друге, напротив, пропуштају магнетне линије сила боље но вакуум, спољашње поље тражи да их привуче себи и оне су постављају паралелно његовом правцу (Б, сл.381).

Тако различито понашање условљено је различитим карактером унутрашњих магнетних поља у самој материји. Ако су поља свих елементарних магнета затворена једно другим, честице материје не располажу вишком магнетног момента. Заједно с тим њихова затворена унутрашња поља спречавају продирање линија сила спољашњег поља и материја се тада понаша као диамagnetна. Пошто су унутрашња магнетна поља, у крајњој линији, делимично неутралисана једна другим у свакој честици која има више



Сл. 381. Схеми дия- и парамагнетизма

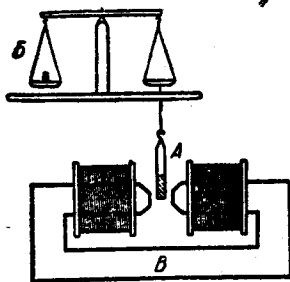
од два електрона, дијамагнетизам се испољава као општа особина материје. Међу металима она је најјасније изражена код бизмута, а међу гасовима код — водоника.

Ако у честицама материје имамо елементарне магнете, који нису затворени једни другима, они се оријентишу према спољашњем пољу и тако олакшавају пролаз његових линија сила. У оним случајевима када овај ефекат на двалада утицај дијамагнетизма, материја се показује као парамагнетна. Очевидно, да на појаву парамагнетизма мора врло повољно утицати присуство непарног броја електрона у честицама, јер магнетно поље, у крајњој линији с једним од њих мора остати отворено. Доиста молекули с непарним укупним бројем електрона (NO , NO_2 , ClO_2 и т.д.) скоро су увек парамагнетни. Напротив, молекули с парним бројем електрона с врло малим изузецима су дијамагнетични.

Најважнији од сличних изузетака је молекул O_2 чији парамагнетизам одговара постојању у њему два изолована електрона (в. IX § 3 доп. 9). Под високим притиском или у течном стању кисеоник показује већ мањи парамагнетизам, што је условљено стварањем молекула O_4 (по схеми: $2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_4 + 0,1 \text{ ккал}$). Садржај сличних молекула код гасовитог кисеоника под обичним притиском је мањи од 0,1% а у течном се повећава до 50%. За њихово стварање често везују бледо плаву боју течног кисеоника. Занимљиво је приметити сличност између O_2 и NO према тешкоћи стварања димерних облика (за разлику од NO_2 итд.). Различито од кисеоника гасовити озон је дијамагнетичан, а течан само-слабо парамагнетичан.

Испитивање магнетних особина материје доводи некада до неочекиваних резултата. На пример, црни $(\text{NH}_4)_2[\text{SbCl}_6]$ кристалише потпуно по истом типу као $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$ што не оставља, рекло би се, никакву сумњу у четворовалентност антимона. Пошто при овој валентности његов атом има један изоловани електрон, једињење мора бити парамагнетно. Међутим, експериментално је утврђен његов дијамагнетизам, што говори о присуству не јона $[\text{SbCl}_6]^{2-}$, већ једнакога броја структурно истога типа јона $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ и $[\text{SbCl}_6]^{-}$ са тровалентним и петовалентним антимоном. Доиста ова се претпоставка потврђује и црном бојом посматраног једињења (XIII § 3 доп. 27). Самим тим је доведено у озбиљну сумњу уопште цело питање о постојању једињења четворовалентног антимона (IX § 6 доп. 36).

24) Метода изучавања магнетних особина заснована је на поменутом различитом понашању према спољњем магнетном пољу. Шема апаратуре употребљаване у ту сврху показана је на слици 382. Материја која се испитује и која се налази у стакленој ампули А



Сл. 382. Шема апарата за изучавање магнетних особина материје.

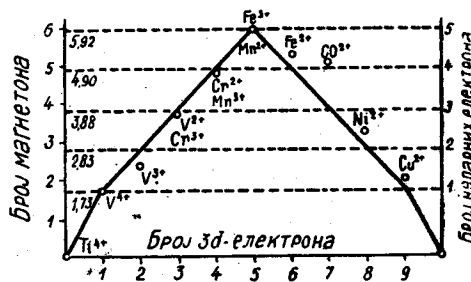
уравнотежи се на тасу терезија Б. Затим се укључи електромагнет В и одређује се привлачење или одбијање ампуле, уравнотежавајући је потребним теговима на терезијама.

25) За јединицу при магнетним испитивањима атома, јона и молекула узет је гравитетон одређен односом

$$[M_0] = [\mu_0] \cdot N = \frac{e}{m} \cdot \frac{h}{4\pi} \cdot N$$

где је m — маса електрона, e — његов набој (у електромагнетним јединицама), h — Планкова константа (IV § 2) и N — Авогадров број. Резултати се изражавају бројем магнетона на грам-атом (грам-јон, грам-молекула) материје, која се испитује.

Ако се претпостави, да целокупни магнетни моменти честица зависе само од спина њихових неспарених електрона, то сви моменти могу бити израчунати помоћу једначине: $[M] = [M_0] \sqrt{n(n+2)}$ где је n број таквих електрона.



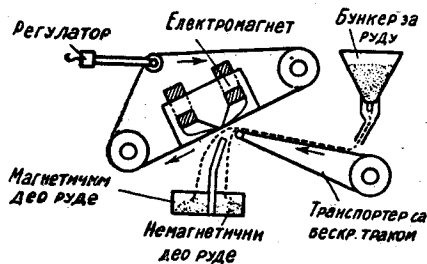
Сл. 383. Парамагнетизам јона.

На слици 383 таквом теориском израчунавању одговарају тачке пуне линије, а кружницама су означене експериментално нађене вредности (за јоне у воденим растворима). Као што се из цртежа види, поменута претпоставка углавном је потврђена огледом. Отступања појединих експерименталних података од целих бројева за вредности непарних електрона проузрокована су, изгледа, утицајем орбиталних магнетних момената (IV § 2 доп. 6.) У случају Co^{2+} могло би се претпоставити нарочито јак њихов утицај при присуству четири неспарена електрона никако не може одговорити електронској структури тог јона (2, 8, 15) За све елементарне јоне, чија је структура окарактерисана присуством само довршених електронских слојева, целокупни магнетни моменат једнак је нули.

26) Материје које се одликују изузетно јако израженим парамагнетизмом зову се феромагнетне. Таквих материја има релативно мало; од хемиских елемената овој групи припадају под обичним условима само Fe, Co, Ni. За свакога од њих одговара одређена температура (Fe — 760° , Co — 1075° , Ni — 362°), изнад које се губи феромагнетизам. Испод + 16 гадолинијум постаје такође феромагнетан.

Поред привлачења магнетом, најважнија особина феромагнетних материја је у томе што под дејством кружне електричне струје и саме постају магнетне. Занимљива и практично важна је притом јасна разлика у понашању између чистог гвожђа и челика. Док први дејствује као магнет само док се налази под утицајем струје, намагнетисана челична плоча функционише као „перманентан“ магнет. Способност никлових цевчица да се периодично скупљају и шире с фреквенцом магнетног поља искоришћена је за добијање ултразвучних таласа (X § 4 доп. 10).

27) Осим за саме елементе гвожђевог групе феромагнетизам је катактеристичан и за нека његова једињења. На томе је, например, засновано магнетско обogaћивање руда гвожђа. Схема инсталације претстављена је на слици 384. Као што се из цртежа види, иситњена руда пада на транспортер, па се затим дели на магнетни део богат гвожђем и немагнетну жаловину.



Сл. 384. Схема магнетног обogaћивања руда.

28) Вештачка промена магнетног стања материје праћена је променом њене температуре. Ова чињеница је нашла занимљиву примену у области постизања најнижих температура.

Ако се при њлађењу течним хелијумом подвргну дејству врло јаког магнетног поља, например, кристали калијумове хромне стипсе, то се топлота која се издваја при њихову намагнетисању троши на испаравање хелијума. Удаљујући овај последњи и нагло снижавајући силу поља, полази за руком да се добије знатно снижење температуре стипсе на рачун топлоте апсорбоване приликом њихова размagnetисавања. Управо оваквим путем достигнута је засада најнижа температура (II § 2 доп. 4). Занимљиво је да је као термометар притом служила сама намагнетисана материја: о температури је било могуће судити по степену њена привлачења заосталим пољима (то привлачење зависи при сталној сили поља од температуре).

29) Издвојени из једињења у врло фино диспергованом стању метали Fe, Co и Ni имају пиррофорне особине, тј. сами се од себе запале на ваздуху већ на обичној температури. Пиррофорни прах метала групе гвожђа може се добити редукцијом њихових оксида водоником. У случају гвожђа згодно је употребити јако загревање његовог оксалата, који се при томе распада по схеми: $\text{Fe}(\text{COO})_2 = 2\text{CO}_2 + \text{Fe}$.

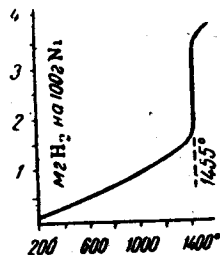
Просечни пречник честица гвожђа добијеног овим путем износи свега око 5 μ . Њиховој огромној целокупној површини додира са ваздухом има се захвалити и за јако повећање брзине оксидације. Непосредни узрок пиррофорности није толико повећање целокупне површине колико нестабилност поремећене кристалне решетке честица у поређењу са постојаном структуром одговарајућег метала.

30) Поред у главном тексту побројаних неметала Fe, Co и Ni граде на високим температурама низ једињења са Si, P, As, Sb, а такође и са Al. У неким случајевима узајамно дејство иде врло енергично. Тако, ако се на 1300° помешају Ni и Al у односу својих атомских тежина, то се постајање једињења NiAl (т.т. 1640°) дешава с експлозијом. Ка рб и д и, аналогни Fe_3C , познати су и са Co и Ni, а са самим гвожђем добијен је (у два различита облика) и карбид састава Fe_2C . Од силицида који улазе у састав феросилиција најважнији су једињења гвожђа — FeSi_2 , FeSi , Fe_3Si_2 и Fe_2Si .

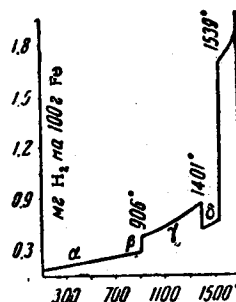
31) Сва три елемента групе гвожђа (нарочито у иситњеном стању и на повишеној температури) апсорбују доста знатну количину водоника. Та способност најјаче изражена код никла (сл. 385) омогућава да се никал употребљава као добар катализатор

при процесима хидрања разних органских материја. Одређена хемиска једињења елементарна гвожђево групе са водоником не стварају се непосредним међусобним дејством. Ипак посредним методама могу се, изгледа, добити иски чврсти хидриди типа EH_x (где $x = 1-6$). Ова врло непостојана једињења нису засада скоро нимало проучена.

Као што се види на сл. 386, растворљивост водоника у гвожђу расте при загревању (при чему γ -Fe је бољи растварач него друге модификације). Напротив растворљивост азота у гвожђу са повишењем температуре се смањује (од 1,5 по запремини на 1200° до 0,73 на 1450°). Од два позната нитрида гвожђа — Fe_4N и Fe_2N — релативно је постојанији први. За њихово добијање као што се види најбоље је γ -Fe. Са кобалтом и никлом добијени су мало постојани нитриди састава Co_3N , Co_2N , CoN , Ni_3N , Ni_2N .



Сл. 385. Растворљивост водоника у никлу.



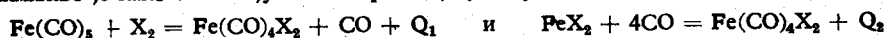
Сл. 386. Растворљивост водоника у гвожђу

32) Гвожђе, кобалт и никал способни су да апсорбују угљенмоноксид (у количинама од 30, одн. 20, одн. 7 запремина на обичној температури). При загревању могу се добити карбонилна једињења ових елемената. У случајевима Fe и Ni стварање $\text{Fe}(\text{CO})_5$ одн. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ иде полако већ под обичним притиском. Напротив, $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ ствара се само под високим притисцима угљенмооксида.

33) Пентакарбонил гвожђа $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ је жућкаста течност (т.т. -20° , т.кљ. 103°). Стварање $\text{Fe}(\text{CO})_5$ дешава се са издвајањем око 50 ккал за грам-молекул. Обично се добија загревањем редукваног гвожђа (из FeO водоником на 350°) у струји CO на $150-200^\circ$ и 100 атм. При сагоревању на ваздуху паре $\text{Fe}(\text{CO})_5$ дају врло чист и фино диспергован Fe_2O_3 , који се употребљава за глачање материјала. У отсуству ваздуха паре $\text{Fe}(\text{CO})_5$ лако се распадају изнад 140° на угљенмоноксид и метално гвожђе, што се може искористити за добијање хемиски чистог гвожђа. Наизменичним стварањем и распадањем $\text{Fe}(\text{CO})_5$ може се објаснити појава гвоздених израштаја који се каткада примећују на појединим местима гасних пламеника.

Структура молекула $\text{Fe}(\text{CO})_5$ одговара тригоналној бирамиди са атомом гвожђа у центру [$d(\text{FeC}) = 1,84 \text{ \AA}$, $d(\text{CO}) = 1,15 \text{ \AA}$]. Пентакарбонил гвожђа се не раствара у води али се лако раствара у органским растварачима. Ако се на њега дејствује алкалијама (у вакууму) ствара се карбонилхидрид гвожђа, на пример, по схеми: $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2 + \text{BaCO}_3$. Ова материја је жућкаста течност, одвартна мириса, која се мрзне на око -70° , а у слободном стању се лако разлаже ослобађајући водоник. Под дејством ваздушног кисеоника $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ запали се сам од себе с експлозијом. Напротив, у отсуству кисеоника његови водени раствори постојани су чак при кључању. Кисели карактер водоника посматраног карбонилхлорида изражеи је потпуно јасно ($K_1 = 4 \cdot 10^{-5}$, $K_2 = 4 \cdot 10^{-14}$): од њега су добијене и киселе и базне соли. Осим тога дејством јода на $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ добија се $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$. На тај начин водоничи карбонилхлорида могу бити замењени и металом и халогеном. Просторна структура овог једињења одговара тетраедру са атомом гвожђа у центру, што би одговарало формули $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{COH})_2$.

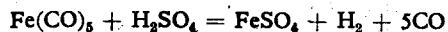
У разблаженом етарском раствору на -80° молекули хлора, брома или јода не посредно се једине са $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Обојени од жућкасте (Cl) до мркоцрвене боје (J), они производе адисије састава $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{X}_2$ мало су постојани и при загревању прелазе у карбонилхалогениде опште формуле $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{X}_2$ издвајајући један молекул CO. У низу K—Br—Cl температура прелаза повишава се износећи -35 одн. -10 одн. 0° . И сами обојени од жућкасте (Cl) до скоро црне (J) боје карбонилхалогениди $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{X}_2$ распадају се на различитим температурама: хлорид — изнад $+10^\circ$, бромид — изнад 55° , јодид — тек изнад 75° . У присуству воде они испуштају CO и дају одговарајуће халогениде двовалентног гвожђа. Занимљиво је како се мењају топлоте реакције у низу Cl — Br — J по схемама:



За Q_1 нађено је + 46, одн. + 34, одн. + 17 ккал, док за Q_2 нађено је баш обратно: + 18, одн. + 28, одн. + 39 ккал. Описани су такође и карбонилхалогениди гвожђа састава $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{X}_2$, $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{X}_3$ и $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{X}$.

Дејством безводног амонијака на $\text{Fe}(\text{CO})_5$ постају продукти делимичне замене CO , на пример $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2$. Познати су такође продукти сједињавања карбонила гвожђа са неким солима тешких метала, на пример, $\text{Fe}(\text{CO})_5 \cdot \text{HgCl}_2$, $\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot \text{Hg}_2\text{Cl}_2$, $\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot \text{SnCl}_4$.

Од других реакција пентакарбонила гвожђа нарочито је занимљиво дејство између његовог старског раствора и H_2SO_4 , које иде глатко по схеми:



Ова реакција показује, да при разлагању $\text{Fe}(\text{CO})_5$ киселинама гвожђе из карбонила дејствује аналогно металном Fe .

При стајању $\text{Fe}(\text{CO})_5$ на светлости, настаје делимично ослобођење CO праћено издвајањем жутих кристала састава $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ који се на ваздуху сами од себе запале. У отсуству ваздуха $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ разлаже се при загревању изнад 100, образујући тетракарбонил и гвожђа емпирске формуле $\text{Fe}(\text{CO})_4$. Његови зелени кристали могу се издвојити из претходно загрејаног старског раствора $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Као што показује одређивање молекулске тежине тетракарбонилу гвожђа одговара стварно утростручена формула — $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$. Загревање изнад 140° води распадању $\text{Fe}(\text{CO})_4$ на гвожђе и угљенмоноксид. На нижим температурама он се погравито распада на $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и карбонил гвожђа састава $[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2$.

34) Тетракарбонил никла $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ је безбојна течност (т.т. —25°, т.кљ. 42°). Сразмерно лако образовање овог једињења искоришћује се кад када за одвајање никла од других метала, који се налазе заједно с њим у руди. У ту сврху преко на 80° загрејане претходно редуковане руде пропушта се струја угљенмоноксида, која са собом односи створени $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Смеша гасова подвргава се затим загревању до 200° при чему се услед распадања $\text{Ni}(\text{CO})_4$ издваја врло чист никал, а угљенмоноксид враћа се поново у реакцију.

Структура молекула $\text{Ni}(\text{CO})_4$ одговара правилном тетраедру са атомом Ni у центру [$d(\text{NiC}) = 1,82 \text{ \AA}$; $d(\text{CO}) = 1,15 \text{ \AA}$]. Тетракарбонил никла не раствара се у води и не реагује са разблаженим алкалијама и киселинама. Напротив, под дејством концентроване H_2SO_4 он се запали. При чувању у затопљеној цеви $\text{Ni}(\text{CO})_4$ потпуно је постојан, а на ваздуху се постепено оксидише. Смеша његових пара са ваздухом експлозивна је. У органским растварачима $\text{Ni}(\text{CO})_4$ се лако раствара. На животињски организам дејствује аналогно слободном CO .

35) Тетракарбонил кобалта $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ гради наранџасте кристале нерастворљиве у води, али лако растворљиве у органским растварачима. При загревању до 51° ови кристали се топе, али даље повишавање температуре води делимичном одвајању CO , при чему се ствара црн карбонил састава $[\text{Co}(\text{CO})_3]_4$ који се опет са своје стране распада изнад 60° на метал и угљенмоноксид.

Ако се на $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ делује растворима алкалија, онда постаје карбонилхидрид кобалта, састава $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$. Ова материја, жуће боје, топи се на —33°, а при даљем загревању распада се на $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ и H_2 . Њена структура одговара, изгледа, формули $\text{Co}(\text{CO})_2\text{COH}$, при чему су киселе особине карбонилхидрида изражене потпуно јасно. Добијене су и неке његове соли са металима и комплексним катјонима, док производи у којима би водоник био замењен халогенима засада нису још познати.

36) Угљенмоноксид у карбонилима Fe , Co и Ni може бити замењен азотмоноксидом. На пример, познат је нитрозокарбонил састава $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$, — то је жућкаста течност (т.т. —80°), која дестилише скоро без разлагања и која је постојана према води.

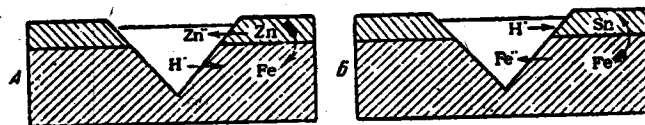
Загревајући карбониле Ni и Fe са азотмоноксидом под притиском могу се добити такође продукти у којима је CO потпуно замењен. Од таквих нитрозоједињења познати су на пример $\text{Ni}(\text{NO})_2$ и $\text{Fe}(\text{NO})_4$. Први је плав прах, мириса бадема, нерастворљив у води, али растворљив у хлороформу. Загревањем до 90° распада се с јаким ослобађањем светлости.

Црни кристали $\text{Fe}(\text{NO})_4$ могу се добити загревањем $\text{Fe}(\text{CO})_5$ са NO под притиском на 45°. То је хемиски врло активна материја. Унесе ли се на пример у разблажени раствор H_2SO_4 она се тренутно разлаже градећи $[\text{Fe}(\text{NO})\text{SO}_4]$. Последњи комплекс се може такође добити кад NO непосредно дејствује на раствор FeSO_4 и може да се издвоји у виду нечистих црвених кристала. Он се употребљава кад када за доказивање азотмоноксида или материја које га могу издвојити при распадању.

37) За добијање гвожђа човечанство употребљава руде, тј. природна нагомилана овог елемента, најчешће у облику његових оксида. Добивање метала редукцијом оксида је вештачки процес који води даљем концентрисању гвожђа. Напротив, спонтано рђање поново ствара оксиде Fe на свим оним местима где се налазе гвождени предмети, тј. практично свуда. Као последица рђања гвожђе прелази у прах, и сва свесна делатност човекова своди се на крају крајева на расејавање овога елемента

38) На појединим местима металнога предмета брзина корозије није једнака. Она је највећа на слободним крајевима, на испупчењима, док су равнији делови при осталим једнаким условима подложни корозији у мањем степену.

39) Ако се хемиски чист метал подвргне дејству влажног ваздуха или воде, првобитно издвојени водоник се у већем или мањем степену задржава на површини метала и штети га од даље корозије. Али ако постоји контакт између два разна метала, настаје галвански елемент (В. § 8 доп. 2), при чему се водоник издваја само на мање активном металу, те је, према томе, само он заштићен од корозије. Напротив, активнији метал у том случају разара се врло брзо. Зато се, на пример, рђање поцинкованог гвожђа, с једне стране, и калајисаног — са друге, при повреди заштитног слоја, дешава на сасвим различите начине. У првом случају (А, сл. 387) локална повреда површине води даљем разједању заштитног слоја цинка, док се рђање гвожђа задржава. У другом случају (Б, сл. 387), почев од повређеног места настаје даље рђање гвожђа испод нетакнутог слоја калаја. Стрелицама на обема схемама сл. 387 показан је правац прелаза електрона метала који се додирују.



Сл. 387. — Схема корозије поцинкованог и калајисаног гвожђа.

Стварање оваквих галванских елемената је главни узрок брзој корозији метала који садрже примесе метала (в. сл. 234). При овоме се некада јављају занимљиве индивидуалне особине. На пример, брзина корозије магнезијума (у раствору NaCl) веома се повећава под утицајем незнатних примеса (реда 0,02%) Fe, Co, или Ni, док присуство знатних примеса Mn, Al, Cd и Sn практично не утиче на корозију. У неким случајевима незнатан додатак другог метала (на пример, 0,2% Cu гвожђу), напротив, чува основни метал од корозије.

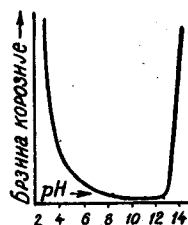
Као полови (катада и анода) галванског елемента не морају бити разни метали, већ и многи други саставни делови система који се налазе у тесном контакту један с другим. На пример, при рђању обичног челика који садржи угљеника улогу катоде играју зрнца цементита (Fe_3C), а улогу аноде — зрнца чистог Fe. Напротив, висока хомогеност врло чистих метала много повећава њихову отпорност према корозији. Велика отпорност према корозији својствена је такође легурама са структуром чврстих раствора (XI § 3 доп. 5), која је карактеристична за челике који не рђају.

40) Са гледишта напонског реда метал мора бити утолико подложнији корозији уколико се у реду налази више улево. Али уствари постоје и отступања од овог правила. То се опажа у случајевима када је површина метала лако покривена чврстом и еластичном покожицом каквог његовог у води скоро нерастворљивог једињења. Без обзира на то што је та покожица каткада толико танка и прозрачна да се не примећује голим оком, она је ипак способна да сачува метал од додира са спољном средином и самим тим од корозије. Као пример може да послужи покожица Al_2O_3 на металном алуминијуму, због чега предмети начињени од овог метала имају мало мат изглед, али под обичним условима нису опште подложни корозији.

Ово стварање чврсте заштитне покожице тако карактеристично за алуминијум у његовом обичном стању, може настати и код гвожђа, но само под нарочитим условима: при контакту метала с концентрованом азотном киселином. Створени слој оксида толико је танак да је оку неприметан и супротно обичној рђи врло чврст. Али пошто је он врло крт пасивно стање Fe лако се нарушава. Заштитне покожице могу се много боље добити путем покривања површине гвоздених предмета слојем фосфата Mn и Fe, што се покатад искоришћује у техници (тзв. ф о с ф а т и р а њ е).

41) Сви услови који су у стању да створе заштитне покожице или да повећају њихову јачину, очевидно повећавају постојаност метала према корозији. Материје које дејствују у том правцу (инхибитори корозије) за многе метале су у ствари јака оксидациона средства. На пример за гвожђе као антикорозиони додатак води (у количинама до 0,1%) много се употребљава натријумхромат. Као други добар инхибитор корозије Fe је натријумхексаметафосфат (IX § 5 доп. 30). Пасивирајуће дејство на гвожђе има такође јон OH^- . Напротив, повећање концентрације јона H^+ (захваљујући CO_2 у води која се налази у додиру са металом) води знатном убрзању корозије. Код метала, који граде амфотерне хидроксиде максимум постојаности према корозији постиже се при средњим вредностима pH (сл. 388).

Сваки утицај који омогућава скидање заштитне покожице метала или њено раскидање појачава корозију. Један од најјачих стимуланса корозије је Cl^- који уствари проузрокује врло брзо нагризање већине метала у морској води. Велику улогу игра количина кисеоника раствореног у води, који убрзава корозију везујући њене примарне продукте. При истовременом присуству и корозивних стимуланса и инхибитора постојаност метала много зависи од односа њихових концентрација (сл. 389).

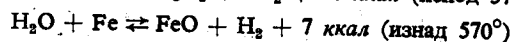
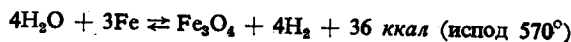


Сл. 388. Зависност брзине корозије цинка од pH средине.

42) Врло је занимљива електрична метода заштите парних котлова од корозије. У котлоу се сместе аноде, изоловане од зидова док као катода служе сами зидови котла. Слаба струја пропуштена кроз такав уређај дејствујући слично галванском елементу $\text{Zn}-\text{Fe}$ (сл. 387А), угушује првобитну хемиску реакцију корозионог процеса и самим тим је отстрањује. Истовремено она спречава таложње чврстог слоја камена на зидове котла. Потрошња електричне енергије износи притом свега око 2 *кwh*-ч/дан за 100 m^2 површине котла.

43) За потпуно скидање зарђалог слоја са предмета од гвожђа, а да се не оштети њихова површина употребљава се обично сона или сумпорна киселина са специјалним додацима који спречавају растварање метала путем адсорпције на њему.

44) Дејство водене паре на гвожђе на високим температурама води стварању оксида Fe и водоника према једначинама:



Пошто су оба процеса реверсивна свакој температури одговара одређено равнотежно стање. На пример, на око 700° оно је окарактерисано односом парциалним притисака воде паре и водоника, једнаким приближно 0,4. Даље повишавање температуре води повећању тог односа; напротив, снижавање његовом смањењу. Према томе на релативно ниским температурама кисеоник се везује претежно за гвожђе а на високим — за водоник. На овој реакцији заснована је метода техничког добијања водоника. Процес се обично изводи на температурама од око 700° . Оксидисано гвожђе се редукује загревањем у струји воденога или генераторскога гаса и затим се поново уводи у реакцију.

45) Ниже су дате топлоте стварања неких једињења двовалентног никла и тровалентног гвожђа (*ккал/г-екв*):

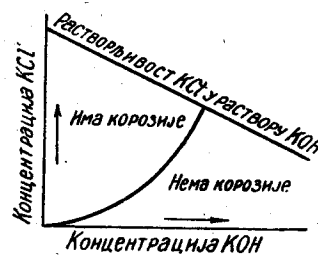
NiF_2	NiCl_2	NiBr_2	NiI_2	NiO	NiS	NiSe	NiTe	Fe_2O_3	FeCl_2
79	37	27	11	29	10	7	5	33	32

Топлоте стварања једињења двовалентног Co и Fe су блиске вредностима за аналогна једињења никла.

46) Једињења једновалентних Fe , Co и Ni позната су углавном у облику нитрознних комплекса. Од једињења гвожђа која припадају овамо познате су црвене соли, састава $\text{K}[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}]$ и $\text{K}[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_3]$. Прва од њих може се добити дејством алкалија на производ који постаје дејством NO на сулфид гвожђа размућен у Na_2S ; друга се ствара када се NO пропусти кроз раствор FeSO_4 који садржи $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Блиски деривати кобалта и никла имају донекле други састав — $\text{K}_2[\text{E}(\text{NO})_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$; то су кристали лако растворљиви у води, бронзане (Co) или плаве (Ni) боје. Они постају када се смеша макакве соли ових метала и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ налази у атмосфери NO , и релативно су постојани, јер се могу растворити у води и поново издвојити из раствора без разлагања.

Редукијом $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ металним калијумом у течном амонијаку може да се добије у облику аморфне црвене материје комплексни цијанид једновалентног никла, састава $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_3]$. На ваздуху се он доста брзо разлаже. Слична једињења једновалентног Fe и Co постају, изгледа, у растворима при електролитичкој редукији $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или $\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$. У воденом раствору $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_3]$ споро се разлаже с издвајањем водоника, а у присуству NO ствара се наранџастоцрвена једињење састава $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_3\text{NO}]$. Адисијом угљенмоноксида на једињење $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_3]$, која се тако лако дешава, постаје канаринско жут производ састава $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_3\text{CO}]$, врло склон распадању при чему постају $\text{Ni}(\text{CN})_2$ и $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

Дејством NiI_2 на цинк у праху у атмосфери NO при загревању може се добити нитројодид никла састава $\text{Ni}(\text{NO})\text{I}$. То је зеленкасто-црна кристална материја мало растворна



Сл. 389. Утицај смеше KCl и KOH на корозију Fe .

у води и постепено се разлаже у њој. Добивени су били такође аналогни бромид и хлорид. Код кобалта је познат мрко-црн нитрозојодид — $\text{Co}(\text{NO})_2\text{J}$, који се топи на 131° и почиње да се разлаже на око 210° .

Једновалентност елемената групе гвожђа код посматраних једињења, могућно, само је формална. Стварно, NO може да учествује у образовању једињења не само као неутрални молекул или позитивно једновалентан радикал, већ и као радикал негативно једновалентан (IX, § 3, доп. 23). С друге стране, испитивање $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_3]$ показало је да је овај комплекс диамagnetичан, тј. вероватно одговара структури $\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$ са непосредном валентном везом између оба атома никла.

47) Цијанидном једињењу никла, у коме је никал формално н у л т в а л е н т а н, одговара формула $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$. Ово се једињење добива дејством вишка металнога калијума на раствор $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ у течном амонијаку. У слободном стању овај комплекс је веома непостојана материја боје бабра. На ваздуху брзо поцрни, а са водом реагује по схеми: $2\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4] + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_3] + 2\text{KCN} + 2\text{KOH} + \text{H}_2$. Дејством угљенмооксида на $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ [или $\text{Ni}(\text{CO})_4$ на цијаниде] постају, изгледа, мешовити карбонилцијаниди састава $\text{K}_3[\text{Ni}(\text{CN})_3\text{CO}]$, $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{CO})_2]$ и $\text{K}[\text{Ni}(\text{CN})(\text{CO})_2]$.

48) Феро-оксид може се добити загревањем Fe_2O_3 у струји H_2 или CO , кобалто-оксид и никалоксид — јаким загревањем својих карбоната у одсуству ваздуха. По својој кристалној структури сва три оксида припадају типу NaCl . Њихове тачке топљења леже на 1377 одн. 1810 , одн. 1990° .

49) При неутрализацији киселих раствора хидроксида Fe , Co и Ni таложе се при вредностима pH око 7. Дејство алкалија на соли кобалта води у почетку стварању плавога талога, који затим прелази у ружичастоцрвени $\text{Co}(\text{OH})_2$. Мешовити хидроксиди гвожђа састава који лежи између $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ образују се одмах дејством алкалија на смешу соли дво- и тривалентнога гвожђа.

50) Највеће знаке амфотерности од ових хидроксида показује $\text{Co}(\text{OH})_2$, растварајући се у вишку концентрованих алкалија са плавољубичастом бојом. Неки кобалтити, који се притом стварају, издвојени су и у кристалном стању, например, црвенољубичасти $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{OH})_4]$ и $\text{Ba}_2[\text{Co}(\text{OH})_6]$.

Кључањем врло фино уситњеног (редукованог) гвожђа са 50% NaOH у одсуству ваздуха може се добити раствор хипоферита натријума — $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{OH})_4]$. Увођењем у овај раствор баријумовог јона таложни се кристалиничан безбојни $\text{Ba}_2[\text{Fe}(\text{OH})_6]$. Аналогна једињења $\text{Ni}(\text{OH})_2$ нису била издвојена, али и она се изгледа стварају при великом вишку јаким алкалија. Кисела дисоцијација $\text{Ni}(\text{OH})_2$ сасвим је незнатна $K_1 = 6 \cdot 10^{-19}$.

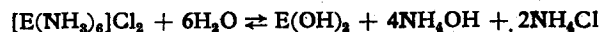
51) Промена боје при поступном анхидровању јасно се види у случају $\text{CoCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$:

x	6	4	2	1,5	1	0
боја	ружичаста	црвена	ружичасто-љубичаста	тамноплаво-љубичаста	плавољубичаста	бледо-плава

Делимично анхидрован већ на обичној температури $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ у зависности од степена влажности прима ову или ону боју. На томе се заснива примена вате или тканине натопљене његовим раствором у својству х и г р о м е т р а, тј. инструмента који служи за одређивања (у овом случају — грубо) влажности ваздуха. При повишењу температуре јон кобалта чак и у раствору губи један део воде с којом је био везан, што се дешава с променом боје раствора при загревању. У истом том смислу утиче и додавање разних материја (на пример, CaCl_2 , концентроване HCl , алкохола), које су у стању да дехидратизују Co^{2+} и замене у његовој унутрашњој сфери молекуле воде јонима Cl^- .

52) Већина соли двовалентних елемената групе гвожђа може се добити растварањем метала (или њихових оксида) у одговарајућим киселинама. Занимљиво је притом да, ако се на Fe делују нахладно разблаженим растворима чак и тако јаким оксидационих средстава, као што су HNO_3 , HClO_3 итд. добијају се соли двовалентнога гвожђа.

53) У безводном стању већи део соли Fe^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} способан је да веже још десет молекула амонијака. Овакве комплексне амонијакате вода разлаже у већем или мањем степену, издвајајући хидроксиде одговарајућих метала по схеми, например:



Пошто се у низу $\text{Fe}^{2+} - \text{Co}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$ постојаност амонијаката повећава, најпотпунију хидролизу у раствору претрпе једињења Fe^{2+} . Али при врло високим концентрацијама амонијака и амонијумових соли амонијакати гвожђа ипак се могу добити из водених раствора (у одсуству киселина). У случају Co^{2+} , а нарочито Ni^{2+} , равнотежа под дејством вишка амонијака и амонијумових соли помера се још више налево. Тиме се, например, објашњава чињеница да амонијак (супротно јаким алкалијама), таложни хидроксида $\text{E}(\text{OH})_2$ само непотпуно, а у присуству довољне концентрације амонијумове соли таложење се може са-

свим спречити. Упоредо са спречавањем хидролизе амонијаката, амонијумове соли су у стању да растварају хидроксиде $E(OH)_3$ просто путем повећања концентрације јона NH_4^+ , сагласно схеми: $E(OH)_3 + 2NH_4^+ \rightleftharpoons E^{3+} + 2NH_4OH$.

Дејство ваздушног кисеоника на ове амонијакате испољава се различито зависно од природе E^{2+} . Захваљујући брзој оксидацији $Fe(OH)_2$ у практично нерастворљив $Fe(OH)_3$, равнотежа раније поменуте реакције хидролизе за све време помера се надесно, што води потпуном распаду амонијаката. При оксидацији Co^{2+} у Co^{3+} која се лако дешава у амонијачној средини ваздушним кисеоником образују се врло постојани амонијакати тривалентног кобалта. Најзад на растворе амонијаката никла кисеоник је без утицаја. Од ових, са састава $[Ni(NH_3)_6](ClO_4)_2$ толико је тешко растворна да може да се искористи заквантитативно одређивање никла. Занимљиво једињење хексаамонијаката никла је његов полијодид $[Ni(NH_3)_6](I_3)_2$.

Поред амонијаката познат је низ комплексних једињења Fe^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} са разним органским материјама (углавном с таквим које у свом саставу садрже хидроксилне групе) при чему се многи од тих комплекса одликују великом постојаношћу.

54) Халогениди Fe^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} кристалишу под обичним условима већином са 6 молекула H_2O и (изузев флуорида) лако се растварају не само у води него и у алкохолу. У безводном стању, боја халогенида ових елемената много зависи од природе аниона, као што се види из упоредног прегледа њихових боја.

	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Fe ²⁺	безбојан	безбојан	зеленкастожут	црвеномрк
Co ²⁺	црвенкаст	бледоплав	зелен	црн
Ni ²⁺	жућкаст	жутомрк	тамномрк	црн

Тачке топљења и тачке кључања халогенида EX_2 су доста високе. На пример, $FeCl_2$ топи се на 672° и кључа на 1030° . У парама хлорида гвожђа постоји равнотежа $Fe_2Cl_4 \rightleftharpoons 2FeCl_2$ која се све више помера надесно са повишењем температуре. Код CoJ_2 поред црног облика, познат је и мање постојан жут облик. Различито понашање $CoCl_2 \cdot H_2O$ и $NiCl_2 \cdot H_2O$ према ацетону (у коме се прва со лако раствара, а друга скоро не раствара) може да се искористи за издвајање кобалта од никла.

Са одговарајућим солима алкалних метала халогениди EX_2 дају двојне соли, углавном, типа $M[EX_3]$ или $M_2[EX_4]$. Установљено је оптичким испитивањем да постојаност комплексног јона $[CoX_4]^{2-}$ опада у низу $Cl - Br - I$.

55) Цијаниди двовалентних елемената групе гвожђа дају аморфне талоге жућкастомрке (Fe), сивкастocrвене (Co) или јабучнозелене (Ni) боје, када се растворима одговарајућих соли дода KCN. У вишку KCN ови талози се лако растварају, градећи комплексне цијаниде, чије су особине код сва три ова елемента битно различите.

56) Најпростији су односи код никла. У присуству вишка CN^- првобитно издвојен талог поново се раствара, образујући жуте комплексне анионе $[Ni(CN)_4]^{2-}$. Одговарајуће соли алкалних метала, на пример, жут $Na_2[Ni(CN)_4] \cdot 3H_2O$ или наранџаст $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ лако се анхидрују и добро се растварају у води. Јаке киселине их разликују са издвајањем $Ni(CN)_2$. Јон $[Ni(CN)_4]^{2-}$ има структуру квадрата са атомом Ni у центру. Његова константа непостојаности једнака је $3 \cdot 10^{-16}$.

При поступном додавању KCN раствору који садржи јоне $[Ni(CN)_4]^{2-}$ боја течности преко наранџасте прелази у црвену. Ова промена боје условљена је образовањем постојаног комплексног јона $[Ni(CN)_6]^{4-}$ само при великом вишку CN^- . Дејством калијумовог амалгама у (атмосфери водоника) боја раствора $K_2[Ni(CN)_4]$ такође се мења у црвену, но при томе се већ ствара $K_2[Ni(CN)_3]$.

57) Ако се на $Co(CN)_2$ дејствује калијумцијанидом (нахладно), добија се зелен раствор, који затим постепено добија црвену боју и при довољној концентрацији издваја се љубичаст, кристаласт талог састава $K_4[Co(CN)_6]$. Опран алкохолом и етром (ради удаљавања воде), овај талог се може чувати без промене, али само у отсуству кисеоника, који лако оксидише Co^{2+} у Co^{3+} . У хладној води $K_4[Co(CN)_6]$ лако се раствара са црвеном бојом, а при загревању раствора настаје оксидација Co^{2+} , која се врши на рачун водоничних јона воде (ако је спречен приступ ваздушног кисеоника):



Нарочито лако (већ при слабом загревању) иде ова реакција у присуству вишка јона CN^- . Према томе $K_4[Co(CN)_6]$ (исто онако као и други комплексни цијаниди двовалентнога кобалта) изванредно је непостојан под обичним условима. Сама по себи, константа непостојаности комплексног јона $[Co(CN)_6]^{4-}$ једнака је $8 \cdot 10^{-20}$.

58) Ако се на раствор соли Fe^{2+} дејствује вишком KCN, онда се првобитно издвојени талог фероцијанида понова раствара, захваљујући стварању комплексних аниона

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$]. Калијумфероцијанид издваја се из раствора у виду жутог кристалохидрата састава $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, који губи кристалну воду на 87° . Раније су ову со добијали то-пљењем разних отпадака са кланице (на пример крви) с поташом и гвоздејним опилцима, што јој је и дало техничко име „жута крвна со“. Данас се калијумфероцијанид добија из масе, која служи за пречишћавање светлијег гаса и у којој се задржавају цијанска једињења, која су се створила при сувој дестилацији каменог угља.

Комплексни анјон $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ врло је постојан (константа непостојаности има величину реда 10^{-37}) и због тога раствори фероцијанида не показују реакцију ни на Fe^{2+} ни на CN^- . Он је потпуно постојан и према ваздуху и киселинама и алкалијама и у вези с тим, није отрован. С обзиром на дисоцијацију прва два водоника, $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ припада врло jakim киселинама, док је њена даља дисоцијација већ приметно слабија ($K_3 = 1 \cdot 10^{-2}$, $K_4 = 5 \cdot 10^{-5}$). Њене соли алкалних метала су лако растворне у води, али већина соли двовалентних метала тешко се раствара. Од тровалентних катјона неки такође дају са анјонима фероцијановодоничне киселине тешко растворљива једињења. Ту долази, на пример, и интензивно плава со тровалентног гвожђа састава $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, која се зове „берлинско плаво“ и употребљава као минерална боја. У води и киселинама берлинско берлинског плавог служи у хемиској анализи за доказивање јона Fe^{3+} .

Дејством концентроване HCl на јак раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ може се издвојити слободна фероцијановодонична киселина у виду белог талога. У сувом стању она је постојана, а у присуству влаге делимично се оксидише на ваздуху и постепено плави. У води и алкохолу $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ се лако раствара. Њена најкарактеристичнија особина је јасно изражена склоност за стварање комплекса. На пример, занимљиви су кристални производи адитије сумпорне киселине састава $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{SO}_4$.

Осим неорганских једињења фероцијановодонична киселина везује такође различите кисеоничне органске материје (етре, алкоhole, алдехиде и др.). Од њих највећи значај има безбојни комплекс са етром, који лако постаје при узајамном дејству обе материје, а чији је састав $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Пошто се он у води много теже раствара него слободна фероцијановодонична киселина, то се за добивање ове киселине обично употребљава овај комплекс, из кога се затим стар удаљује пажљивим загревањем. До извесне мере склоност ка даљем стварању комплекса сачувана је и код соли $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, с којима су добивена таква сложена једињења као на пример $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

59) Роданиди $\text{E}(\text{NCS})_2$ лако се растварају у води. Из раствора они се обично издвајају у облику $\text{Fe}(\text{NCS})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (зелен), $\text{Co}(\text{NCS})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (љубичаст) и $\text{Ni}(\text{NCS})_2 \cdot 1\frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ (жутомрк). Са роданидима алкалних метала и амонијума лако гради комплексна једињења типа, углавном, $\text{M}_2[\text{E}(\text{NCS})_4]$ и $\text{M}_4[\text{E}(\text{NCS})_6]$. За кобалт је карактеристичнији први тип, за гвожђе и никал — другт.

Комплексни роданиди Fe^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} релативно су непостојани и по карактеру дисоцијације у раствору припадају типу двојних соли. Од њих су најзанимљивији једињења кобалта, која у већини случајева имају у безводном стању интензивно плаву боју. При растварању у малој количини воде ова се боја одржава, али разблаживањем водених раствора добива се ружичастоцрвена боја карактеристична за Co^{2+} . На стварању комплексног роданида заснована је често употребљавана метода аналитичке хемије за доказивање кобалта. Да би се повећала осетљивост реакције обично се примењује екстракција добијеног једињења смешом амилалкохола и етра. Место стварања алкохолно-етарског слоја може се реакција извести додавањем ацетона раствору. Тада се осетљивост реакције још више повећава.

60) Нитрати $\text{E}(\text{NO}_3)_2$ могу се добити растварањем одговарајућих метала у разблаженој HNO_3 нахладно. Сви су лако растворљиви у води и из раствора се издвајају под обичним условима као кристалохидрати састава $\text{E}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

61) Карбонати Fe^{2+} , с једне стране и Co^{2+} и Ni^{2+} — с друге, унеколико се разликују по начину свог постајања. Карбонат двовалентног гвожђа (FeCO_3) издваја се као бео талог када се на растворе соли Fe^{2+} дејствује растворљивим неутралним карбонатима (на пример Na_2CO_3). У влажном стању он брзо позелени, а затим помрчи на ваздуху услед потпуне хидролизе и оксидације, при чему се ствара $\text{Fe}(\text{OH})_2$. У води која садржи CO_2 карбонат Fe^{2+} приметно се раствара услед постајања бикарбоната. Познат само у раствору $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ лако се (нарочито при загревању) поново распада уз издвајање CO_2 и воде, при чему практично уј чистој води нерастворни FeCO_3 прелази на ваздуху у $\text{Fe}(\text{OH})_2$. То што се $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ лако ствара чини да се у природним водама врло често налази растворено гвожђе. Даље распадање овог једињења проузрокује (напореда с распадањем бикарбоната Ca и Mg) стварање талога, који има утолико више црвеномрку боју уколико више садржи ферооксида. У природи се каткада често налази на велике количине FeCO_3 у виду минерала сидерита, који се сматра као добра гвоздена руда.

Дејством неутралних карбоната на растворљива једињења Co^{2+} и Ni^{2+} издвајају се њихови бази и карбонати. Неутрални карбонати оба елемента таложу се у облику љубичасто-црвеног односно бледо-зеленог кристалохидрата састава: $\text{E}(\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, само деј-

ством бикарбоната алкалних метала на растворе њихових соли. Безводни кобалт CoCO_3 (ружичаст) и NiCO_3 (плавкастозелен) могу се добити загревањем њихових кристалохидрата у затопљеној цевчици на 140° . Са карбонатима алкалних метала и амонијума карбонати Co^{2+} и Ni^{2+} граде у води тешко растворљиве двојне соли типа $\text{M}_2[\text{E}(\text{CO}_3)_2]$ које се већим делом издвајају са четири молекула кристалне воде.

62) Оксалати Fe^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} тешко се растварају у води и обично се из раствора таложе као кристалохидрати састава $\text{E}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Са оксалатима алкалних метала они лако граде двојне соли типа $\text{M}_2[\text{E}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$. Док су двојни оксалати Co и Ni тешко растворни у води, одговарајућа једињења Fe већим делом су лако растворна. Златножута со састава $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ налази примену у фотографији.

63) Сулфати посматраних елемената издвајају се из раствора обично као кристалохидрати састава $\text{ESO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. За сулфат никла карактеристичан је такође кристалохидрат састава $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, познат у два облика — плав и зелен. Први се издваја из раствора у интервалу $31,5$ до $53,3^\circ$, други — на вишим температурама. У безводном стању FeSO_4 је бео, CoSO_4 црвен, а NiSO_4 жут. У низу Fe—Co—Ni термичка постојаност сулфата се донекле повећава. Са сулфатима алкалних метала они лако граде двојне соли типа шенита — $\text{M}_2[\text{E}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. У ове спада, на пример, бледозелена со гвожђа — $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, која се употребљава у хемиским анализама (тзв. Морова со). Аналогна по саставу плавозелена со никла служи као уобичајени полазни материјал при никловању. Што се тиче гвожђа, издвојена је била такође шениту одговарајућа слободна комплексна киселина — $\text{H}_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$. Сулфати Fe , Co и Ni налазе се покаткад у природи, где постају оксидационим одговарајућих сулфида.

64) Сулфиди Fe^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} издвајају се као црни у води практично нерастворни талози када се растворима њихових соли дода $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Од њих после таложења сва три сулфида ES лако се растварају у разблаженим киселинама, чак и тако slabим као што је сирћетна киселина. При стајању у течности CoS и NiS брзо прелазе у тешко растворљиву модификацију, док се понашање FeS према киселинама битно не мења. На ваздуху влажан талог сулфида гвожђа лако се оксидише у FeSO_4 . Сулфиди кобалта и никла веома су склони образовању колоидних раствора.

Сва три сулфида срећу се у природи и осим таложења из водених раствора могу се такође добити загревањем елемената при чему реакција тече веома енергично. Они кристалишу по типу NiAs (сл. 367). Практичну примену налази углавном FeS (т.т. 1193°), који служи као уобичајени полазни материјал за добивање сумпорводоника. Хидросулфид гвожђа $[\text{Fe}(\text{SH})_2]$ или њему одговарајућа базна со $[\text{Fe}(\text{SH})\text{OH}]$ је најважнији саставни део лековитог блата.

65) Природни ферооксид служи, на пример, за добивање „менделеевскога к и т а", који је предложио Д. И. Менделеев и који се у хемиским лабораторијама много употребљава. Он се добива стапањем 100 тежинских делова колофоније с 25 делова воска, после чега се испољеној маси дода 30—40 делова жареног оксида и затим, 0,1—1 део фирнајса (или ланенога уља). Менделеевски кит лепо приања за стакло, метале и т.д. (нарочито ако се они претходно слабо загреју).

66) Оксид кобалта употребљава се за бојење стакла у разне нијансе плаве боје. Он отпушта кисеоник већ изнад 370° . Добивен термичким разлагањем $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2$ оксид никла обично садржи мање кисеоника, него што одговара формули Ni_2O_3 .

67) Занимљиво искоришћавање процеса оксидације двовалентног гвожђа у тровалентно дешава се у ћелијама гвожђевих бактерија. Ове апсорбују из околине соли Fe^{2+} и кисеоник, при чему у унутрашњости њихових организама тече реакција приближно изражена једначином: $4\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{CO}_2$. Енергија која се при томе ослобађа служи бактеријама за одржавање њихове животне делатности. Оксидација гвожђа је према томе акт дисања гвожђевих бактерија и одговара оксидацији угљеника у организмима виших животиња.

Бактерије гвожђа размножавају се углавном у водама гвожђевитих извора, мочвара, рибањака, и т.сл. Не ретко опажа се масовно развиће њихових колонија у водоводним цевима. После изумирања бактерија, хидроксид гвожђа који се скупио у њихове организме слеже се на дно базена у којима су живеле што током времена изазива стварање великих налазишта руда гвожђа.

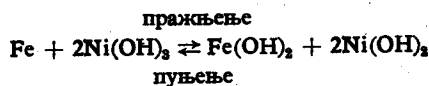
68) При неутрализацији киселих раствора соли Fe^{2+} хидроксид гвожђа таложи се при $\text{pH} = 3$. Одговарајуће његове соли с врло слабо израженим киселим функцијама — *ферити*, аналогно су по саставу алуминатима и изводе се од једнобазне гвожђасте киселине — HFeO_2 . Жути или црвени ферити натријума и калијума могу се добити како из раствора $\text{Fe}(\text{OH})_2$ у концентрованим алкалијама, тако и стапањем Fe_2O_3 са содом или погашом. У води се они хидролизују до одговарајућих алкалија и Fe_2O_3 . На добијању (на 1100° по схеми: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{CO}_2 \uparrow + 2\text{NaFeO}_2$) и накнадној хидролизин NaFeO_2 заснована је једна техничка метода добивања каустичне соде. Осим алкалних познати су такође ферити алкалоземних и неких других метала. Занимљиво је, да издвојени по саставу слични ферити имају различите кристалне структуре и магнетна својства. Тако је

$Mg(FeO_2)_2[d(FeFe) = 3,46 \text{ \AA}]$ феромагнетан, док је $Zn(FeO_2)_2[d(FeFe) = 2,97 \text{ \AA}]$ парамагнетан.

69) Као једињење гвожђасте киселине ($HFeO_2$) са $Fe(OH)_2$ као базом може се сматрати минерал магнетит — Fe_3O_4 . Њему по саставу одговарајући црни фероферриоксид може се добити јаким жарењем Fe_2O_3 (сл. 390) и добија се у облику ковачина при врелој обради челичних израђевина (а такође при сагоревању гвожђа у праху на ваздуху). На 1590° фероферриоксид се топи, а при још вишим температурама испушта део кисеоника прелазећи у FeO . Пошто се природни магнетит не раствара у алкалијама и киселинама, а одликује се довољно добром електропроводљивошћу, он се каткада — искоришћује за израду електрода, које се примењују у различним електрохемиским процесима. Оксиди по саставу аналогни магнетиту познати су и у случају Co и Ni .

70) Са великим вишком јаких алкалија хидроксид Co може да гради хидроксополи. Неке од ових соли биле су издвојене и у кристалном стању. Као пример може да послужи зелен кобалтат калијума — $K_3[Co(OH)_6]$.

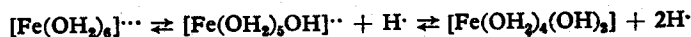
71) Осим оксидацијом чисто хемиским путем $Ni(OH)_2$ може се превести у никелихидроксид још и електрооксидацијом у алкалној средини. На овоме процесу, упоредо са искоришћавањем јаких оксидационих особина $Ni(OH)_2$ ради поновног добијања електричне струје, заснива се дејство *алкалних акумулатора*. Њихова једна електрода формирана је од праха металног гвожђа а друга од хидратисаног никелиоксида. Обе електроде спуштене су у раствор KOH (коме се често додаје $LiOH$), који приметно повећава капацитет акумулатора). Хемиски процеси који се дешавају при пражњењу и пуњењу акумулатора могу се представити схемом:



Напон на половима алкалног акумулатора при пражњењу једнак је приближно 1,3 волта, а при пуњењу 1,8 волти. Данас се за израду алкалних акумулатора уместо гвожђа употребљава кадмијум.

Различито од обичног оловног акумулатора (X § 6 доп. 31) алкални акумулатор добро издржава пуњење и дуготрајно стајање у испражњеном стању. Захваљујући томе, а такође сразмерно малој тежини и већој постојаности према потресу, он се често употребљава за опслуживање различних покретних уређаја. Главни недостатак алкалног акумулатора је његов знатно мањи коефицијент корисног дејства. Зато је за веће стационарне уређаје целесходнији оловни акумулатор.

72) Безбојност јона Fe^{3+} може очигледно да се докаже, ако се створе услови, који практично искључују хидролизу. Таквим условима одговара, на пример, растварање $Fe(ClO_4)_3$ у моларном раствору $HClO_4$: добија се безбојни раствор који пожути тек при разблажењу. Појава боје везана је с реакцијама по схеми:

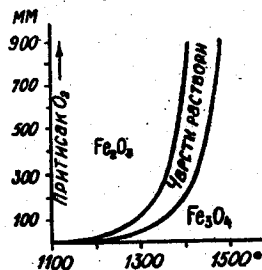


тј. везана је са заменом молекула воде, који непосредно окружују Fe^{3+} , јонима OH^- који се лако деформишу (в. XIII § 3).

73) Константа непостојаности комплексног јона $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ једнака је $6 \cdot 10^{-36}$. За тровалентни никел познато је мало комплексних једињења са сложеним органским супституентима у унутрашњој сфери. Неки од њих су при обичним условима потпуно постојани.

74) Безводни *халогениди* (FeX_3) могу да се добију дејством одговарајућих слободних халогена на метално гвожђе. Изузетак чини само јод, који трљан спрашеним Fe даје производ који по саставу одговара формули Fe_3J_8 (или $2FeJ_3 \cdot FeJ_2$), тј. који у себи садржи поред тровалентног и двовалентног гвожђе. Даље разлагање његово потапом према реакцији $Fe_3J_8 + 4K_2CO_3 = 8KJ + Fe_2O_4 + 4CO_2$ служи каткад за техничко доизјање калијумјодида, полазећи од слободног јода.

Кристалохидрат, $FeF_2 \cdot 3H_2O$, који се издваја при испаравању раствора $Fe(OH)^3$ у флуороводоничној киселини безбојан је, а безводан флуорид гвожђа обојен је зелено. С флуоридима алкалних метала лако даје двојне соли типа углавном $M_2[FeF_6]$ и $M_3[FeF_6]$. Добијена је такође слободна киселина која одговара последњем типу соли — $H_2[FeF_6] \cdot 3H_2O$.



Сл. 390. Равнотежа термичке дисоцијације Fe_2O_3

Црномрк FeCl_2 (т.т. 304° , т.к. 324°) може се лако пречистити сублимацијом (у присуству ваздуха). Густина његових пара на 400° одговара удвојеној формули (Fe_2Cl_6), а изнад 750° — простој. Повишење тачке кључања алкохолних и старских раствора указује на просту формулу ферихлорида који се налазе у њима. На ваздуху FeCl_2 се лако расплињује. С хлоридима низа метала он је способан да даје двојне соли углавном типа $\text{M}[\text{FeCl}_4]$ и $\text{M}_2[\text{FeCl}_6]$. Слободне киселине које им одговарају екстрахују се етром из сонокиселих водених раствора ферихлорида.

Структура молекула Fe_2Cl_6 у гасној фази одговара показаној на сл. 240, тј. она је аналогна структури молекула Al_2Cl_6 . При загревању чврстога ферихлорида изнад 200° , упоредо са испаравањем почиње делимична дисоцијација по схеми: $2\text{FeCl}_2 \rightleftharpoons 2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2$. Аналогна дисоцијација мркоцрвеног FeBr_2 иде још знатно лакше, а ферииодид је већ на обичној температури непостојан (и зато у чистом стању није издвојен).

75) Од халогенида тровалентнога кобалта најпостојанији је зеленомрк CoF_2 , који се може добити дејством флуора на CoF_3 на 300° . Позната су такође нека његова комплексна једињења, например, $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$ и $[\text{CoF}_2(\text{NH}_3)_4]$. Отворено зелен кристалохидрат $2\text{CoF}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ издваја се на охлађеној платинској аноди при електролизи раствора CoF_2 у 40% -тој HF . Водом се он потпуно хидролизује градећи $\text{Co}(\text{OH})_2$. Врло непостојан тамнозелен CoCl_2 може да се добије дејством водоникхлорида на Co_2O_3 у мраку на -5 испод слоја сувог етра.

76) Прост цијанид тровалентног гвожђа није познат. Напротив, једињења ферицијановодоничне киселине добро су проучена. Комплексан јон $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ врло је постојан (константа непостојаности има ред величине 10^{44}). За добивање $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ употребљава се обично оксидација $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ слободним хлором у разблаженој соној киселини.

Калијумферицијанид гради мркоцрвене кристале, који при ситњењу у авану прелазе у жути прах који се лако раствара у води са зеленкастожутим бојом. Практично $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ се употребљава углавном као јако оксидационо средство, које нарочито активно дејствује у алкалној средини (при чему се редукује до $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). Узајамним дејством концентрованих раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и HCl може се издвојити (у виду мрких кристала) слободна ферицијановодонична киселина, која се тешко може ослободити примеса. Судаћи по дисоцијацији сва три водоника, ова киселина припада групи врло јаких киселина. Загревање $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с концентрованим раствором KOH (1 : 1) праћено је издвајањем кисеоника и стварањем $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Са солима двовалентнога гвожђа раствор $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ одмах даје талог „турбулско плаво“ састава $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Стварање овога талоба искоришћује се у аналитичкој хемији за доказивање јона Fe^{2+} . Соли тровалентнога гвожђа притом не сметају јер јон Fe^{3+} даје с калијумферицијанидом само зеленкасто-мрко обојење.

77) Поред комплексних цијанида гвожђа са шест јона CN' у унутрашњој сфери, познат је читав низ једињења која садрже само пет таквих јона, при чему је место шестог јона заузето неким другим јоном (NO_2' , AsO_3' , SO_3'') или неутралним молекулом (NO , CO , NH_3 , H_2O). Сви такви комплекси гвожђа зову се заједничким именом *прусиди*. Ова се могу добити и од жуте и од црвене крвене соли (тј. садрже у својству градитеља комплекса и двовалентно и тровалентно гвожђе). Зависно однабоја градитеља комплекса и од атомске групе која замењује CN' , укупна валентност аниона прусида варира од 2 до 5. Занимљив специјалан случај претставља $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, у коме је гвожђе, изгледа, једновалентно.

Известан практичан значај има од прусида нитропрусид натријума — $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, који се каткад употребљава у хемиској анализи као реактив на јоне S^{2-} и SO_3^{2-} . То су на ваздуху постојани, рубинскоцрвени кристали, лако растворни у води и алкохолу. С јоном S^{2-} раствор нитропрусида натријума даје црвенољубичасту, а с јоном SO_3^{2-} — ружичастоцрвену боју.

78) Дејство KCN на соли двовалентног кобалта у присуству оксидационих средстава води стварању комплексног цијанида тровалентног кобалта. Из јако концентрованог раствора $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ се издваја у облику бледожутих кристала. Упаривањем раствора до сува са HNO_3 или H_2SO_4 и екстракцијом сувог остатка водом може се добити у облику безбојних кристала слободна кобалтицијановодонична киселина — $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Ова се раствара такође у алкохолу и претставља јаку тробазну киселину. У воденом раствору она је постојана само испод 50° . Разблажени раствори кобалтицијановодоничне киселине и њених соли постепено се разлажу такође под утицајем светлости. Напротив, према јакој HCl и HNO_3 они су постојани, чак и при загревању.

Осим $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ са тровалентним кобалтом познате су и комплексна киселина $\text{H}[\text{Co}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]$ и њој одговарајуће соли (обично — црвене боје). Дужим загревањем слободне киселине на 120° може се добити плави цијанид тровалентнога кобалта — $\text{Co}(\text{CN})_3$ који с водом прелази у црвен хидрат састава $\text{Co}(\text{CN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Загревањем под тим истим условима соли $\text{H}[\text{Co}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]$ добијају се уз губитак воде комплекси типа $\text{M}[\text{Co}(\text{CN})_4]$. Познати су и неки комплекси кобалта, аналогни прусидима гвожђа.

79) Интезивно обојен првен као крв роданид тровалентног гвожђа лако постаје дејством јона Fe^{+++} на NCS' . Из раствора се може издвојити као тамноцрвен кристалохидрат $Fe(NCS)_3 \cdot 3H_2O$, лако растворан у води, алкохолу и етру. С роданидима алкалних метала ферироданид гради релативно постојана комплексна једињења, од којих као пример може да служи тамноцрвени $K_3[Fe(NCS)_6] \cdot 2H_2O$. Стварање $Fe(NCS)_3$ искоришћује се у хемиској анализи као врло осетљива реакција за доказивање јона Fe^{+++} и NCS' . Иста беја се појављује при постајању јона $FeNCS''$.

80) Нитрат тровалентног гвожђа $[Fe(NO)_3]$ може се добити растварањем Fe у 25%-тној азотној киселини. Издваја се као скоро безбојан кристалохидрат, који обично садржи 6 или 9 молекула воде. При његовом растварању у води добија се мрк (услед хидролизе) раствор који се може обезбејити додатком довољне количине HNO_3 . Нитрат тровалентног гвожђа лако се раствара у етру.

81) Оксалат тровалентног гвожђа може се добити као жут (који на ваздуху позелени) микрокристаласт прах састава $Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot 5H_2O$. Аналогно кобалтово једињење није познато. Напротив, неки комплексни оксалати познати су за оба елемента. Као пример могу да послуже зелене амонијумове соли типа $(NH_4)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$.

Аналогна по саставу (и боји) калијумова со гвожђевог комплекса има занимљиве фотохемиске особине. У њену раствору под утицајем светлости настаје редукција тровалентног гвожђа у двовалентно на рачун оксидације јона $C_2O_4^{2-}$ у CO_2 по схеми:



Пошто ова реакција тече у строго одређеним односима према количинама апсорбоване светлосне енергије, може се искористити за мерење исте.

На овој истој реакцији засновано је **к о п и р а њ е ц р т е ж а**. Хартија натопљена смешом раствора $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ (или одговарајућег нитрата) и $K_3[Fe(CN)_6]$ покрије се цртежом изведеним на провидној хартији и затим подвргне дејству јаке светлости. На местима која нису покривена линијама цртежа настаје редукција тровалентног гвожђа у двовалентно. Ако сад потопимо хартију у воду осветљена места покриће се слојем турбулског плавог, док по линијама цртежа остају беле пруге. Према томе добија се плава копија која тачно даје све детаље цртежа.

82) Безводни сулфат тровалентног гвожђа издваја се као бео прах када се на Fe_2O_3 дејствује концентрованом сумпорном киселином. С водом он гради низ кристалохидрата; неки од њих (са 9 и 10 H_2O) налазе се каткад у природи. Пажљивим загревањем кристалохидрати губе воду, а при даљем жарењу безводног $Fe_2(SO_4)_3$ овај се распада према једначини: $Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3$. Ова се реакција раније искоришћавала за добивање сумпорне киселине.

Са сулфатима алкалних метала и амонијума $Fe_2(SO_4)_3$ лако гради двојне соли типа стипсе — $M[Fe(SO_4)_3] \cdot 12H_2O$. У чистом стању ове соли су безбојне, али су обично услед трагова сулфата тровалентног мангана обојене бледољубичастом бојом. Најобичнија стипса гвожђа и амонијума је $NH_4[Fe(SO_4)_3] \cdot 12H_2O$. Раствор $Fe_2(SO_4)_3$ раствара Cu_2S и CuS , што се искоришћује при хидрометалуршком добивању бакра. (XIII, § 2 доп. 7).

83) Сулфат тровалентног кобалта може се добити електролизом zasiћеног раствора $CoSO_4$ у 40%-тној сумпорној киселини. При томе се он издваја на оклађеној на 0° аноди као зелено плаво кристалохидрат састава $Co_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Он је мало постојан не само у растворима него и у чврстом стању. Са сулфатима алкалних метала $Co_2(SO_4)_3$ гради тамноплаве двојне соли типа стипсе.

Сулфат тровалентног никла није познат. Ипак, ако се на $Ni(OH)_2$ дејствује раствором $KHSO_4$, добија се ружичаста течност, чија је боја, изгледа, условљена јонима Ni^{+++} .

84) Практично у води нерастворан сулфид тровалентног гвожђа издваја се као при талог, када растворљиви сулфиди делују на соли Fe^{+++} . У влажном стању он се брзо распада на ваздуху, градећи $Fe(OH)_3$ и издвајајући слободан сумпор. Разблажена HCl лако га раствара по једначини: $Fe_2S_3 + 4HCl = 2FeCl_3 + 2H_2S + S$. Стапањем Fe_2S_3 са сулфидима једновалентних метала могу се добити кристална двојна једињења опште формуле $M[FeS_2]$.

85) Једињење Fe_2S_3 аналог по саставу сулфид тровалентног кобалта може се добити само сувим путем — стапањем соли Co^{2+} са сумпором и алкалним карбонатима. На такав начин добивен Co_2S_3 образује као челик сиве кристале, практично нерастворљиве у води и само тешко подложне дејству чак и концентрованих киселина.

86) Занимљиво једињење тровалентног гвожђа је његов комплексни нитрид — $Li_3[FeN_2]$. У отсуству литијума Fe се са азотом непосредно не једини. Напротив, при жарењу смеше гвожђа и литијума (или Li_3N) у атмосфери N_2 добија се нитрид поменутог састава. Различито од других једињења Fe^{2+} као производ хидролизе $Li_3[FeN_2]$ која лако иде не добија се $Fe(OH)_3$ већ при оксид гвожђа.

87) Ако се на — 80° на етарски раствор $FeCl_3$ дејствује вишком 30%-тног H_2O_2 и алкохолног KOH може се добити **п е р о к с и д** гвожђа. Ово једињење има изглед црвеног

праха, постојано само на ниским температурама, чији састав одговара структурној формули $\text{HO}(\text{HO})\text{Fe}-\text{O}-\text{O}-\text{Fe}(\text{OH})\text{OOH}$.

88) Једињења која одговарају валентности *четири*, за елементе групе гвожђа нису карактеристична. Најзанимљивија од њих јесу једињења састава $\text{M}(\text{Ni}_2\text{O}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (где је $\text{M} = \text{Na}$ или K), која се образују као ситни тамноцрвени кристали с металним сјајем, оксидацијом персулфатом кључале смеше раствора NiSO_4 и перјодата одговарајућег алкалног метала. Дејством флуора (при загревању) на смешу одговарајућих соли добијени су такође комплексни флуориди четворовалентних Co и Ni — плави $\text{K}_2[\text{CoF}_4]$ и црвени $\text{K}_2[\text{NiF}_6]$.

Црн CoO_2 може се, изгледа, добити анодном оксидацијом $\text{Co}(\text{OH})_2$. Црн NiO_2 , који се није могао добити потпуно чист и слободан од примеса, постаје делимично у процесу оксидације $\text{Ni}(\text{OH})_2$ хлором и сл. или приликом електролизе. Иначе врло испостојан, диоксид никла постепено прелази у Ni_2O_3 . Описан је такође и зелени облик NiO_2 , за чије је добијање производ међусобног дејства NiCl_2 и H_2O_2 (при хлађењу) морао да се испере водено-алкохолним раствором поташе. При загревању смеше $2\text{BaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ на ваздуху до 850° делимично се ствара BaFeO_3 . Он се киселинама разлаже при чему се ослобађа кисеоник и редукције гвожђа до тровалентног стања.

89) Формално су четворовалентни Fe , Co и Ni , у сулфидима опште формуле ES_2 . Међутим, у суштини ови сулфиди сматрају се као соли водоникдисулфида (H_2S_2) и елементи групе гвожђа су у њима двовалентни. Од ових сулфида у природи се налази само FeS_2 (минерал пирит). Црни прах CoS_2 ствара се при дужем дејству истопљеног сумпора на Co_2O_3 . Тамносив NiS_2 може се добити јаким жарењем смеше NiCO_3 са сумпором и K_2CO_3 . Оба ова сулфида, исто онако као и FeS_2 , при жарењу губе један део сумпора и прелазе у одговарајуће сулфиде ES . За пирит је ова реакција по схеми $\text{FeS}_2 + 27 \text{ kcal.} \rightleftharpoons \text{FeS} + \text{S}$ приметно реверсибилна у температурном интервалу од $550-700^\circ$.

90) Осим у главном тексту наведеном реакцијом, соли гвожђевог киселине могу се добити стапањем Fe_2O_3 с Na_2O_2 , дејством хлора на $\text{Fe}(\text{OH})_3$ размућен у концентрованим алкалијама или анодном оксидацијом гвожђа у алкалној средини. При загревању ферати се лако разлажу издавајући кисеоник (термичко разлагање BaFeO_4 настаје већ изнад 120°).

§ 2. Платински метали. — Сви платински метали припадају броју мало распрострањених елемената. Количина свакога од њих у земљиној кори одговара следећим величинама (у %):

Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
$9 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$

Веома распршени у разним стенама платински метали врло ретко образују иоле значајнија лежишта. Због тога су они постали познати релативно доста скоро.¹

Лежишта платинских метала садрже ове скоро искључиво у елементарном стању као врло незнатне примесе других производа распадања стена. Количина саме платине у таквим распаднутим стеновитим масама (аналогно златоносним песковима) обично је много већа но количине осталих платинских метала. Потпуно одвајање ових од платине, као и једних од других, претставља знатну технолошку тешкоћу, чиме је делимично проузрокована и висока цена ових елемената. Најбогатија налазишта платинских метала су Уралска.²

У слободном стању елементи платинске групе врло се тешко топе и тешко испаравају и према својим физичким тежинама деле се каткада на лаке (Ru , Rh , Pd) и тешке (Os , Ir , Pt). Најважније њихове физичке особине изнете су у приложеној табlici.

Особине	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Боја	Сребрна-сто бео	Сребрна-сто бео	Сребрна-сто бео	Плава-сто сив	Сребрна-сто бео	Сребрна-сто бео
Специфична тежина	12,2	12,4	12,0	22,6	22,5	21,5
Температура топљења ($^\circ\text{C}$)	2500	1966	1555	2700	2450	1774
Температура кључања ($^\circ\text{C}$)	4900	4500	4000	5500	5300	4400
Електропроводљивост ($\text{Hg} = 1$)	10	19	10	11	16	10

Паладијум и платина лако се механички обрађују док су Ru, Rh, Os и Ir тврђи и крији. За већину елемента платинске групе врло је карактеристична апсорпција разних гасова, а такође растварање неких од њих, на пример водоника.^{3,4}

Према хемиским утицајима елементи платинске групе изванредно су постојани. У облику компактних метала већина од њих (изузев Pd и Pt) не раствара се не само у обичним киселинама него ни у царској води. Ова лако раствара платину, а паладијум се, осим тога, раствара такође у HNO_3 . Топљењем са алкалијама у присуству оксидационих средстава сви платински метали могу се ипак превести у одговарајућа једињења.

Чак најактивнији неметали на обичним температурама не дејствују на компакте платинске метале. Само при довољном загревању настаје веће или мање енергично дејство са образовањем одговарајућих једињења. Притом се примећују занимљиве индивидуалне особености појединих елемената; према кисеонику платина је постојанија од других метала, према сумпору — рутенијум, према хлору — иридијум, према флуору — родијум. Најенергичније реакције дешавају се са осмијумом чији се фини прах већ под обичним условима постепено оксидише на ваздуху (до OsO_4). Мања хемиска постојаност у сасвим фино диспергованом стању (у облику „црнила“) у поређењу с компактним карактеристична је и за друге платинске метале.

Највећу практичну примену од елемената платинске групе има сама платина. Од ње се израђује лабораториско посуђе и поједини делови апаратура хемиских фабрика. У електротехници платина служи за израду загревних спирала електричних пећи и апарата, који служе за мерење високих температура (термометара са отпорницима и термоелемената). Врло важну примену налази она и као катализатор при разним фабричким процесима хемиске индустрије. Али око половине целокупне светске производње платине гроши се непродуктивно за драгоцености и у зубној техници.⁵⁻⁹

Једињења елемената платинске групе засада немају неку нарочиту практичну примену. Она су врло различита по типовима јер су код појединих метала позната једињења, која одговарају најразличнијим валентностима од I до VIII. Али су неке од ових мало карактеристичне и срећу се само као изузеци. Сви елементи платинске групе одликују се изванредно јако израженом тенденцијом за стварање комплекса.¹⁰⁻¹²

Једињења *двовалентних* елемената нарочито су карактеристична за п а л а д и ј у м и делом за п л а т и н у. Ова последња граде врло велики број комплексних једињења, а само мало простих. Напротив, за паладијум *двовалентно* стање је најпостојаније и у једном и у другом случају.

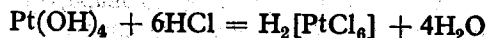
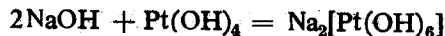
Од простих једињења Pd^{2+} најважније су његове соли. Велики део су лако растворљиве кристалне материје, обојене разним нијансама тамне боје. Тако, на пример, жутомрк $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ и црвеномрк $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, су обични трговачки препарати паладијума. У раствору се PdCl_2 већ на обичној температури лако редукује до метала под дејством угљенмоноксида. На томе је заснована његова примена за доказивање CO у смеси гасова. Како PdCl_2 тако и друге соли овог елемента у раствору су доста јако хидролизоване.

Комплексна једињења *двовалентних* паладијума и платине веома су многобројна и разноврсна по саставу. Једно од најпостојанијих комплексних једињења је п л а т и н о ц и ј а н о в о д о н и ч н а киселина — $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$.¹³⁻²⁴

Једињења *шровалентних* елемената најкарактеристичнија су за р о д и ј у м и и р и д и ј у м. Њихови хидроксици — жути $\text{Rh}(\text{OH})_3$ и зелени $\text{Ir}(\text{OH})_3$ — практично су нерастворни у води. Оба су окарактерисани слабо

израженим базним особинама, а при загревању лако губе воду прелазећи у црни оксид E_2O_3 . Поред простих соли, са оба елемента познато је врло много разноврсних комплексних једињења. ²⁵⁻²⁸

Д и о к с и д и EO_2 , који одговарају *четворовалентним* елементима, познати су за све платинске метале (делимично — само у облику хидроксида). Друга једињења ове валентности нарочито су карактеристична за саму платину. Црвеномрк $Pt(OH)_4$ раствара се и у киселинама и у јаким алкалијама, а при загревању почиње да губи кисеоник још пре потпуног анхидровања. Као производ његовог дејства на киселине и базе, по правилу су не просте соли, већ комплексна једињења. На пример, реакције са $NaOH$ и HCl теку по схемама:



Стварање комплексних амонјаката ових четворовалентних елемената карактеристично је једино за саму платину, при чему већина одговара типовима $[Pt(NH_3)_6]X_4$ и $[Pt(NH_3)_4X_2]X_2$. Напротив, комплексни анјони опште формуле $M_2[EX_6]$ (где је X већином један или други халоген) познати су за све метале платинске групе. Овом типу одговарајућа једињења обично су обојена разним нијансама црвене боје. Њихова постојаност много зависи од природе градитеља комплекса, при чему је она највећа код једињења платине.

Обичан трговачки препарат овога елемента, слободна платиничлороводонична киселина ($H_2[PtCl_6]$) може се најпогодније добити растварањем платине у соној киселини засићеној хлором. Дејством NH_4^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ на њен раствор издваја се жут талог одговарајућих тешко растворних хлороплатината, што се понекада искоришћује у аналитичкој хемији за доказивање поменутих катјона. ²⁹⁻³²

Једињења шестовалентних елемената најкарактеристичнија су за осмијум и рутенијум. Оба елемента при топљењу са алкалијама у присуству оксидационих средстава (KNO_3 и сл.) дају соли *осмијумове* одн. *рутенијумове* киселине, опште формуле M_2EO_4 . Као примери таквих осмијата и рутената могу да послуже љубичастоцрвен $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$ и црнозелен $K_2RuO_4 \cdot H_2O$. И једни и други под обичним условима релативно су непостојани али је хемиски карактер који код њих преовлађује битно различит. Рутенати се лако редукују до RuO_2 који је најпостојаније кисеонично једињење рутенијума. Напротив, осмијати се у отсуству великог вишка алкалија лако (већ под дејством ваздушног кисеоника) оксидишу до OsO_4 . ³³⁻³⁶

Једињења *осмовалентних* елемената позната су само са осмијумом и рутенијумом. Дејство флуора на метални осмијум у праху на око 250° води постајању безбојних пара OsF_8 , које при хлађењу прелазе у кристале жуте као лимун (т.т. 34° , т.к. 48°). С хемиске стране осмијумоктафлуорид окарактерисан је веома израженим оксидационим особинама. С водом се он постепено разлаже на HF и OsO_4 .

Осмијумтетроксид је под обичним условима најпостојанији оксид овог елемента и полако постаје из фино спрашеног метала и свих његових једињења, већ при стајању на ваздуху. Најзгодније се може добити загревањем праха Os у струји кисеоника. Аналог по саставу тетраоксид рутенијума може се добити ако се на раствор K_2RuO_4 делује вишком хлора. Оба тетроксида су врло лако топљиве и лако испарљиве кристалне материје бледожуте (OsO_4) или златножуте (RuO_4) боје. Њихове паре имају карактеристичан оштар мирис, јако нагривају слузокожу и врло су отровне. Одређивање густине пара газује на просту молекулску тежину оба тетраксида којима одговара фор-

мула EO_4 . Они се у води прилично лако растварају при чему раствори не показују киселу реакцију на лакмус.

Мада су јака оксидациона средства, оба тетроксидна прилично се јако разликују по својој постојаности. Док OsO_4 кључа на 131° без разлагања, дотле се тетроксид рутенијума при загревању до 108° експлозивно распада на RuO_2 и кисеоник. Под обичним условима и у отсуству редукционих средстава OsO_4 не подлеже променама, док се RuO_4 може сачувати само у отсуству светлости и влаге. Тетраксид осмијума лако се раствара у алкохолу, при чему га овај полако редукује до OsO_2 , а RuO_4 у додиру са алкохолом експлодира. Према томе RuO_4 је уопште знатно мање постојан него OsO_4 и његове оксидационе особине су изражене много јаче.³⁷⁻³⁹

При свој разноликости једињења елемената платинске групе главно је за хемију њихово практично искоришћавање везано с каталитичким особинама самих метала. Јаче или слабије убрзавајући врло разнолике хемиске процесе они каткада нарочито олакшавају разне реакције, које се дешавају са учешћем гасовитог водоника. У том погледу најзанимљивији је паладијум, у чијем присуству водоник већ нахладно и у мраку редукује хлор, бром, јод и кисеоник, преводи SO_2 у H_2S , ClO_3' у Cl' , FeCl_3 у FeCl_2 итд. При једновременом присуству кисеоника и воде паладијум засићен водоником преводи N_2 у NH_4NO_2 , тј. омогућава везивање слободног азота под обичним условима температуре и притиска.⁴⁰

Без обзира на многе појединачне разлике платински метали су углавном слични елементима групе гвожђа. И једни и други су сребрнастобели или сиви метали, који се одликују тешком испарљивошћу, при чему се њихове температуре топљења у групи мењају доста правилно, снижавајући се при прелазу одоздо на горе и слева надесно (најтеже се топи осмијум, а најмање — никал). За све метале VIII групе карактеристична је велика каталитичка активност. Њихови јони испољавају јако изражену тежњу за стварањем комплекса. Њихова једињења су у огромној већини обојена.

Скоро сви елементи VIII групе граде једињења која одговарају разним валентностима, при чему се њихове промене релативно лако остварују. Прелазећи у групи одоздо нагоре и с лева на десно, на ј т и п и ч н и ј а валентност за поједине елементе уопште се снижава као што се види из овог упоређења:⁴¹

Fe	Co	Ni
II III	II III	II
Ru	Rh	Pd
IV	III	II IV
Os	Ir	Pt
VIII	III IV	IV II

Међу елементима вертикалних редова испољавају се поједине прте већег средства. На пример, за све чланове реда Co, Rh, Ir (супротно осталим елементима групе) карактеристично је стварање амонијаката типа $[\text{E}(\text{NH}_3)_6]\text{X}$. Чланови реда Fe, Ru, Os су нарочито активни катализатори за синтезу амонијака из елемената, а Ni, Pd и Pt за разне адиције водоника на органска једињења. За Fe, Ru и Os кисеонична једињења су карактеристичнија од сулфидних, док у низу Ni, Pd, Pt случај је управо обрнут. У том, а тако исто

и у неком другом погледу, Fe, Ru, Os су слични Mn, Tc и Re, а Ni, Pd, Pt—Cu, Ag и Au. По својим хемиским особинама чланови VIII групе су на неки начин прелазни између суседних елемената подгрупе мангана, с једне стране и подгрупе бакра — с друге.

Допуне

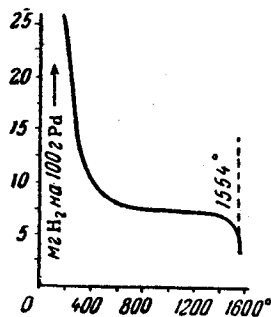
1) Први подаци о постојању платинских метала датирају средином XVIII века. Платина је описана као самостални метал 1750 год. Од осталих елемената Pd и Rh су откривени 1803 год.; Os и Ir — 1804 год.; Ru — 1844 год.

2) Као крупни комади у природи се ови метали срећу врло ретко (највећи од њих био је тежак 9,6 кг) а просечна њихова количина у експлоатисаним налазиштима обично не прелази десетине делова грама на тону минерала. Према томе прва операција је одвајање руде од песка, глине и сл., која се остварује прањем са водом. Добијени производ садржи обично од 60—90% чисте платине и већим делом само сразмерно малих примеса других платинских метала.

Годишња светска производња платине износи око 20 т. Знатне количине паладијума (и платине) добијају се као споредни производ при преради руда никла. Производња осталих платинских метала је много мања него платине и паладијума.

3) Рутенијум и осмијум кристалишу по типу хексагоналног густог паковања (сл. 293), остали платински метали — по типу коцке с центрисаним пљоснима (сл. 292). Чиста платина је врло тегљива и у томе се приближава злату.

4) Најмање активан према водонику је осмијум, који у компактном стању практично не апсорбује овај гас. Најактивнији је паладијум, чија је једна запремина у стању да на обичној температури апсорбује више од 700 запремина водоника. Метал се притом приметно надима, постаје крт и сав испуца. Промена растворљивости водоника у паладијуму с температуром показана је на сл. 391. Растворени водоник може бити потпуно издвојен већ путем загревања метала у вакууму на 100°



Сл. 391. Растворљивост водоника у паладијуму

Растворљивост водоника у платини је знатно мања но у паладијуму (при чему постаје приметна само на вишим температурама). Напротив, платина раствара кисеоник више но паладијум; на 450° једна запремина платине може да апсорбује око 70 запремина кисеоника, а 1 запремина паладијума — само 0,07 запремина. Фино уситњен паладијум апсорбује мол етилена на 1 г-ајом (платина — нешто мање). Са способношћу елемената платинске групе да апсорбује гасове тесно је везана њихова висока каталитичка активност.

5) При употреби платинског посуђа у лабораторијама треба имати у виду да је на високим температурама платина врло осетљива према низу разноврсних хемиских утицаја. Загревање платинских судова треба изводити у електричним пећима (а кад ових нема — лампом за лемљење). Ни у ком случају не сме се допустити загревање у редукционом, а још мање у чађавом пламену. Јер загрејана платина раствара угљеник и притом постаје крта. Као подметач испод лончића смеју да се употребе само кварцни или платински троугли

У платинском суду не смеју се топити метали и све оне материје које их издвајају на високим температурама (јер се притом стварају више или мање лако топљиве легуре с платином), каустичне алкалије, пероксида метала, цијаниди, сулфиди, сулфити, тиосулфати. Не смеју се такође топити у платинским лончићима смеше које садрже слободне В, Si, P, As, Sb и њихова једињења с металима (бориди, силициди, итд.) Топљење фосфата, арсената и антимоната треба изводити само у електричној пећи. Да би се платинско посуђе очистило може се кувати у концентрованој HCl или HNO₃ (свака засебно јер се у царској води платина раствара), а такође стапањем једнаких тежинских делова H₂BO₃ и KBF₄.

6) Рад термометра са отпорником заснован је на правилном повећању електричног отпора танке платинске жице када се ова загрева. Мерећи овај отпор може се одредити температура онога простора у коме се налази жица.

7) Принцип рада термоелемента донекле је друкчији. Пошто је код разних метала концентрација слободних електрона различита, то при присном додиру увек један део тих електрона може да пређе из једног метала у други. Захваљујући томе, између оба метала постоји некаква разлика потенцијала на контакту. Ако је ланац затворен, онда потпуно иста таква разлика потенцијала постоји и на другоме месту додира и струја не тече. Али то је тако само докле док се оба места додира налазе на истој температури. Ако се једна

од њих загреје то потенцијална разлика на загрејаном месту неће бити тачно онолика колико је и на хладном, и жицом ће протећи електрична струја. Експериментално је утврђено да је напон струје утолико већи уколико метали који се додирују стоје у ниже наведеном реду што даље један од другог (позитивно наелектрисани стоје с леве стране).

Термоелектрични низ метала

Sb Zn Au Cu Ag Sn Pb Mg Al Pt Co Ni Bi

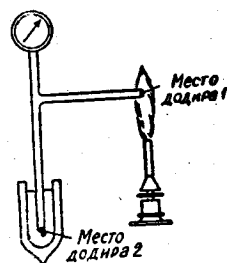
Помоћу таквих термоелемената може се, према томе, непосредно остварити прелаз топлоте у електричну енергију (али само с врло малим коефицијентом корисног дејства).

Пошто напон дат термоелементом на одређен начин за сваки пар метала зависи од степена загревања места додира (друкчије контакта), то мерећи тај напон можемо одредити и температуру простора у коме се налази загрејани контакт. Да би се одржала константна температура другог контакта, овај се ставља у лед који почиње да се топи. Схема рада термоелемента показана је на сл. 392.

Један од парова највише употребљаваних за термоелементе је платинска легура платинародијум код којег као контактни метали служе с једне стране чиста платина, а с друге — њена легура с родијумом. Зависност електромоторне силе (E у милivolтима) од температуре загрејаног контакта (t) дата је ниже:

t	100°	200°	300°	400°	500°	600°	700°	800°
E	0,64	1,42	2,30	3,23	4,20	5,20	6,23	7,30

t	900°	1000°	1100°	1200°	1300°	1400°
E	8,40	9,53	10,70	11,90	13,13	14,34



Сл. 392. Схема рада термоелемента

Овај термоелемент дозвољава да се сигурно измере температуре приближно до 1500°.

8) Сребрнастобели паладијум поред употребе у индустрији (електротехничкој и др.) троши се такође за израду разних луксузних предмета. Метални родијум показао се као најпогоднији материјал за израду огледала светионика (фарова итд.). Мада и родијум и платина одбијају светлост нешто лошије од сребра (у односу на зрак таласне дужине 5500 Å способност одбијања Ag, Rh и Pd износи 94 одн. 78 одн. 65%), ипак оба ова метала имају над сребром то важно преимућство што не тамне дејством сумпорводоника.

9) Додатак иридијума платини веома повећава њену тврдоћу и хемиску постојаност. Од легуре која садржи 90% Pt и 10% Ir, изабрао је међународни праметар који се чува у Паризу. Легура платине са родијумом (90% Pt и 10% Rh) служи за израду термоелемената и мрежица које се примењују као катализатори при добијању HNO_3 из амонијака. Легуре иридијума са осмијум одликују се изузетном тврдоћом. Оне се употребљавају за израду осовина најосетљивијих сатних механизма.

10) Топлоте стварања неких халогенида платинских метала дате су ниже (ккал/г-екв):

PdCl_2	PdBr_2	PdJ_2	PtCl_2	RuCl_3	RhCl_3	IrCl_3	PtCl_4	PtBr_4	PtJ_4
22	12	8	17	21	20	20	16	10	5

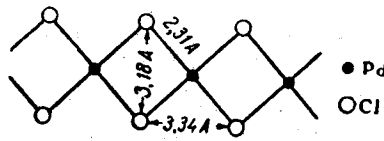
11) Као производ формално нултовалентнога паладијума је комплексно једињење састава $\text{K}_4[\text{Pd}(\text{CN})_4]$. Оно се може добити дејством металног калијума на раствор $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ у течном амонијаку; то је жућкаста кристална материја по особинама врло слична аналогним једињењима никла. (§ 1 доп. 47).

12) Од једновалентних елемената познати су хлориди иридијума и платине типа ЕС1. Они се могу добити загревањем одговарајућих метала (или њихових једињења богатих хлором) у атмосферни хлора. Област постојаности обе поменуте материје није много велика и под притиском Cl_2 од 1 атм лежи за IrCl између 773° и 798°, а за PtCl — између 581° и 583°. Релативно постојанији IrCl гради као бакар црвене кристале нерастворне у води, алкалијама и киселинама. Дејством CO на RuBr_3 на 185° под великим притиском могу се добити безбојни кристали $\text{Ru}(\text{CO})\text{Br}$, у коме је рутенијум формално једновалентан. Добивена су такође карбонилна једињења родијума, иридијума и осмијума, типа $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{X}$, $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{X}$, $\text{Os}(\text{CO})_2\text{X}$ где је X неки халоген. Уствари сва су она вероватно полимерна. За паладијум је позната со састава $\text{NH}_4[\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}_2]$, чији резултати испитивања говоре у корист његове димерне формуле.

13) Црвен безводни PdCl_2 (т.т. 678°) постаје загревањем метала у атмосфери хлора на 500°. Његова кристална структура окарактерисана је присуством ланчаних гупа показаних на сл. 393, и припада типу слојасте решетке (XIII, § 3 доп. 11). Напротив, љубичаст

PdF_2 кристалише у решетки типа рутила, карактеристичној за јонска једињења (сл. 291). Зелени PdSO_4 постаје топљењем паладијума са KHSO_4 . Црвен $\text{Pd}(\text{SCN})_2$ лако се раствара у води.

Од тешко растворних једињења Pd^{2+} треба поменути PdS , PdJ_2 , и $\text{Pd}(\text{CN})_2$. Црно-мрк талод PdS издваја се дејством сумпорводоника на растворе соли Pd^{2+} . У разблаженој HCl и раствору $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ он је нерастворан. Узајамним дејством јона Pd^{2+} и J^- ствара се



Сл. 393. Ланчане групе у кристалу PdCl_2

карактеристичан црни талод PdJ_2 , практично нерастворљив у води (али прелази у раствор у присуству довољног вишка J^-). Ова осетљива реакција често се искоришћује за доказивање паладијума, но она може бити такође искоришћена за његово квантитативно одређивање. Нарочито је занимљиво постојање цијанида паладијума с обзиром на оне услове под којима се то може десити. Без обзира на то што раствор $\text{Hg}(\text{CN})_2$ скоро не садржи CN^- , ако се на њ дејствује јонима Pd^{2+} одмах се издваја $\text{Pd}(\text{CN})_2$, као жућкасто обо, практично у води нерастворљив талод.

14) Од простих соли Pt^{2+} познат је само мали број. Бледожут $\text{Pt}(\text{CN})_2$ по својим особинама аналоган је одговарајућем једињењу паладијума. Мркозелен (PtCl_2) може се добити загревањем Pt у праху у атмосфери хлора на 500° . Он се не раствара у води али се раствара у HCl градећи комплексну киселину $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$, која с низом метала даје одговарајуће соли (хлороплатините). Дејством сумпорводоника на раствор $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$ таложу се црни сулфид PtS . Овај се може добити и непосредно из елемената загревањем њихове фино спрашене смеше. У кристалном стању PtS има зелену боју и одликује се великом постојаношћу према алкалијама и киселинама, а скоро се не раствара чак ни у царској води. Дејством флуора на Pt , поред PtF_4 постаје такође делимично зеленкасто жути PtF_2 Перманганатом у сумпорној киселини двовалентна платина се квантитативно оксидише до четворовалентне.

15) Црни PdO и PtO постају при загревању фино спрашених метала у атмосфери кисеоника (у случају PtO — под притиском од 8 *атм* на 430°). Јаче жарење води распајање на елементе, при чему притисак кисеоника изнад PdO (топлота стварања 22 *ккал/мол*) достиже једну атмосферу тек на 875° . Водоник оба оксида лако редукује до метала.

Хидроксиди $\text{E}(\text{OH})_2$ који одговарају овим оксидима могу се добити таложењем раствора соли Pd^{2+} и Pt^{2+} алкалијама. Црни талод $\text{Pt}(\text{OH})_2$ у влажном стању лако се оксидише на ваздуху. У разблаженим киселинама он је скоро нерастворан. Мрки $\text{Pd}(\text{OH})_2$ одмах после таложења лако се раствара у киселинама и јаким алкалијама. Уколико губи воду (већ при загревању на воденом купатилу) он постаје црњи и све мање растворљив. У односу на друге материје $\text{Pd}(\text{OH})_2$ реагује као слабо оксидационо средство.

16) Поједина проста једињења двовалентних елемената позната су и са другим платинским металима. У води, киселинама и алкалијама нерастворљив мрки IrCl_2 постаје у уском интервалу од 763 до 773° дејством хлора на иридијумово црно (под атмосферским притиском) или термичким распајањем IrCl_3 . Двовалентни осмијум најпостојанији је у облику тешко растворног OsJ_2 који је највише јодно једињење овога елемента. Загревањем OsCl_3 у вакууму до 500° може се добити тамномрк OsCl_2 , који се у води не раствара. Аналогно једињење рутенијума постаје редукцијом раствора RuCl_3 цинком, али у слободном стању није издвојено. Међутим познати су њему одговарајући комплекси са органским једињењима.

Једињења двовалентног родијума могу да се добију, полазећи од $\text{Rh}(\text{OH})_2$ која се ствара дејством станита на $\text{Rh}(\text{OH})_2$ у јако алкалној средини. Тамноцрвени халогениди RhX_2 брзо се оксидишу на ваздуху. Постојанији су црни RhS и комплексна једињења двовалентног родијума.

17) Комплексна једињења соли двовалентне платине и паладијума са одговарајућим солима других елемената одговарају углавном типу $\text{M}_2[\text{EX}_4]$, где је M — једновалентан катјон — X — једновалентан анијон. Топлоте стварања из елемената неких халогенида који овамо припадају износе (*ккал/мол*): $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ — 262, $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ — 255, $\text{K}_2[\text{PdBr}_4]$ — 218, $\text{K}_2[\text{PtBr}_4]$ — 221. Занимљиво је, да су за хлориде веће топлоте стварања са једињењима паладијума, а за бромиде са једињењима платине. Константа непостојаности јона $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ износи $6 \cdot 10^{-14}$.

Огромна већина ових комплекса окарактерисана је квадратном структуром са одговарајућим атомом у центру. Они су делимично познати и за такве анијоне, чије просте соли са јонима Pd^{2+} и Pt^{2+} не могу бити издвојени. Као лепо примери су комплексни нитрити калијума — безбојни $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$ и жути $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$. Врло је карактеристично за двовалентну платину стварање комплекса с јонима $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

18) У главном тексту поменута је јака двобазна киселина $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$, која приметно не даје CN^- не само у воденом раствору него ни дејством HCl , H_2SO_4 и сл. Она може да се издвоји у облику црвеног кристалохидрата $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Њене лепо кристалисане

алкалне и алкалоземне соли лако се растварају у води. Њихова боја у чврстом стању зависи од правца светлосних зракова под којим они падају на кристал (тзв. плеохроизам). На пример $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ окарактерисан је двома бојама — зеленом и жутом (с плавољубичастим отсјајем).

Под утицајем рендгенских зракова и радиоактивног зрачења у кристалима баријум-платиноцијанида изазива се јасна жутозелена флуоресценција. На томе је заснована примена плоча премазаних овом сољу при изучавању радиоактивног распадања и при радовима с рендгенским зрацима.

19) Комплексни цијаниди дивалентнога паладијума изоморфни су са одговарајућим једињењима платине. Као пример могу да послуже безбојни $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и зеленкаст $\text{Ba}[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Слободна паладоцијановодонична киселина није издвојена. Првени комплексни роданиди — $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ и $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ — лако се растварају у води.

Комплексни цијаниди изведени од E^{2+} познати су такође и са рутенијумом и осмијумом. По своме саставу — $\text{M}_4[\text{E}(\text{CN})_6]$ — они одговарају односним једињењима дивалентнога гвожђа и слични су њима по многим особинама. На пример безбојан $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_4[\text{Os}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ кристалишу изоморфно са калијумфероцијанидом и дају сличне реакције са солима тешких метала. Роданиди Ru и Os нису добијени.

20) Многобројни амониакати Pt^{2+} и Pd^{2+} одговарају претежно типовима $[\text{E}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$ и $[\text{E}(\text{NH}_3)_2]\text{X}_2$. Оба типа окарактерисана су структуром унутрашње сфере по типу квадрата с јоном E^{2+} у центру. Нарочито много соли с различитим анјонима добивено је са $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$. Код амониаката другог типа, анјони X^- су више-мање чврсто везани с градићем комплекса. Тако, на пример, свеже справљен раствор жутог $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ скоро не проводи електричну струју а по додатку AgNO_3 не издваја се одмах талог AgCl , већ само постепено уколико Cl^- изилази лагано из унутрашње сфере. У аналогном једињењу, жутом $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ хлор је нешто мање чврсто везан. Пошто се ово у хладној води скоро нерастворно једињење из раствора амониака поново таложи соном киселином и при жарењу даје паладијумово црно, оно се може искористити за пречишћавање паладијума. Постојаност већине амониаката Pt^{2+} и Pd^{2+} према загревању доста је велика. Тако, безајан $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ после отпуштања кристалне воде не показује никакву промену све до 230° и тек изнад те температуре губи 2NH_3 , прелазећи у $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. Као леп пример комплексних једињења, код којих дивалентна платина улази једновремено у састав и катјона и анјона, можемо да наведемо у води тешко растворљиву зелену со $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$, која се таложи мешањем раствора $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$. Аналогна по типу со $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ интересантна је по томе, што је практично нерастворна у води и ацетону, али лако растворљива у смешама оба растварача.

21) У унутрашњој сфери комплекса Pt^{2+} амониак може делимично или потпуно да се замени аминима, на пример, хидроксиламином. По типу амониаката саздана су такође многобројна комплексна једињења Pt^{2+} с различитим (углавном органским) сулфидима. Њима су блиски и адициони производи фосфортрихлорида састава $\text{PtCl}_2 \cdot \text{PCl}_3$ и $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{PCl}_3$. Бео кристалан комплекс који се лако ствара $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{PF}_3$ (т.т. 120°) толико је постојан, да мож па се предестилише без разлагања. За Pd^{2+} добијене су двојне соли састава $\text{M}[\text{PdCl}_3]$ и нитрозни комплекси, на пример, тамномрк $[\text{Pd}(\text{NO})_2]\text{Cl}_2$ и зелен $[\text{Pd}(\text{NO})_2]\text{SO}_4$. Оба последња једињења разлажу се с водом с издвајањем NO.

22) Занимљива су комплексна једињења диваленте платине с молекулима етилена у унутрашњој сфери. Тако, дужим деловањем C_2H_4 на слабо закисељен концентровани раствор $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ може се добити комплекс састава $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$. Постојаност овог једињења релативно није велика; са јонима: CN^- , SCN^- , NO_2^- , J^- , Br^- етилен се може мање више лако истиснути из унутрашње сфере. Дејством етилена на PtCl_2 у безводном ацетону на -70° могу се добити жути кристали веома непостојаног диетиленовог комплекса $[\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{PtCl}_2]$.

23) Донекле изузетно стоје комплексна једињења хлорида ECl_2 с угљенмоноксидом, позната за све платинске метале (према томе и за оне чији хлориди ECl_2 сами по себи не постоје). Најнепостојанији од њих је жутомрк $\text{PdCl}_2 \cdot \text{CO}$, који се може издвојити из алкохолног раствора PdCl_2 засићеног угљенмоноксидом.

Одговарајућа једињења других платинских метала су кристалне материје које по саставу одговарају формулама $\text{PtX}_2 \cdot \text{CO}$, $\text{EX}_2 \cdot 2\text{CO}$ (где је $\text{E} = \text{Ru}, \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Os}$), $\text{OsX}_2 \cdot 3\text{CO}$, $\text{OsX}_2 \cdot 4\text{CO}$ и у појединим случајевима толико постојане да при загревању сублимишу без разлагања. Већина ових једињења је безбојна. Са Rh је добивена само црвена базна со састава $\text{RhCl}_2 \cdot \text{RhO} \cdot 3\text{CO}$ која такође сублимишу без разлагања. Са платином су осим тога позната жута кристална једињења опште формуле $\text{M}[\text{Pt}(\text{CO})\text{X}_3]$. Добивена су и аналогна једињења азотмоноксида — $\text{M}[\text{Pt}(\text{NO})\text{X}_3]$.

24) Чисто карбонилна једињења платинских метала добивена су само са Ru, Os, Ir и Rh. Безбојан $\text{Ru}(\text{CO})_5$ (т.т. -22°) постаје дужим дејством врло фино спрашеног рутенијума са угљенмоноксидом на 300° и 400 атм . Ово релативно непостојано једињење при слабом загревању лако прелази у наранџастоцрвен чврст $\text{Ru}_2(\text{CO})_9$, који почиње да се

разлаже тек на 150° . Постојан на светлости и ваздуху $Ru_3(CO)_6$, не раствара се у води али се може прекристалисати из бензола. Изгледа постоји такође зелен полимер $Ru(CO)_4$ и црвен нитрозил састава $Ru(NO)_x$, где $x = 5$ или 4 .

Аналогни по саставу карбонили осмијума могу да се добију дејством CO на OsO_4 под притиском; безбојан $Os(CO)_6$ топи се на -15° , а жут $Os_2(CO)_8$ — тек на 224° (али почиње да сублимише већ на 130°).

Карбонили иридијума стварају се дужиим загревањем $IrCl_3$ на 140° у атмосфери угљен-моноксида под великим притиском. Њихов састав одговара формулама $[Ir(CO)_2]_x$ и $[Ir(CO)_4]_x$. Жути кристали првога једињења сублимишу (у атмосфери CO) на 250° и нерастворни су у CCl_4 . Зеленожути кристали другога сублимишу на 160° и у CCl_4 се растварају.

При добијању карбонила родијума згодно је да се дејствује угљенмоноксидом не на $RhCl_3$, већ на ситно спрашен метални родијум. Од ових $[Rh(CO)_4]_x$ и $[Rh(CO)_2]_x$ су кристалне материје наранџасте односно као опека црвене боје. Осим тога, добијено је било црно карбонилно једињење састава $[Rh(CO)_{11}]_x$. Позната су такође карбонилна једињења родијума и иридијума типа $E(CO)_4H$, аналогна одговарајућем једињењу кобалта (§ 1 доп.35).

25) У киселинама нерастворан сивоцирн Rh_2O_3 постаје загревањем металног Rh у кисеонику на 600° . Изнад 1100° он се распада на метал и кисеоник. Загревањем родијумовог црног у атмосфери флуора изнад 400° могу се добити у води, алкалијама и киселинама нерастворни црвени кристали RhF_3 . С хлором се Rh једини већ на 250° , а Ir — тек на око 600° . Хлориди оба елемента $ESCl_3$ — и црвен $RhCl_3$ и сивозелен $IrCl_3$, који дужиим загревањем на 650° прелази у жуте кристале — под обичним условима су најпостојанија хлорна једињења. Ови хлориди, добивени сувим путем, не растварају се ни у води ни у киселинама.

При стапању праха металнога родијума с $KHSO_4$ постаје жут, у води лако растворљив сулфат $Rh_2(SO_4)_3$. Познат је и црвен облик овог сулфата. Иридијум стапањем с $KHSO_4$ даје црн у води и киселинама растворљив Ir_2O_3 . Овај се при загревању лако разлаже по схеми: $2Ir_2O_3 = 3IrO_3 + Ir$. Из раствора $Rh_2(SO_4)_3$ алкалије таложе као лимун жут $Rh(OH)_3$, који се не раствара у води, али се лако раствара у киселинама (и у јаком KOH). Аналоган зелен хидроксид иридијума може се добити дејством разблажених алкалија на раствор $Na_2[IrCl_6]$ (у атмосфери индиферентног гаса, јер се $Ir(OH)_3$ лако оксидише ваздушним кисеоником).

Дејством киселине на $Rh(OH)_3$ могу се дојити одговарајуће соли Rh^{3+} с различним анијонима, например — црвен хлорид састава $RhCl_3 \cdot 4H_2O$, који се расплињује на ваздуху и лако раствара у води. Безводни $RhCl_3$, који постаје при загревању ове соли у струји HCl на 180° остаје лако растворан у води док га даље загревање преводи у нерастворљив облик. Врло мало растворљив RhJ_3 може се искористити за одвајање Rh од Ir . При пропуштању сумпорводоника кроз раствор таложи се таман Ir_2S_3 , растворан у $(NH_4)_2S$. Аналоган по саставу црн сулфид родијума таложи се на хладно само споро и не раствара се у $(NH_4)_2S$.

26) Од једињења родијума и иридијума који садрже јон E^{3+} у саставу комплексног катиона познати су углавном врло многобројни и постојани амонијакати, од којих већина одговара типовима $[E(NH_3)_6]X_3$, $[E(NH_3)_5 \cdot OH]X_3$ и $[E(NH_3)_4]X_3$.

Као пример једињења последњег типа могу послужити отвореножут $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$ и тамножут $[Ir(NH_3)_5Cl]Cl_2$, чији свеже справљени раствори са $AgNO_3$ издвајају одмах као талог само два јона хлора. Занимљиво је, да се амонијакати Rh с непарним бројем молекула NH_3 у унутрашњој сфери лакше стварају и постојанији су од оних с парним бројем.

Од анионских комплекса Rh^{3+} и Ir^{3+} треба пре свега поменути двојне сулфате типа стипсе — $M[E(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$. Али много карактеристичнији и постојанији су врло многобројни комплекси типа $M_3[EX_6]$ познати за најразноврсније $X(X = Cl^-, NO_2^-, CN^-$ и др., $2X = SO_4^{2-}, SO_3^{2-}$ итд. На пример зелен $Na_3[IrCl_6]$ служи као полазни производ за добијање разних једињења Ir^{3+} . Он сам може се добити загревањем смеше $NaCl$ и спрашеног иридијума у струји хлора, а затим на $400-500^\circ$ у атмосфери HCl . Као примери дијамидних комплекса могу послужити и бледо жут $K_3[Rh(CN)_6]$ и безбојан $K_3[Ir(CN)_6]$. По многим особинама они су веома слични одговарајућим једињењима Fe и Co . Слично аналогном једињењу кобалта, безбојан $K_3[Rh(NO_2)_6]$ и $K_3[Ir(NO_2)_6]$ тешко су растворни у води.

27) Осим са Rh и Ir поједина проста једињења тривалентних елемената позната су и са другим платинским металима. Тако ако се флуором дејствује на $PbCl_2$ на $200-250^\circ$ добија се црн, хигроскопан прах PdF_3 . При загревању металног Ru у атмосфери хлора на 400° постаје његов виши под обичним условима постојан хлорид — $RuCl_3$. То су мркоцирни кристали који се не растварају ни у води ни у киселинама. Познат је такође бромид аналогна састава. Загревањем металног Cs у атмосфери хлора изнад 700° и брзим хлађењем система може се добити тамноцирн хигроскопан, и у води лако растворљив прах $OsCl_3$. Његов тамномрк водени раствор показује слабо киселу реакцију на лакмус и постојан је не само на хладно но и при кључању.

За комплексна једињења тривалентног рутенијума и осмијума карактеристични су углавном типови $M_3[EX_6]$ и $M_2[EX_5]$. Једињења последњег типа позната су и са родијумом. У случају Ru и Os каткада се дешава да у унутрашњој сфери ступи један молекул

H_2O или NO , при чему се координациони број централног атома повећа до 6. Као пример таквог једињења може да послужи у води мало растворни ружичасто-љубичаст $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_4\text{NO}]$. Познати су такође комплексни амонијакати тровалентног рутенијума, по структурним типовима аналогни одговарајућим једињењима Rh и Ir . Жут комплекс хидразина $[\text{Ru}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_4$ занимљив је збога, што је у њему један од молекула хидразина везан, изгледа, са два атома рутенијума.

29) Тамнозелени хлорид тровалентне платине постаје загревањем метала у атмосфери хлора на 400° . У води се раствара без разлагања, али при загревању с HCl разлаже се по схеми: $2\text{PtCl}_3 + 4\text{Cl}^- = [\text{PtCl}_4]^{2-} + [\text{PtCl}_6]^{2-}$. Добивени су такође PtBr_3 , PtI_3 , $\text{Pt}(\text{CN})_3$, Pt_2O_3 , Pt_2S_3 и нека комплексна једињења, на пример $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]\text{OH}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$ и соли алкалних метала типа $\text{M}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$. Али, судећи према подацима магнетних испитивања, платина у овим једињењима није тровалентна. Изгледа, њихов је састав сложенији но што одговара горе наведеним најпростијим формулама.

30) При загревању елемената, као диоксида EO_2 постају само плаво-црн IrO_3 , RuO_2 и PtO_2 (последњи оксид под притиском кисеоника од 150 атм). Сва три диоксида не растварају се не само у води него ни у већини киселина. Са платином је познат такође оксид Pt_2O_4 по саставу аналоган минијуму. Црн, (у кристалном стању тамножут) OsO_3 може се добити пажљивом редукцијом оксида осмијума (OsO_4). При загревању у атмосфери водоника сви ови оксиди лако се редукују до одговарајућих метала.

Диоксид палاديјума познат је само у облику хидрата. Тамно-црвен $\text{Pd}(\text{OH})_4$ издваја се као талог када алкалије дејствују на растворе црвених комплексних хлорида $\text{M}_2[\text{PdCl}_4]$. Одмах после таложења он се раствара у киселинама и концентрованој NaOH . Као јако оксидационо средство, $\text{Pd}(\text{OH})_4$ полако се разлаже већ под обичним условима, а при загревању на 200° потпуно прелази у PdO . Још мање постојан тамнозелен $\text{Rh}(\text{OH})_4$ може се добити дужином испирањем талога који се ствара анодном оксидацијом алкалног раствора $\text{Rh}(\text{OH})_3$.

31) Тамно-жути кристали PtF_4 који се на ваздуху расплињују могу се добити загревањем платине у атмосфери флуора. Примарни продукт дејства хлора на платину, који настаје тек изнад 250° је PtCl_2 . Ако се овај изложи атмосфери хлора на приближно 300° постају црвено-мрки кристали PtCl_4 . Непосредно из елемената (али само под притиском) могу се такође добити и PtBr_4 и PtI_4 .

У води се PtCl_4 лако раствара, дајући аквокиселину $\text{H}_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$, познату и у слободном стању. У присуству HCl ствара се још постојанија $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$. Последња киселина, а такође њено одговарајуће бромно и јодно једињење, издвајају се из раствора у виду карактеристично обојених кристалохидрата: тамно црвен $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, црвен као кармин $\text{H}_2[\text{PtBr}_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, црвеноцрн $\text{H}_2[\text{PtI}_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Роданидни комплекси овога типа имају тамно црвену боју, а аналогно флуорово једињење познато је само у облику калијумове соли; то су светло жути кристали који се тешко растварају у води. Од других соли четворовалентне платине треба поменути њен у води и киселинама (изузев царске воде) нерастворан тамно мрк сулфид — PtS_2 . Дејством овога са сулфидима алкалних метала добијају се растворни тиоплатинати типа M_2PtS_2 . Загревањем раствора PtCl_4 са содом до кључања може се добити хидроксид платине — $\text{Pt}(\text{OH})_4$.

Нитрозо со која обично постаје при растварању платине у царској води (IX § 3 доп. 39) може бити разорена поновљеним многоструким упаравањем раствора с концентрованој HCl . Добивена платинохлороводонична киселина лако се раствара са жутом бојом не само у води већ такође у алкохолу и етру. Из њених јако киселих водених раствора водоник под притиском издваја платину већ на обичним температурама. Увођењем јона Ag^+ у раствор $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ не таложи се AgCl већ светло мрк хлороплатинат сребра — $\text{Ag}_2[\text{PtCl}_6]$. Ова чињеница очигледно показује, колико је мала концентрација јона Cl^- у раствору, тј. колико је постојан комплексан анјон $[\text{PtCl}_6]^{2-}$.

У растворима, који једновремено садрже Cl^- и J^- постоји равнотежа по сумарној схеми: $[\text{PtCl}_6]^{2-} + 6\text{J}^- \rightleftharpoons [\text{PtJ}_6]^{2-} + 6\text{Cl}^-$. Ако се раствору $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ дода ма какав јодид изазива се померање ове равнотеже удесно што се види променом боје течности од жуте до тамно црвене или при врло малим концентрацијама од скоро безбојне до ружичасте. Реакција је толико осетљива, да се може употребити за доказивање платине.

Са платином су познати анјонски комплекси који у унутрашњој сфери садрже хидроксилне јоне и одговарају типова: $\text{M}_2[\text{PtX}_4(\text{OH})_2]$, $\text{M}_2(\text{PtX}_2(\text{OH})_4)$, $\text{M}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$. Као што се из формула види сва ова хидроксо једињења су производи хидролизе $\text{H}_2[\text{PtX}_6]$. На пример, загревањем раствора $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ с вишком алкалија могу се добити платина т и т и типа $\text{M}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$; то су златно жуте кристалне материје. Дејством H_2SO_4 на њихове растворе издваја се жућкасти талог слободне $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$, која губи два молекула воде тек на 100° . Занимљиво је приметити да није успело да се добију једињења четворовалентне платине с анјонима $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_6]^{2-}$ и $[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{2-}$. Али дејством хлора на $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ може се добити црвена као бакар со састава $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_2]$. Ово једињење је јако оксидационо средство и лако се редукује до $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$.

32) Тетрафлуориду платине по саставу аналог IrF_4 постаје као жутомрка уљана течност, када се IrF_6 загрева са спрашеним и ридијумом. Водом се IrF_4 одмах ра-

злаже на HF и плаво црвен у алкалијама скоро нерастворан али у киселинама доста лако растворан $\text{Ir}(\text{OH})_4$. Црн IrCl_4 може се добити само загревањем IrCl_3 у атмосфери хлора под великим притиском. Ово једињење је мало постојано и лако отпушта један део хлора прелазећи поново у IrCl_3 . Много је постојанији тамно црвен $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$, обично добивен загревањем смеше спрашеног металног иридијума и KCl у струји хлора. Хлорид четворовалентног рутенијума постаје као интермедијарни продукт који лако отпушта хлор (прелазећи у RuCl_3) као интермедијарни производ узајамног дејства RuO_4 са HCl . Одговарајуће комплексно једињење (на пример црн $\text{K}_2[\text{RuCl}_6]$) релативно је постојано, али сам RuCl_4 није издвојен у слободном стању. Напротив што се тиче осмијума а његов хлорид OsCl_4 је најпостојаније хлорно једињење на обичним температурама. Црни кристали овога једињења могу се добити загревањем спрашеног осмијума у атмосфери хлора на 700 с накнадним лаганим хлађењем система. Као пример његових комплексних једињења може да послужи тамно црвен $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$. При загревању у атмосфери хлора OsCl_4 сублимише. У води се раствара само лагано при чему се жут раствор постепено хидролизује издвајајући $\text{Os}(\text{OH})_4$ као црн талог. Овај лако губи воду и већ на 100 потпуно прелази у OsO_3 . Даље загревање овога оксида (у отсуству ваздуха) води његовом распаду по схеми: $2\text{OsO}_3 = \text{OsO}_4 + \text{Os}$. Хлорид четворовалентног палладијума није добијен, али дејством хлора на раствор $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ добија се у води тешко растворан црвен $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$. Ова је со карактеристична по својим јако израженим оксидационим особинама и малом постојаношћу, (губи молекула хлора већ при кључању воденог раствора). Од халогенских једињења четворовалентног родијума познат је само тешко растворан зелен $\text{Cs}_2[\text{RhCl}_6]$. Ова се со може добити дејством ружичастог $\text{Cs}_2[\text{RhCl}_6]$ на нитрат четворовалентног церијума у азотно киселој средини засићеној хлором. Она је врло јако оксидационо средство и делимично отпушта хлор већ при додиру с чистом водом.

Сумпорна једињења типа ES_2 , а такође по саставу аналогни селениди и телуриди, познати су за све платинске метале (изузев Rh , код којег је овај тип карактеристичан само за телуриде). Постојаност ових једињења смањује се у низу $\text{S}—\text{Se}—\text{Te}$.

33) Једињења *шестовалентних* елемената ове групе метала слабо су карактеристична и врло малобројна. Најзанимљивији од њих је тамно зелен RuF_6 (т.т. 101° , т.к. 250°), који постаје при загревању спрашеног рутенијума у струји флуора на 300° . Дејством воде он подлеже потпуној хидролизи, разлажући се даље на RuO_4 и ниже оксиде рутенијума.

34) И са Ru и са Os позната су једињења опште формуле $\text{M}_2[\text{EO}_2\text{X}_4]$, где је X — једновалентан анион. Нарочито су карактеристична и многобројна ова једињења код осмијума са којим су добијени и катјонски комплекси типа $[\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$. Од халогенида познат је само бледо зелен OsF_6 (т.т. 120° , т.к. 205°). Он је врло хигроскопан, водом се одмах разлаже на HF , OsO_4 и OsO_2 .

35) Закисељавање раствора осмата води једновременом образовању OsO_4 и OsO_2 . У овом односу осмати су слични манганатима. Осим соли познат је низ различитих органских деривата осмијумове киселине (углавном — сложених естара). Занимљиво је да се они не изводе само од обичног облика H_2OsO_4 , већ и од више хидратизованих — H_4OsO_6 и H_6OsO_8 .

36) Од других метала платинске групе једињења шестовалентних елемената позната су са иридијумом и платином. Као производ непосредног дејства флуора на метални иридијум при загревању постаје жут IrF_6 (т.т. 44° , т.к. 53°). Та лако топлива и врло испарљива материја одликује се изузетном хемиском активношћу. С водом она енергично реагује по схеми $\text{IrF}_6 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Ir}(\text{OH})_4 + 6\text{HF} + \text{O}$, при чему се кисеоник делимично издваја као озон. У отсуству редукционих средстава (и воде) IrF_6 редукује се у IrF_4 чак и слободним хлором. Реакција иде по једначини: $\text{IrF}_6 + \text{Cl}_2 = \text{IrF}_4 + 2\text{ClF}$. Стапањем IrO_2 с KNO_3 и KOH може се добити K_2IrO_4 . Познато је такође одговарајуће једињење (IrO_2) и сулфид (IrS_2).

При електролизи раствора $\text{Pt}(\text{OH})_4$ и KOH са јако охлађеном анодом на овој се издваја талог састава $3\text{PtO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$. Опрезним поступањем разблаженом сирћетном киселином може се добити првено мрк триоксид платине (PtO_2). Овај оксид је изванредно непостојан, и полако издваја један атом кисеоника већ на обичној температури. Из разблажене соне киселине он енергично ослобађа хлор, градећи истовремено $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$.

При анодној оксидацији једињења родијума у соној киселини постаје љубичаста течност, која садржи, изгледа, H_2RhO_4 . Овој киселини одговарајућа плава со добија се, изгледа, оксидацијом хлором раствора $\text{Rh}(\text{OH})_3$ у јаком KOH , али се затим распада.

37) Једињења која одговарају *седмовалентном* стању позната су само са рутенијумом. При опрежном провођењу хлора кроз црвен раствор K_2RuO_4 овај мења боју у зелену услед стварања калијум перрутениата — KRuO_4 . Уколико се раствор загрејан услед реакције све више хлади из њега се издваја KRuO_4 у облику црних кристала. Загревање KRuO_4 изнад 200° чини да он пређе у K_2RuO_4 . Исти резултат се постиже ако се на KRuO_4 дејствује раствором алкалија. Напротив, ако се раствор K_2RuO_4 закисели, он се спонтано распада дајући KRuO_4 и RuO_2 . Рутенати и перрутенати стоје према томе, један према другом у истом односу као манганати према перманганатима.

38) RuO_4 (т.т. 25°) и OsO_4 (т.к. 41°) испаравају с воденом паром. Сова киселина редукује RuO_4 до RuCl_2 при чему се у концентрованој киселини првобитно образује непостојани RuO_2Cl_2 и RuCl_4 . На OsO_4 разблажена HCl не дејствује, а концентрована га преводи у OsCl_4 . С раствором калијумјодида, слабо закићљеним соном киселином OsO_4 даје интензивно смарагдно зелену боју условљену, изгледа, редукцијом тетроксида у Os_2 . Разблажене алкалије не дејствују приметно на OsO_4 , а концентроване дају с њим обојена од жуте до црвене мрке боје кристална једињења типа $\text{M}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$. Одговарајућа слободна киселина није издвојена, али изгледа, да постоји у раствору и то као врло слаба киселина ($K = 8 \cdot 10^{-13}$). Комплексе (типа $\text{M}_2[\text{OsO}_4\text{F}_2]$) сличне хидроксилиним тетроксид осмијума гради такође с флуоридима Rb и Cs . Аналогне производе (вероватно типа $\text{M}_2[\text{OsF}_{10}]$) способан је, изгледа, да даје и OsF_6 . Тетроксид рутенијума дејством алкалија ослобађа кисеоник, прелазећи прво у KRuO_4 и затим у K_2RuO_4 .

39) Занимљива је знатно већа растворљивост OsO_4 у органским течностима у поређењу с водом. На пример, 100 г CCl_4 на 25° растварају 375 г OsO_4 , док 100 г воде под тим istim условима — само 7 г . Већ незнатне количине OsO_4 јако повећавају оксидациону способност KClO_3 у слабо киселим срединама.

Осмијум тетроксид примењује се за израду микроскопских препарата различитих животињских ткива (засновано на томе да масти које се налазе у саставу редукују OsO_4 и боје се црно због осмијум диоксида). Паре OsO_4 нарочито су опасне за очи.

40) Једновремено дејство концентрованих раствора NH_3 и KOH на OsO_4 води стварању калијумове соли осмијамске киселине, према једначини: $\text{OsO}_4 + \text{NH}_3 + \text{KOH} = \text{K}[\text{NOsO}_3] + 2\text{H}_2\text{O}$. Ова со је у принципу аналогна одговарајућој соли молибдена (IX § 1 доп. 25). Жути кристали ове соли при загревању на 440° прелазе издвајајући азот у тамно плаво једињење састава KOsO_3 . Ако се на осмијамат калијума делује хладном концентрованом HCl онда се издваја хлор и добивају се као рубин црвени кристали $\text{K}_2[\text{NOsCl}_5]$. Ово је једињење лако растворно у води и довољно постојано, пошто се не разлиже чак ни при кључању с алкалијама.

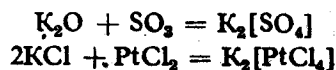
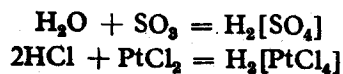
41) Пошто је каталитичка активност метала утолико већа уколико је развијенија његова површина то при справљању катализатора гледа се да се она што је могуће више повећа. У ту сврху метал се често исталожки на каквом индиферентном порозном материјалу, на пример, на азбесту. Тако, платинисан азбест може се лако добити ако се азбест натопи разблаженим (1—2%) раствором $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ и затим жари.

Али се често метални катализатори справљају и без индиферентне подлоге. За сваки конкретан случај најподеснији степен дисперзности метала постиже се применом разних метода његова издвајања. На пример, сунђераста платина може се добити слабијим жарењем $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, а платинско црно, које садржи још финије диспергован метал — редукцијом раствора $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ металним цинком, а још финија колоидна платина — редукцијом истог раствора станохлоридом.

42) Под обичним условима најпостојанија валентност неког платинског метала јако зависи од природе елемента који с њим ствара једињење. На пример, формуле најкарактеристичније за рутенијумфлуорид, оксид и хлорид су: RuF_6 , RuO_2 и RuCl_2 . Али имајући на уму да с гледишта хемиске систематике главни значај имају кисеонична једињења, можемо сматрати да је за рутенијум најтипичније четворовалентно стање.

§ 3. Комплексна једињења. — На основу пређеног материјала претходних параграфа и одељака уџбеника може се сада покушати да се изврши детаљнији преглед структуре и особина комплексних једињења но што је то раније урађено (IX § 2). Основе савременог тумачења ове опширне и важне области опште хемије постављене су доста давно (Вернер 1893 год.) и на њеном проучавању радили су истакнути хемичари, међу којима треба нарочито поменути Л. А. Чугајева (1873—1922). Мада је данас систематика комплексних једињења врло детаљно разрађена, ипак њихове особине још су веома непотпуно проучене. Због тога се узајамна веза између структуре комплексних једињења и њихових особина може засада изнети само у најопштијим цртама.

Ако се најпре ограничимо на комплексе с јонским адендима (комплексно везаним честицама), онда пре свега пада у очи пуна аналогија у начину добијања између њих и неких кисеоничких једињења, као што се види, на пример из наведеног:

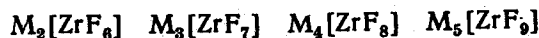


Кисеоничне киселине и њихове соли су према томе случајеви комплекса одређеног типа (тзв. ацидо-комплекса). Поред кисеоника, хлора и других елементарних негативних јона као аденди при образовању ацидокомплекса (т.ј. једињења с комплексним анионом) могу учествовати и такви киселински радикали као што су CN^- , NO_2^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , итд. Са друге стране градитељи комплекса могу бити врло многи елементи и уз то не ретко разних степена позитивне валентности. Зато је број познатих ацидокомплекса врло велики, а састав њихов доста разнолик као што се види на пример из датог упоређења флуорида (M — једновалентан метал).

Координациони број	Пример простог једињења	Примери комплексних једињења
1	ClF	—
2	OF_2	$M[\text{HF}_2]$
3	BF_3	$M[\text{MgF}_3]$
4	SiF_4	$M_2[\text{FeF}_4]$; $M[\text{BF}_4]$
5	PF_5	$M[\text{ThF}_5]$
6	SF_6	$M_3[\text{AlF}_6]$; $M_2[\text{SiF}_6]$; $M[\text{SbF}_6]$
7	JF_7	$M_3[\text{NbF}_7]$
8	OsF_8	$M_4[\text{SnF}_8]$; $M_3[\text{TaF}_8]$
9	—	$M_5[\text{ZrF}_9]$

Структурни тип испољава се преко особина комплексног једињења често чак у већој мери, него хемиска природа његових саставних делова. Сам тај тип окарактерисан је пре свега координационим бројем градитеља комплекса. Овај је број, уопште узев, променљив и осим од природе самога градитеља комплекса и аденда зависи такође и од услова под којима

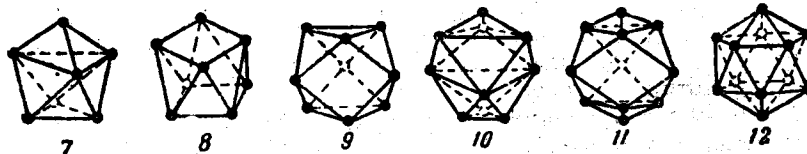
се ствара комплекс (углавном од концентрације саставних делова и температуре). На пример, у случају комплексних флуорида цирконијума могу се добити производи овог састава:



Али оглед показује да за многе градитеље комплекса постоје одређени типови структуре који се првенствено граде при веома различитим адендима и при различитим њихових концентрацијама. То нам даје право да говоримо о координационим бројевима карактеристичним (под обичним условима) за одговарајуће градитеље комплекса. На пример, за Co^{3+} и Pt^{4+} карактеристичан је број 6, а за Pt^{2+} —4.

Из упоређивања експерименталног материјала који се односи на комплексна једињења види се да су најобичније структуре оне које одговарају координационим бројевима 6 и 4. Сви други координациони бројеви срећу се знатно ређе.

Просторна структура унутрашње сфере комплекса одређена је углавном координационим бројем и тежњом да се постигне максимална

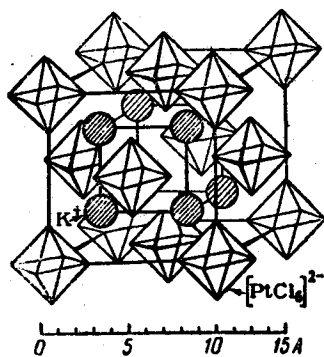


Сл. 394. — Компактне структуре за велике координационе бројеве

компактност (густина) паковања честица. Ако замислимо да се градитељ комплекса налази у центру одговарајуће фигуре, онда најкомпактније кон-

фигурације за мале координационе бројеве одговарају фигурама показаним на сл. 50, а за велике на сл. 394. Тако је за најраспрострањенији координациони број 6 карактеристичан октаедарски распоред аденада био непосредно доказан рендгенском анализом кристала низа комплексних једињења, на пример $K_2[PtCl_6]$ (сл. 395). Код координационих бројева 4 и мање значајну

улогу за релативну постојаност неког просторног распореда играју индивидуалне особине градитеља комплекса и аденада. Према томе, на пример, за координациони број 4 осим тетраедарског, могућ је још и распоред аденада по угловима квадрата (с градитељем комплекса у центру) који је распоред карактеристичан, на пример, за једињења двовалентне платине (сл. 396).¹⁻⁵

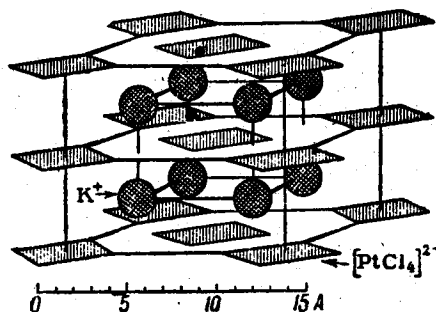


Сл. 395. Кристална структура $K_2 [PtCl_6]$

Да би се одредио координациони број централног атома неког једињења, неопходно је пре свега имати резултате његове хемиске анализе. Знајући на пример, да у продукту добијеном дејством флуора на сумпор на један атом S долази 6 хемиски подједнако везаних атома F, ми приписујемо једињењу формулу SF_6 и кажемо да је координациони број сумпора у њему једнак 6. Тако исто, аналишући на тријумову со силикофлуороводоничне киселине и нашавши да у њој на 1 атом Si долази 2 атома Na и 6 атома F, ми, руководећи се општим претставама о структури комплекса, приписујемо једињењу формулу $Na_2[SiF_6]$ са координационим бројем 6 за силицијум. Ти и њима слични координациони бројеви, установљени на основу резултата само хемиске анализе, могу се назвати аналитички.

Али је из ранијег (I § 6) познато да резултати хемиске анализе сами по себи нису још довољни да се установе праве формуле материја, па према томе и да се одреде координациони бројеви централних атома који улазе у њихов састав. У случају простих једињења неопходна допуна је одређивање молекулских тежина. На пример, густине пара свих простих флуорида поменутих у ранијој табlici говоре у прилог да су њихове најпростије формуле у исто време и праве формуле. Према томе, аналитички координациони бројеви њихових централних атома (у поменутих једињењима) подударују се са стварним.

У случају комплексних једињења одређивање молекулских тежина далеко је од тога да буде увек могуће. Са друге стране и резултати овог одређивања када су присутна најмање три различна елемента, не дају још потпуно одређену претставу о њиховој структури па према томе ни о величини стварног координационог броја градитеља комплекса. Напротив, по правилу он може бити тачно утврђен помоћу рендгенске анализе кристала. Из сл. 396 и 395 види се да резултати ове анализе потврђују да код комплексних је-



Сл. 396. Кристална структура $K_2 [PtCl_4]$

дињења двовалентне и четворовалентне платине постоје координациони бројеви 4 и 6. Исто тако непосредно је доказано подударње аналитичких и стварних координационих бројева за многа друга комплексна једињења.^{6,7}

Сама могућност да се створи комплекс с неким координационим бројем зависи у основи од три фактора: од запремине градитеља комплекса и аденада, од њихових набоја и од њиховог међусобног поларизационог дејства.

Улога за преминског фактора постаје јасна ако се има на уму да иоле значајније привлачење аденда супротног знака од стране градитеља комплекса бива само у најближем слоју. Уколико је мања запремина самога градитеља комплекса и већа запремина аденада утолико се мањи број ових може сместити у првом слоју. Отуда изилази, да код сваког датог градитеља комплекса при постепеном повећању радијуса аденада мора настати ситуација да првобитни координациони број постаје немогућ и мора да пређе у неки нижи ступањ. На пример, код Al^{3+} двојни халогениди типа $M_3[AlX_6]$ карактеристични су само за F^- , док за волуминозније Cl^- , Br^- и I^- карактеристичан је већ други тип — $M[AlX_4]$. До истог резултата доводи и постепено смањивање радијуса градитеља комплекса при истим адендима: на пример, за комплексне флуориде алуминијума карактеристичан је тип $M_3[AlF_6]$, а код знатно мањег по радијусу V^{3+} он прелази у $M[BF_4]$.

На тај начин запремински односи стављају извесну гору у границу координационом броју. Са друге стране они се испољавају и својом моћи привлачења између градитеља комплекса и аденада утолико што све силе с повећањем радијуса слабе. Према томе повећање радијуса градитеља комплекса утиче на координациони број истовремено у два смера; повољно утиче на повећање броја, захваљујући повећању координационог капацитета али чини да се он смањује услед слабљења пољасила.

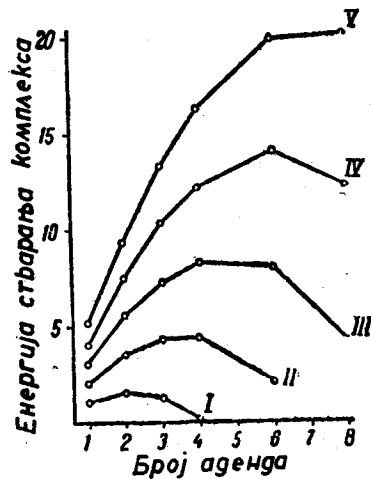
Зависно од тога који од ова два утицаја преовлађује стварно одређен координациони број с повећањем радијуса градитеља комплекса или се повећава или смањује све до губитка способности централног јона да гради комплексе (с датим адендима). То се дешава на пример, у низу $V^{3+}-Al^{3+}-Sc^{3+}-Y^{3+}-La^{3+}$, где су са бором познати комплексни флуориди типа $M[BF_4]$, са алуминијумом и скандијумом — типа $M_3[EF_6]$, док са још волуминознијим Y^{3+} и La^{3+} , стварање комплексних флуорида није карактеристично.

Повећање координационог броја комплекса спроводи се већим или мањим повећањем растојања између њега и одговарајућих аденада. На пример, растојање $Sn-J$ мења се од 2,65 Å у SnJ_4 до 2,85 Å у јону $[SnJ_6]^{2-}$ ⁸⁻¹²

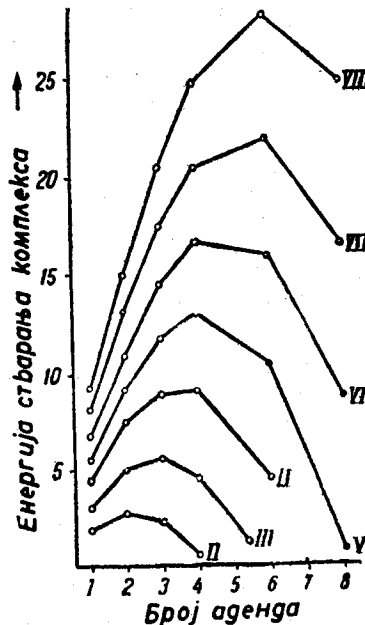
Пошто сваки јон тежи да привуче к себи што је могуће већи број супротно наелектрисаних честица структура ацидокомплекса морала би да одговара максималном координационом броју, који допуштају запремински односи. Али, у ствари, овај се често не постиже услед узајамног одбијања аденада утолико јаче уколико их се више нагомилало у унутрашњој сфери. Као што је било изведено на основу електростатистичких закона координациони број који одговара највећој енергији стварања комплекса зависи од валентности како градитеља комплекса тако и аденада. Из сл. 397 види се карактер те зависности за једновалентне аденде при променљивој валентности градитеља комплекса. Види се на пример да код четворовалентних централних атома најпростојанији треба да буде координациони број шест. С повећањем валентности аденада њихово одбијање расте брже но привлачење централног атома. Због тога се најпостојанији координациони бројеви који одговарају одређеним валентностима централног атома смањују на одговарајући начин као што се види из сл. 398. Без обзира на то што је у циљу упро-

шћавања рачуна узето да су радијуси централних јона и аденада једнаки и што никако нису узета у рачун ни остала њихова својства (структура електронских омотача, поларизациона способност итд.) резултати израчунавања доста добро се слажу са огледом добијеним координационим бројевима већине градитеља комплекса. Општи закључак, који се отуда може извести састоји се у томе, да повећање *n* а б о ј а централног јона и смањење *n* а б о ј а аденада утиче на повишење координационог броја.^{13,14}

Улога поларизације при стварању комплекса веома је велика, јер поларизационо узајамно дејство између градитеља комплекса и аденада омогућава да се овај учврсти у унутрашњој сфери и само



Сл. 397. Енергије стварања комплекса са једновалентним адендима



Сл. 398. Енергија стварања комплекса са двовалентним адендима.

по себи и путем стварања повољних услова за стварање ковалентне везе. На пример, ако је аденд анјон неке слабе киселине, онда под утицајем поларизације градитеља комплекса јон водоника истискује се у спољашњу сферу и може се лако дисосовати. Према томе, на пример, од сразмерно слабе HF дејством BF_3 постаје јака комплексна киселина $\text{H}[\text{BF}_4]$. Такође од врло слабе HCN дејством AgCN постаје јака комплексна киселина $\text{H}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, чије соли алкалних метала показује у раствору неутралну реакцију на лакмус. Пошто је овакво повећање јачине киселина услед образовања комплекса општи случај, то су све комплексне киселине (чак и полибазне, као на пример, $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ или $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), више мање јаке киселине.

С друге стране, повећање координационог броја градитеља комплекса при стварању комплекса изазива слабљење деформације сваког аденда. У вези с тим стварање комплекса води повишењу термичке постојаности. На пример, напон пара ($\text{SO}_3 + \text{SO}_2 + \text{O}_2$) над BeSO_4 на 800° достиже 950 мм, док над $\text{K}_2[\text{Be}(\text{SO}_4)_2]$, где је поље сила сваког Be^{2+} распоређено између два аденда, напон пара под истим условима износи само 22 мм. Сасвим исто тако напон хлора над AuCl_3 (као резултат распадања према реакцији $\text{AuCl}_3 = \text{AuCl} + \text{Cl}_2$) при повећању координационог броја Au^{3+}

на 4 приметно се смањује, као што се види из овде изнетог упоређења температура, на којима притисак хлора достиже једну атмосферу:

AuCl ₃	Ag[AuCl ₄]	K[AuCl ₄]	Cs[AuCl ₄]
254°	294°	415°	486°

Ови подаци показују утицај природе катјона који се налази у спољашњој сфери на термичке постојаности ацидокомплекса: уколико је слабије његово поларизационо дејство утолико је постојаност већа.

Из изложеног изилази да са гледишта термичке постојаности једињења повећање координационог броја дејствује аналогно снижењу температуре. Захваљујући томе често полази за руком да се у виду комплекса издвоје и материје које су саме по себи по обичним условима веома непостојане или чак уопште непостоје као самостална једињења. На пример, PbCl₄ полако се разлаже већ на собној температури, док соли H₂[PbCl₆] с катјонима слабе поларизационе моћи издржавају без разлагања загревања до 200°. Доста су постојане тако исто према загревању неке соли H₂[PbBr₆] и H₂[PbJ₆], док PbBr₄ и PbJ₄ нису могли бити уопште добивени.

Поред супротно наелектрисаних јона градитељ комплекса може привући и поларне молекуле као што су NH₃, H₂O итд. Захваљујући неутралности аденада, комплексни јони који се у овом случају стварају задржавају онај исти набој који је имао првобитно градитељ комплекса. Пошто је овај обично катјон то је за комплексе с неутралним адендима карактеристично присуство претежно комплексних катјона.

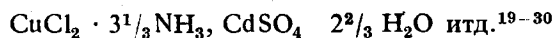
Присаједињавањем неутралних молекула елементарном катјону цагло се повећава његова запремина. На пример, радиус Ni²⁺ износи 0,78 Å, док радиус комплексног катјона [Ni(NH₃)₆]²⁺ износи 2,58 Å. Захваљујући таквом повећању запремине поларизационо дејство катјона изванредно ослаби и електролитичка дисоцијација одговарајућег хидроксида (по базном типу) знатно је олакшана. Услед тога све базе с комплексним катјонима су више или мање јаке (изузетак са NH₄OH проузрокован је нарочитим особинама јона H⁺).

С друге стране, слабљење поларизационог дејства катјона осећа се и на постојаности његова једињења. Док, на пример, CuJ₂ не може да постоји због сувише јаке деформације J⁻ од стране Cu²⁺ дотле је у комплексном амонијакату [Cu(NH₃)₄]J₂ овај узрок непостојаности потпуно отстрањен. Исто тако су соли [Co(NH₃)₆]³⁺ несравњено постојаније од соли Co³⁺ и т.д. Према томе, уопште, образовање комплекса на рачун аденада, јако повишава постојаност једињења. Тако су управо захваљујући томе многе соли, које се не могу издвојити у безводном стању (на пример сулфити низа метала) релативно постојани као кристалохидрати.

Пошто честице неутралног аденда немају вишка електричног набоја то се њихово привлачење од стране градитеља комплекса остварује на рачун поларизационог дејства (којима се у већем или мањем степену може придружити стварање ковалентних веза). Уједно с тим, узајамно одбијање неутралних аденада у упоређењу са оним које постоје између истоимено наелектрисаних јона је веома мало и у већини случајева се компензује вероватно њиховим узајамним привлачењем за рачун међусобног дисперзионог дејства (III § 6). Захваљујући овој чињеници постојаност комплекса с неутралним адендима у многим случајевима је врло велика (на пример, из [Co(NH₃)₆]Cl₃ први молекул амонијака одваја се тек на 215°). С друге стране, присуство узајамног одбијања допушта да се у сфери привлачења градитеља комплекса

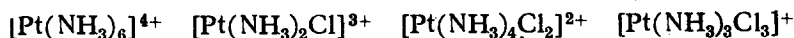
нагомила знатно већи број аденада, него што то бива у ацидокомплексима. Услед тога могу да се створе и таква адациона једињења као што су $AlI_3 \cdot 20NH_3$, $Sn(NO_3)_2 \cdot 20H_2O$ итд.

Овако велики аналитички координациони бројеви не могу одговарати правом стању ствари, јер запремински односи који ограничавају прве сфере око градитеља комплекса задржавају своју важност и за неутралне аденде. За распоређивање оваквог броја који прелази границу допуштене запреминским односима овде постоје ипак такве могућности којих не може бити код ацидокомплекса. Док јон који се налази у унутрашњој сфери одбија истоимено наелектрисане јоне, поларизован неутрални молекул око градитеља комплекса својим слободним крајем дипола привлачи себи сличне молекуле. Према томе, стварање двоструког слоја око централног атома које је код ацидокомплекса немогуће постаје потпуно могуће код комплекса с неутралним адендима. Уједно ови последњи супротно јонским адендима могу се везати не само за катјон него и за анјон полазне соли и појединачно испунити преостале слободне међупросторе кристалне решетке комплекса, играјући на тај начин за ту решетку улогу цемента. Уопште узевши, према томе просторни распоред неутралних аденада, (нарочито при њиховом великом броју) може бити изванредно компликован. Као последица тога добијају се каткад на основу анализе привидно „с разломцима“ формуле амонијаката и кристалохидрата као например



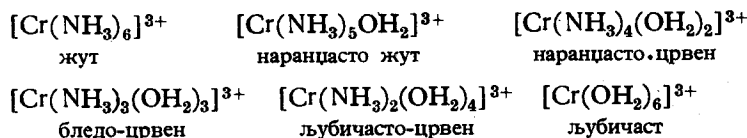
Досада смо расматрали скоро искључиво комплексна једињења која се због тога што су сви аденди унутрашње сфере међу собом једнаки могу назвати *једнородним*. Али је много већи број *разнородних* комплекса окарактерисаним присуством два или више различита аденда у унутрашњој сфери.

Очигледно је да ће се замена једног јонског аденда неутралним или обратно одмах испољити променом набоја комплексног јона као целине. Полазећи, например, од $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$ и замењујући поступно молекуле амонијака јонима Cl^- добићемо овај низ комплексних катјона:



Заменом још једног амонијака јоном Cl^- добија се неутрални комплекс $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ који се скоро и не распада на јоне у воденом раствору. Најзад замењујући последња два амонијака добијају се комплексни анјони $[Pt(NH_3)Cl_5]^{1-}$ и $[PtCl_6]^{2-}$.^{31,32}

Замена у унутрашњој сфери једних аденада другима праћена је често упадљивом променом боје комплекса, као што се види например код овог низа хлорида с катјоном $[CrA_6]^{3+}$, где је $A = NH_3$ или H_2O :



Једињење које би одговарало формули $[Cr(NH_3)(OH_2)_5]Cl_3$ није досада добијено. Судићи по целом току промене боје, оно би морало бити обојено црвено-љубичастом бојом.

Поред љубичастог једињења које одговара емпириској формули $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ позната су још два кристалохидрата истог састава — отворенозелен

и тамнозелен. На примеру ове три материје први пут се срећемо са *изомеријом* комплексних једињења, тј. појавом да постоје материје идентичне по саставу али различне по структури (X § 2).

Решење питања о карактеру изомерије хидрата CrCl_3 могуће је на основу различитих понашања њихових свеже спремљених раствора према AgNO_3 . Дејством овог реактива на љубичасто једињење таложи се одмах сва три јона хлора, на зелено — два и на тамнозелено само један. На основу ових резултата огледа и имајући у виду да је за Cr^{3+} координациони број шест, овим изомерним кристалохидратима имају се очигледно приписати структуре:



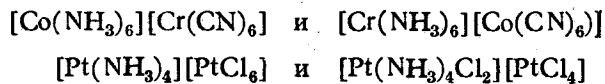
Са овим формулама лепо се слаже чињеница да при стајању у ексикатору над сумпорном киселином љубичаст кристалохидрат уопште не губи воду, а тамнозелен губи само 2 молекула воде.

Оваква изомерија која зависи од различитог распореда молекула воде (х и д р а т н а изомерија) позната је за низ једињења. Њој је блиска ј о н и з а ц и о н а изомерија од које се јони из унутрашње и спољашње сфере с различитом лакоћом дисосују. На пример за једињења састава $\text{Co}(\text{Br})\text{SO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ позната су два изомера — црвенољубичаст и црвен. Свеже спремљен раствор првога од њих не даје талог с јонима Ag^+ али га даје с јонима Ba^{++} , други обратно. Отуда произилази, да овим изомерима одговарају следеће структуре:



Из последње формуле види се да двовалентни јон (SO_4^{2-}) који се налази у унутрашњој сфери заузима у датом случају само ј е д н о координационо место. Али у низу других случајева опажа се да овакви јони могу заузети и д в а координациона места. На пример, поред комплекса $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3\text{Cl}$ познато је и једињење структуре $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$. На пример, за јоне SO_3^{2-} и SO_4^{2-} карактеристичније је заузимање једног координационог места а за јоне CO_3^{2-} и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ — два.³³

Код једињења са два (или више) комплексна јона у молекулу могућа је к о о р д и н а ц и о н а изомерија проузрокована различитим распоредом аденада између оба градитеља комплекса. Као пример изомера овог типа могу да послуже ова једињења:

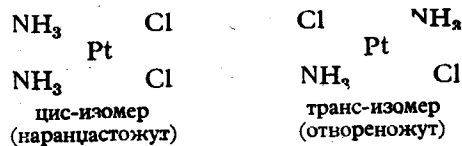


Други је пример занимљив у том погледу што је координациона изомерија везана с променом валентности градитеља комплекса у оба комплексна јона.³⁴⁻³⁶

Као изузетак код малочас посматраних случајева појављује се изомерија условљена различитим просторним распоредом аденада разнородног комплекса у једној истој унутрашњој сфери. Овамо на прво место долази тзв. *цис-транс*-изомерија.

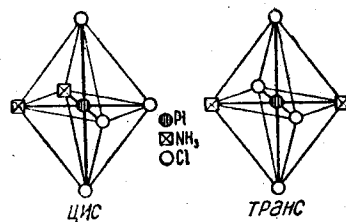
Као што оглед показује једињење састава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ може да постоји у два облика, од којих је један обојен наранџасто, а други — отворено жуто.

Осим по боји оба облика се разликују један од другог како по начину постајања тако и низом особина. Ближе проучавање ових указује на то да структурама оба ова изомера одговара различит распоред аденада у квадрату, карактеристичном за комплексна једињења двовалентне платине, као што се види из ове схеме:

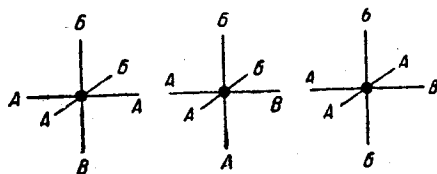


Оба ова једињења у стању су да вежу по два атома хлора (уз повећање валентности платине на четири и њеног координационог броја на шест), при чему су добијени продукти опет материје, с различитим особинама. На пример, цис-изомер има наранџасту боју а транс-изомер жуто. Структура једног и другог схематски је показана на сл. 399.

Потпуно слична изомерија позната је за низ других комплекса са шест аденада од којих се два разликују од четири друга. Ако се у унутрашњој сфери налазе три типа аденада, број просторних изомера расте. Тако већ у најпростијем случају унутрашње сфере, састављене по типу A_3B_2C могу да постоје три разне структуре, схематски показане на сл. 400. За хромов комплекс састава $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)_3]\text{Cl}_2$ доиста су била добивена три разна облика окарактерисана црвенољубичастом, сивом и тамнозеленом бојом. За четири итд. разна типа аденада број обичних просторних изомера повећава се још више.



Сл. 399. Схема цистранс-изомерије



Сл. 400. Просторна изомерија за три разна типа аденада.

Без обзира на то што од свих просторно изомерних облика датог комплексног једињења један мора бити енергетски најпледснији, непосредан прелаз мање постојаних облика у овај врло често се или уопште не догађа или бива више мање споро. Очигледно је да је само због тога могуће да постоји просторна изомерија.³¹⁻⁴²

Због истовременог присуства у унутрашњој сфери по хемиском карактеру различних аденада, питање постојаности нехомогених комплекса је неупоредиво сложеније него у случају хомогених. Ово питање је

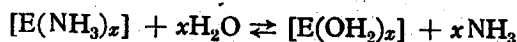
парочито тешко што релативна јачина везе неког аденада са датим градитељем комплекса зависи овде не само од његове сопствене хемиске природе већ и од целе структуре унутрашње сфере, тј. од хемиске природе осталих аденада и њиховог распореда у простору релативно посматраног.

Главни значај за релативну јачину везе неког аденада са градитељем комплекса има природа аденада који се налази у транс-положају према првом. Овај принцип транс-утицаја необично је важан за хемију комплексних једињења јер даје могућност да се предвиди ток реакција супституције у нехомогеној унутарњој сфери и омогућује да се свесно изабере

путеви синтеза жељених просторно-изомерних облика једињења датог састава.⁴³⁻⁴⁵

Пошто се с комплексним једињењима обично ради у воденим растворима, то се као најчешћа реакција измене у унутрашњој сфери јавља х и д р а т а ц и ј а. Ова иде постепено, при чему положај равнотеже и брзина процеса могу донекле да служе као мера релативне чврстине везе између централног атома и аденда који се замењује водом. Знајући, на пример, да се у комплексу $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{X}_3]$ где $\text{X} = \text{NO}_2^-$, Cl^- или NO_3^- , први од ова три киселинска радикала (исто онако као и амонијак) не замењује водом, други се замењује делимично, а трећи потпуно, можемо рећи да су NH_3 и NO_2^- везани с Co^{3+} јаче него Cl^- , а овај јаче него NO_3^- .⁴⁶⁻⁵¹

Практично се најчешће срећемо с међусобном изменом NH_3 и H_2O , која се дешава према општој схеми:



Зависно од положаја равнотеже овог система стоји већа или мања постојаност амонијаката у воденом раствору. Чињеница да је ова за поједине градителје комплексна веома различита много је искоришћена у аналитичкој хемији.⁵²⁻⁵⁵

Као што оглед показује, у воденом раствору постојани амонијакати карактеристични су само за релативно мањи број градителја комплекса, који се одликују том особеношћу што се поред свог јаког поларизационог дејства могу релативно лако и сами деформисати. Од најобичнијих јона овамо у првом реду долазе Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} . Већа постојаност комплексне везе амонијаката у поређењу с водом типична је, према томе, за јоне с 18-електронском или недовршеном структуром спољњег слоја при релативно малим радијусима.^{56,57}

Из свега изложеног изилази да се, користећи се претставама о поларизацији, могу донекле теориски објаснити особине комплексних једињења и карактер тока реакције у којој она учествује. Али уједно ниче низ питања на која се на основу само ових претстава изгледа не може одговорити. На пример, по својој карактеристици (набоји, радиуси, структури спољних слојева) јони Fe^{3+} и Co^{3+} врло су блиски један другом. Међутим, у особинама неких њихових једињења опажају се оштре разлике (тако код Co^{3+} амонијакати су знатно постојанији од хидрата, код Fe^{3+} — обрнуто). Без обзира на ове поједине нејасности претставе о поларизацији не губе од свог значаја као главне смернице при проучавању особина неорганских једињења, јер при данашњем стању развоја науке оне дају за систематизацију и за разумевање правилности које се овде појављују много већи ослонац но што може дати макоји други пут.

Допуне

1) Просторни распоред аденада за координационе бројеве 2 и 3 у вези је изгледа пре свега с симетријом *праваца координације* централног атома. Сам по себи атом или елементарни јон савршеним спољним електронским слојем има сферну симетрију. Али адисија ма које честице води стварању неких других праваца даље координације. Целокупан број ових праваца (Σ) може се одредити као збир броја аденада и броја слободних електронских парова који се налазе у спољњем (валентном) слоју датог централног атома. Разним вредносима Σ одговарају у идеалним случајевима ове вредности (α) за углове између праваца координације: $\Sigma = 2$, $\alpha = 180^\circ$; $\Sigma = 3$, $\alpha = 120^\circ$; $\Sigma = 4$, $\alpha = 109,5^\circ$. У вези с тим за честице AB_2 структура са $\Sigma = 2$ је праволиниска (јони $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, молекули CO_2 , HgCl_2 итд.), а са $\Sigma = 3$ или 4 — угласта (јони NO_2^- , ClO_2^- , молекули SO_2 , OH_2 итд.). Исто тако за честице AB_3 са $\Sigma = 3$ карактеристична је

структура равнога троугла (јони NO_3^- , CO_3^{2-} , молекули BCl_3 , SO_3 итд.), а са $\Sigma = 4$ — тростране пирамиде (јони ClO_3^- , SO_3^{2-} , молекули NH_3 , PCl_3 и т.д.). Нека отступања углова од вредности 120 и $109,5^\circ$ проузрокована су вероватно било поларизацијом централног атома (случајеви H_2O , NH_3 итд.), било узајамним дејством аденада међу собом. Треба подвући, да се ово дејство, уопште узев, испољава не само у одбијању већ и у привлачењу (на рачун дисперзионих сила).

Енергија која одговара промени валентних углова, изгледа, није велика. Тако тетрадарска координација четворовалентнога угљеника сматра се као једна од најпостојанијих. Међутим, у циклобутану (C_4H_8) смањењу четири валентних углова на 90° енергетски одговара 36 ккал/мол, што даје при промени једнога угла само око 0,45 ккал за степен. Аналогни рачун за циклопропан (C_3H_6) доводи ка знатно мањој вредности око 0,25 ккал по степену. Малом енергијом деформације валентних углова условљена је, например, нагла промена облика најједноставнијих молекула у кристалима која се понекада среће у поређењу са њиховим индивидуалним стањем (на пример, облик молекула воде у кристалохидрату $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ близак је линиском).

2) С гледишта теорије усмерених валентности (X § 2 доп. 2) раније дато тумачење означава могућност учешћа у хибридацији не само везаних, но и слободних електрона спољњег валентног слоја датог централног атома. Друкчије речено, све валентности посматрају се као q — валентности. Ако се од везаних електрона узму у обзир само они који образују σ -везу (X § 2 доп. 8), онда подаци горе изнети могу бити формулисани још простије: у хемиским једињењима октетној електронској конфигурацији атома адговара тетрадарска симетрија електронских парова, секстетној — тригонална, квартетној — линиска.

Зависно од броја атома присаједињених по тим линијама симетрије, проистиче извесна просторна структура молекула. Ова у посматраном случају малих координационих бројева одређена је не толико једарском колико електронском симетријом централног атома.

3) За координациони број 4 типична конфигурација је *бипирадарска* с градитељем комплекса у центру. Код *неутралних* молекула она може да настане чак и онда, када централни атом има слободне валентне електроне. Структура правилнога тетраедра установљена је, например, за молекула VCl_4 и SeCl_4 . У оба ова случаја нуклеарна симетрија очигледно доминира над електронском, која би захтевала да слободни валентни електрони заузму сопствена координациона места. Ово је карактеристично за молекула TeCl_4 , у коме слободан електронски пар телура заузима положај који одговара једном од углова базе тригоналне бипирамиде (сл. 401).

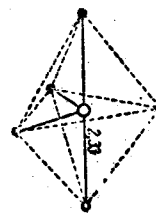
Примењено на јоне AB_4 тетрадарска конфигурација је најобичнија. Али се често среће и структура равнога квадрата са градитељем комплекса у центру, карактеристична за низ комплексних једињења двовалентних елемената Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, и тровалентнога Au.

С гледишта дејства између аденада квадратна структура енергетски је могућа само за вредности $r_A/r_B > 0,41$ и постаје погоднија од тетрадарске само онда када узајамно привлачење аденада преовлађује над њиховим узајамним одбијањем. Приближни рачун енергије кулоновског (E_c) и дисперзионог (E_d) дејства аденада за јоне $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ дао је резултате показане на сл. 402. Из ове се види да квадратна конфигурација енергетски је погоднија само при врло малој поларности везе Pt—Cl. Пошто је ово према свима подацима у стварности тако теорија се слаже са огледом (сл. 396).

Али је такође неопходно узети у обзир да се конфигурација увек установљава не за изолован јон, већ за кристал у чији састав овај улази (или раствор) где посматрани јон уопште говорећи заузима просторну структуру, најпгоднију не за њега самога, већ за систем у целини. По правилу једно се подудара са другим, но могу бити и изузеци. На пример, сам по себи раван јон типа AB_4 требало би да има квадратну структуру, док је испитивање кристала $\text{K}[\text{AuBr}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ показало да је јон $[\text{AuBr}_4]^-$ раван али се два брома налазе на другим растојањима од злата (2,48 Å), него два остала (2,65 Å), тј. под утицајем опште композиције кристала структура јона је битно деформисана. Овде треба приметити да код неутралних молекула AB_4 засада није опажена квадратна структура.

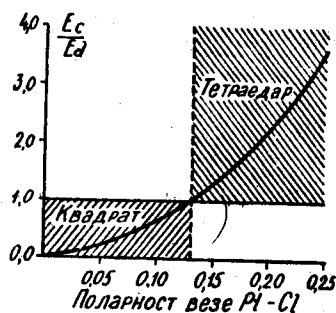
Са гледишта теорије усмерених валентности стварање структуре правилног тетраедра могуће је при хибридацији електрона који учествују у стварању σ -веза електрона по типовима sp^3 или d^3s , код квадратне структуре по типовима dsp^2 или d^2p^2 . У смислу образложења квадратне структуре такво тумачење даје обично добре резултате. Међутим, раније наведени случајеви SeCl_4 и VCl_4 могу да се сместе у ову схему само са извесним наметањем. Принципијелно неслагање се овде објашњава тиме што она проистиче из особености самог централног атома, а не од унутрашње сфере у целини.

4) За још веће координационе бројеве 5 и 6 карактеристичне су само конфигурације тригоналне бипирамиде одн. октаедра са градитељем комплекса у центру. По теорији усмерених валентности прва може да настане хибридацијом dsp^3 или d^2sp , а друга хи-



Сл. 4 1.
Структур молекула TCl_4 .

бридизацијом d^2sp^3 . Међутим, познат је низ случајева када се ова теорија (у њеном облику слободном без ограничења) очигледно не слаже са огледом. Као пример може да послужи октаедарска структура WCl_6 и тригонална бипирамида $MoCl_5$, а такође аналогна структура пентахалогенида Nb и Ta. У свим посматраним случајевима (и уопште за дате координационе бројеве) просторна структура молекула одређује се, очигледно, симетријом не електронских већ и у к л е а р н и х конфигурација.



Сл. 402. Могућна структура јона $[PtCl_4]^{2-}$

када игра главну улогу при избору конфигурације, у општем облику, засада је немогуће. Из тог непосредно проистиче принципијелна могућност разних теориских начина посматрања структурних проблема. Да ли је овај или онај погодан треба очигледно да се контролише огледом.

6) Подударње аналитичких и стварних координационих бројева постоји у већини случајева, али не увек. На пример, рендгенографско проучавање кристала $(NH_4)_2[ZnCl_4]$ показало је да ово једињење треба тумачити као $[NH_4]_2[ZnCl_4] \cdot NH_4Cl$. На сличан начин $(NH_4)_2[SiF_6]$ је у ствари двојно једињење типа $(NH_4)_2[SiF_6] \cdot NH_4F$. У оба ова случаја стварни координациони број показао се да је мањи од аналитичког. С друге стране у комплексима $(NH_4)_2[InCl_5] \cdot H_2O$ и $(NH_4)_2[FeCl_5] \cdot H_2O$ утврђено је присуство јона $[ECl_5(OH_2)]^{2-}$ са координационим бројем оба градитеља комплекса не 5 већ 6. Нарочито је занимљив случај комплекса који ствара сјајне црне кристале а чија је најпростија формула $Cs[AuCl_3]$; показало се да се његова кристална решетка састоји из јона Cs^+ , линиских јона $[AuCl_2]^-$ и квадратних јона $[AuCl_4]^-$, т. ј. једињење треба да се формулише као $Cs[AuCl_2] \cdot Cs[AuCl_4]$ са истовременим присуством и једновалентног и тровалентног злата. Последњом чињеницом је условљена изгледа, црна боја овог једињења (XIII § 3 доп. 27).

7) При тумачењу резултата рендгенске анализе кристала увек мора да се рачуна са могућом променом структуре карактеристичне за честице у њиховом индивидуалном стању под утицајем поља сила суседних честица условљеним општим саставом кристалне решетке (њеном стремљењу ка енергетском минимуму). Као леп пример може да послужи оштра разлика структура халогенида PX_5 у парном и у кристалном стању (IX § 5 доп. 44). Слични пак случајеви срећу се и код комплексних једињења. На пример, било је утврђено да кристали $K_2[CuCl_4] \cdot 2H_2O$ уствари представљају густо паковање равних агрегата $[CuCl_2(OH_2)_2]$, јона хлора и калијума. Други пример: у индивидуалном јону $[HgCl_4]^{2-}$ координациони број живе једнак је четири, док код кристала $K_2[HgCl_4] \cdot H_2O$ утврђено је да постоје комбинације таквих јона у бесконачним ланцима (сл. 403) са општим координационим бројем живе једнаким шест (али са различитим отстојањима — 2,4 Å, 2,8 Å и 3,15 Å — између ње и појединих парова атома хлора). У кристалима $NH_4[HgCl_5]$ два хлора тешће су везани са живом (2,34 Å), него четири друга (2,96 Å) а у кристалима $Cs[HgCl_5]$ она је окружена са шест хлора на истим отстојањима (2,72 Å).

8) У главном тексту изложено по питању о запреминским односима претставља опште правило од којег има и појединих изузетака. Тако за Ag^+ у својству градитеља комплекса карактеристични су анјони $[AgCl_2]^-$ и $[AgJ_4]^{3-}$ мада је по димензијама јод већи од хлора. Понекада се такође налази на зависност координационог броја од природе јона спољне сфере.

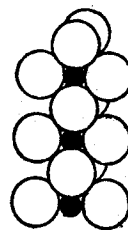
9) Резултати рендгенске анализе кристала допуштају да се израчунају ефективни радиуси неких комплексних јона. На пример, за $[SiF_6]^{2-}$ добијено је 3,05 Å; пошто овај радиус мора да претставља збир радиуса централног атома и ефективног пречника аденда, то знајући једну од тих величина можемо израчунати другу. Полазећи, на пример, од радиуса Si^{4+} (0,32 Å) добићемо за пречник комплексно везаног F^- 2,66 Å или за његов радиус — 1,33 Å, што се подудара са обичном његовом величином.

Друге резултате даје аналогни рачун за јон $[BF_4]^-$, који је окарактерисан ефективним радиусом 2,28 Å. Полазећи од радиуса B^{3+} (0,20 Å), налазимо да је пречник комплексно

везаног F једнак 2,08 Å, а његов радиус — 1,04 Å. Приликом стварања јона $[\text{BF}_4]^-$ наступа према томе јако сужавање. Услед оваког сужавања проузрокованог јединостраним деформацијом адената од стране градитеља комплекса критички запремински односи појединих структура примењени у унутрашњој сфери комплекса постају друкчији него код обичних кристалних решетки с њиховом многостраним деформацијом (XII § 2 доп. 28). Због тога полазећи од ефективних радиуса према образцу изведена израчунавања максимално могућих координационих бројева за дате градитеље комплекса и аденде нису увек потврђена огледом. То се на пример лепо види на самом јону $[\text{BF}_4]^-$ јер би с обзиром на однос $R_K/R_A = 0,20/1,33 = 0,15$, јон B^{3+} могао узети максимално три јона F^- .

Док је за $[\text{SiF}_6]^{2-}$ константована адитивност ефективних радиуса, а за $[\text{BF}_4]^-$ — јако сужавање, дотле се на комплексима типа $\text{K}_2[\text{E}(\text{CN})_4]$ може пратити прелаз од једног случаја ка другом.

E.....	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺
Растојање између центара			
E — CN(Å)	2,71	2,78	2,77
Радиус градитеља комплекса (Å)	0,83	1,03	1,12
Ефективни радиус CN ⁻ (Å) ...	1,88	1,75	1,65



● Hg ○ Cl

Сл. 403. Схема паковања јона $[\text{HgCl}_4]^{2-}$

Како је пак из решетака алкалних цијанида израчунато да ефективни радиус CN⁻ износи 1,92 Å то се види да код сва три поменути једињења настаје извесно снижавање које се приметно појачава идући од Zn ка Hg.

10) Већ само из овог до сада изложеног материјала проистиче да унутрашња сфера може сачувати довољну постојаност и без најтежњег контакта између градитеља комплекса и адената. Ова чињеница игра, изгледа, битну улогу при изградњи разних хетерополи киселина и њихових соли.

Као што је већ раније изнето (IX § 5 доп. 35) хетерополи киселинама називамо комплексна једињења оних кисеоничних киселина код којих су јони O²⁻ потпуно или делимично замењени киселинским остацима других киселина. Аналогна једињења позната су такође за низ амфотерних, па чак и базних хидроксида. Као градитељи комплекса могу фигурирати врло многи елементи. Аденди који замењују јон O²⁻ су претежно јони Mo₂O₇²⁻, W₂O₇²⁻, MoO₄²⁻ и WO₄²⁻ а ређе јони VO₃⁻, V₂O₆²⁻, CrO₄²⁻, SO₄²⁻, SeO₄²⁻, и TeO₄²⁻. У оним случајевима када су градитељи комплекса и централни атом аденда исти добивемо тзв. и з о п о л и к и с е л и н е (VIII § 5 доп. 19).

По свом саставу хетерополи киселине садрже максимално 6 честица адената на 1 атом градитеља комплекса. Према томе, на пример, за P, Si и В поликиселине се изводе од хидратних облика непознатих у слободном стању H₇[PO₄], H₈[SiO₄], H₉[BO₃]. У граничном случају замењујући свих шест кисеоника, на пример, са W₂O₇²⁻ добијају се ове формуле: H₇[P(W₂O₇)₆], H₈[Si(W₂O₇)₆], H₉[B(W₂O₇)₆]. За сваку од ових киселина познате су како киселе тако и неутралне соли. Као пример за ове може нам послужити дивно кристалишући и у води лако растворљив калијумсиликоволфрамат, састава K₈[Si(W₂O₇)₆] · 14H₂O. Слободне киселине кристалишу изоморфно једна с другом, дајући два низа кристалохидрата — с 28 и 22 H₂O. При загревању кристална вода одилази а да се структура комплекса не разори. Осим код P, Si и В деривати хетерополих киселина с Mo₂O₇²⁻ или W₂O₇²⁻ као адендима позната су још за As, Ge, Sn, Ti, Zr, Ce и Th и неке друге елементе.

Стварање хетерополих киселина с радикалима MoO₄²⁻ и WO₄²⁻ у унутрашњој сфери карактеристично је углавном за H₈JO₈ и H₈TeO₈ а и за амфотерне и базне хидроксиде низа елемената (Cr, Al, Fe; Co, Cu итд.). Граничне хетерополи киселине овог типа одговарају формулама H₅[J(WO₄)₆], H₆[Te(MoO₄)₆], H₉[Fe(WO₄)₆], H₁₀[Cu(MoO₄)₆] итд. За већину од њих познате су само киселе соли. Као примери неутралних соли могу нам послужити Na₅[J(WO₄)₆] · 8H₂O и Na₅[J(MoO₄)₆] · 13H₂O.

Захваљујући могућности потпуне замене кисеоника и једновременог увођења у молекул различних киселинских остатака, број познатих хетерополи киселина и њихових деривата изванредно је велики. На пример хидрату H₇[PO₄] могу одговарати типови H₇[P(Mo₂O₇)₆], H₇[P(W₂O₇)₆], H₇[PO(Mo₂O₇)₆], H₇[PO(V₂O₆)₆] итд., H₇[P(Mo₂O₇)₃(V₂O₆)₃] итд. Ово исто се односи и на хетерополи киселине с јонима EO₄²⁻ као адендима. Од приходе ових адената јако зависи боја дотичног једињења. Тако, јон Mo₂O₇²⁻ даје им жуту или наранџасту боју, јон W₂O₇²⁻ често изазива жуте нијансе, јон VO₃⁻ боји обично жуто, јон V₂O₆²⁻ љубичасто, јон CrO₄²⁻ наранџасто црвено. Хетерополи киселине са осталим онима EO₄²⁻ као адендима већином су безбојне.

Поред деривата хидратних облика с координационим бројем 6 познат је низ једињења овога типа који се изводи из хидрата сиромашнијих водом. Ту долазе, на пример, соли

хетерополикиселина као што су $H[PO_2(VO_3)_2]$, $H_2[PO_3VO_3]$, $H_3[AsO_3SO_4]$, $H_3[As(CrO_4)_4]$ итд., а такође многе великим делом познате у виду соли изополи киселине, на пример код хрома:

$H_2[CrO_4]$	$H_2[CrO_3CrO_4]$	$H_3[CrO_3(CrO_4)_2]$	$[H_2[CrO(CrO_4)_3]$
хромна киселина	дихромна киселина	трихромна киселина	тетрахромна киселина

Уколико је састав изополи-киселина сложенији утолико се њихова јачина обично повећава. На пример, дихромна киселина је много јача од хромне.

Без обзира на велику разноликост хетерополи киселина за огромну већину карактеристичан је низ заједничких особина. Тако су скоро све оне јаке киселине, лако растворљиве не само у води већ и у етру. Њихове соли по правилу лако се растварају у води и дивно кристалишу. Теже од других растварају се обично соли NH_4^+ , Cs^+ , Ag^+ , и Hg_2^{2+} , а нарочито волуминозних комплексних и органских катјона. За све хетерополи киселине карактеристично је њихово лако распадање под дејством вишка алкалија, док у исто време постојаност појединих претставника према киселинама може бити врло различита.

11) Поменути претстава о структури хетерополикиселина дата је била 1908 год.; она се заснивала на уопштавању резултата добијених аналитичким и физичко-хемијским методама. Кроз четврт века тачност ове претставе није била подвргнута сумњичењу. Али у последње време добијени резултати непосредног одређивања структуре довели су до других формула као што се види из датог упоређења:

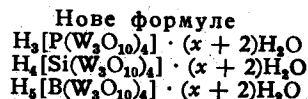
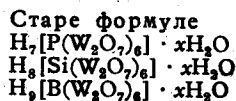
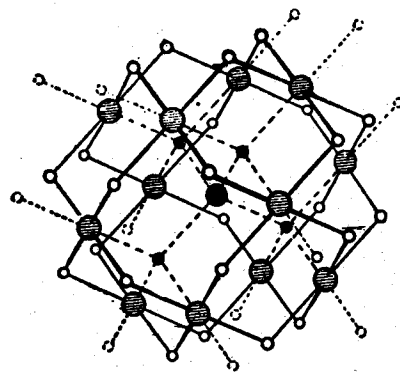


Схема координације атома код јона $[E(W_3O_{10})_4]^{x-}$ (где је $E = P, Si, B$) показана је на сл. 404. Као што се из ње види структура претставља кубо-октаедар (види средњу фигуру сл. 277), у чијих 12 углова су распоређени атоми волфрама (шрафирани кружићи).



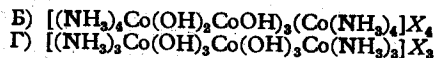
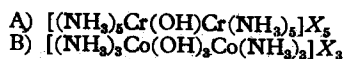
Сл. 404. Схема координације јона $[E(W_3O_{10})_4]^{x-}$

У центру кубо-октаедра налази се главни градител комплекс (велики црн кружић) који је тетраедарски опкољен са четири кисеоника (мали црни кружићи) око сваког од њих координирано је по 3 атома волфрама. Сваки од њих је координационо везан истовремено са шест кисеоника, од којих пет се налазе ван кубо-октаедра (мали бели кружићи). Стабилност структуре допунски се обезбеђује кисеоничним везама између атома волфрама. Сваки јон $[EW_{12}O_{40}]^{x-}$ претставља затворену целину која непосредно није везана са другим исто таквим јонима.

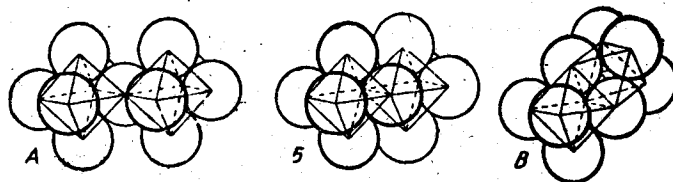
Нове формуле разликују се од старих и по координационом броју градител комплекс (4, а не 6) и по базичности киселина које образују. Ове базичности стоје у отвореној противречности с постојањем соли као што је раније поменути калијумсиликолфрамат. Али критична анализа постојећег експерименталног материјала отстрањује изгледа ту противречност (В. В. Њекрасов, 1941 г.).

Засада је структура одређена само за релативно мали број хетерополих једињења и због тога би опште преуређење њихове систематике на новој основи било преурањено. Али је врло вероватно да је ова нова основа у суштини рационалнија од старе за сва хетерополи једињења. Према томе она заслужује нарочиту пажњу.

12) Са гледишта опште систематике комплексних једињења хетерополи-киселинама и изополи-киселинама стоје близу полицентарски комплекси, окарактерисани тиме што у једној истој унутрашњој сфери постоје два или више равноправна градител комплекс. Материје које овамо припадају доста су многобројне али још сразмерно мало проучене. Поред раније поменутог двоцентарског комплекса платине (§ 2 доп. 31), као примери могу да послуже ова једињења:



Сваки од главних градитеља комплекса Cr или Co има овде свој карактеристични координациони број 6, а сваки кисеоник хидроксилне групе која остварује комплексну везу међу њима — координациони број 3 (као у јону оксонијума). Просторна структура унутрашње сфере прва три једињења лепо се даје претставити схемама сл. 405.



Сл. 405. — Схема структуре полицентарских комплексних једињења.

Последње једињење може се извести из схеме сл. 405 В додајући јој са стране још један октаедар. Многи полицентрични комплекси дивно кристалишу и одликују се великом постојаношћу.

13) Са гледишта могућности повећања координационог броја врло је важно присуство константног дипола у аденду. Пошто овај веома појачава привлачење аденда од стране градитеља комплекса, а само сасвим незнатно утиче на њихова узajамна одбијања то се у сличним случајевима стварају нарочито повољни услови за образовање комплекса с великим координационим бројем (ако се томе не противе запремински односи). Заиста постојање једињења као што су $K_4[Mo(CN)_8]$, $K_4[W(CN)_8]$ и $K_9[Bi(NCS)_{12}]$, вероватно је у вези с присуством сталних дипола у јонима CN^- и NCS^- .

14) Из у главном тексту изложеног изилази да типични градитељи комплекса морају бити поливалентни јони с релативно малом запремином. Пошто су елементарни ањони окарактерисани малим набојима и доста знатном запремином, то они не играју велику улогу као градитељи комплекса. Али су ипак познати поједини претставници и таквих комплекса поред већ поменутих амонијумових и оксонијумових једињења. Од ових најинтересантнији је базни ацетат берилијума (XII § 1 доп. 25), у коме је централни градитељ комплекса с координационим бројем четири јон кисеоника.

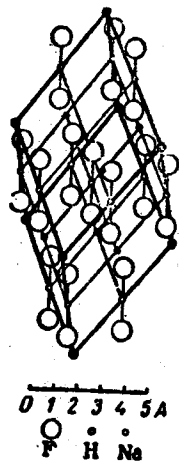
Једињења низа аниона с јонима Ag^+ као адендима, постају при растварању неких тешко растворљивих соли сребра у концентрованом раствору $AgNO_3$ (или $AgClO_4$). Полазећи на пример, од AgJ може се добити двојно једињење $AgJ \cdot 2AgNO_3$, за које резултати проучавања особина указују на структуру $[JAg_3](NO_3)_2$ с јоном J^- као градитељем комплекса. Аналогни комплекси познати су такође за јоне CN^- и NCS^- док се за бром и хлор координациони број смањује и добијени производи одговарају типу $[XA_2]NO_3$. Као што је већ раније показано (XIII § 2, доп. 22), већина ових једињења окарактерисана је одређеним температурама топљења. Могућно је да аналогну структуру имају и жуте двојне соли једињења састава $Ag_3As \cdot 3AgNO_3$ (IX § 6 доп. 17) које у овом случају треба формулисати као $[AsAg_6](NO_3)_3$. При стварању свих сличних једињења главну улогу не игра вероватно просто електростатичко привлачење, већ узajамна поларизација између градитеља комплекса и аденда.

15) Ако повећање координационог броја утиче слично снижавању температуре, то повишење ове мора (као и код кристалних решетки) у извесном стадијуму довести до смањивања координационог броја комплекса, у вези с његовим делимичним или потпуним распадањем. Очигледно је, да се овакво смањивање координационог броја дешава утолико лакше (тј. на нижој температури), уколико су повољнији услови за њ у самој структури комплекса.

Смањивање постојаности ацидокомплекса једновалентних ањона у низу $F^-—Cl^-—Br^-—J^-$ које се опажа код већине градитеља комплекса проузроковано је изгледа брзим порастом деформљивости аденда у том низу, што према раније изложеном (XIII § 3) веома повољно утиче на једнострану деформацију и промену структуре у вези са смањивањем координационог броја. Нарочито је оштро то смањивање постојаности код јако поларишућег и сасвим сићушног (и због тога нарочито склоног једностраној деформацији) јона H^+ као градитеља комплекса. Диста, од ацидокомплекса водоника позната су само једињења малог броја аденда који се врло тешко дају деформисати, на пример јона F^- .

Двојни флуориди типа $MF \cdot HF$ који лепо кристалишу, добијени су са свима алкалним металима. Као што се претпостављало доста давно, а што је сада доказано резултатима рендгенске анализе кристала (сл. 406), то су ацидокомплекси водоника и по својој структури одговарају формули $M[HF_2]$. Стварање јона $[HF_2]^-$ бива са сажимањем, јер ефективни радиус F^- у овом случају износи свега 1,15 Å (супротно његовој обичној величини од 1,33 Å).

16) По Паулингу знатан део комплексних једињења треба схватити као обична ковалентна једињења. Такво тумачење налази логичну подршку у резултатима магнетског испитивања. Тако, ако би биле присутне чисто јонске везе између градителја комплекса и адената јон $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ морао би имати исти такав магнетни момент као и јон Fe^{2+} (в. сл. 383). Међутим његов момент је једнак нули, што се подудара са израчунатим, полазећи од тога да ту постоје само ковалентне везе. Исто тако стање ствари карактеристично је за низ других комплекса који за градителја комплекса имају елементе VIII групе а за аденеде — више или мање лако деформилне честице (CN^- , Cl^- , NO_2^- , и NH_2). У исти мах код теже деформилних аденада комплексима с тим истим градителјима комплекса и координационим бројевима одговарају знатни магнетни моменти. Тако, момент $[\text{FeF}_6]^{3-}$ подудара се с величином момента за Fe^{3+} .

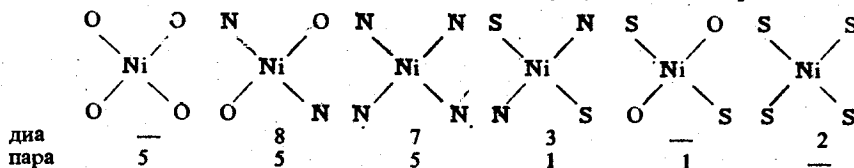


Сл. 406 Кристална структура $\text{Na}[\text{HF}_2]$

Занимљиво је да су и $\text{K}_2[\text{Co}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$ дијамагнетни, док је $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ дијамагнетан, а $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ јако парамагнетан. Интермедијаран по саставу унутрашње сфере између дијамагнетног $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ и јако парамагнетног $\text{K}_2[\text{CoF}_6]$ комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}]$ је дијамагнетан.

17) римена магнетског критеријума за одређивање типа комплексне везе (јонске или ковалентне) засновано је на претпоставци, да дејство поља сила аденада своди на нулу резултујући о р б н т а и и момент централног атома, али само по себи не може да утиче на његов резултујући момент с п и н а. Овај момент се поништава онда када непарни електрони централног атома узимају учешће у стварању ковалентних веза са аденцима. На основу резултата магнетних мерења неког комплексног једињења може да се утврди код градителја комплекса одсуство непарних електрона или њихово присуство (и број), и на тај начин може да се одреди да ли су комплексне везе ковалентне или јонске.

Међутим, последњих година испитивања показују да се магнетски критеријум типа комплексне везе не може да сматра ни као апсолутно тачан ни као универзално применљив. Тако при систематском проучавању магнетних особина низа једнотипних комплекса никола било је констатовано присуство и диа- и пара-магнетних једињења. Овде је приказан карактер координације у проученим комплексима и дат је број констатованих случајева диа- и пара-магнетизма:



На сличан начин код комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]\text{Cl}_2$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}](\text{NO}_3)_2$ који се разликују само саставом с п о л њ е сфере први је парамагнетан, а други — дијамагнетан. Недавно је констатовано да нека комплексна једињења никла дијамагнетична у чврстом стању постају парамагнетична растварањем у органским растварачима. Ако се магнетне особине узму као критеријум т и п а комплексне везе (јонске или ковалентне), онда треба прихватити неуобичајену лакоћу његових коренитих промена при прелазу од кристала тј. скупа молекула) ка посебним индивидуалним молекулима.

18) Горе поменута претпоставка била је постављена још 1929 год. за објашњење постојећег експерименталног материјала (в. § 1 доп. 25), али она је сама остала теориски необразложена. Зато њој можемо да супроставимо другу — да се спински момент централног атома може поништити на рачун спаривања његових сопствених непарних електрона под дејством поља сила аденада који су се њему довољно приближили.

Природно је да се очекује да приближавање електронских омотача аденада градителју комплекса треба да олакша спаривање његових слободних електрона (које води ка ослобађању једног дела његових квантних ћелија). С овог гледишта магнетна карактеристика комплекса је не само једнозначни критеријум типа везе (јонске или ковалентне) него и мера могућег степена зближавања аденада дате унутрашње сфере са њеним централним атомом, а карактер комплексне везе је управо резултат овог зближавања (IX § 2 доп. 3).

19) Привлачење неутралних аденада од стране градителја комплекса бива у многим случајевима с јаким смањивањем њихових ефективних радиуса. На пример, у кристалној решетци амониака ефективни радиус молекула NH_3 једнак је 1,80 Å, а из података за јон $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ израчунато је да он износи само 0,90 Å. Овакво сужавање мора, очигледно

да одговара веома чврстом сједињавању амонијака од стране градитеља комплекса и према томе, великој постојаности комплексног јона. Доиста, неке соли $[\text{Ni}(\text{NH}_3)]^{2+}$ издвајају амонијак тек на 200° .

20) Још постојаније комплексе са никлом и низом других централних атома даје етилендиамин (X § 2 доп. 17). Пошто његов молекул садржи две аминогрупе, он обично заузима у унутрашњој сфери два координациона места. Бројне вредности константе непостојаности (IX § 2 доп. 7) неких комплексних јона општега типа $[\text{Een}_3]$ (где је en — скраћена ознака за етилендиамин) дате су ниже:

Градитељ комплекса	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Co^{3+}
Константа непостојаности ..	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-10}$	$8 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-19}$	$2 \cdot 10^{-49}$

Као што се види из ових података, постојаност етилендиаминских комплекса у воденим растворима постепено расте према наведеном низу, при чему је изузетно велика код троваљентног кобалта. Приближно аналогни ток промене постојаности карактеристичан је и за амонијачне комплексе ових централних атома.

21) Нарочито занимљив случај је уграђивање у унутрашњу сферу неутралних молекула соли. На пример дејством раствора $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}](\text{NO}_3)_2$ на AgNO_3 добија се тамножута материја састава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{AgNO}_3$. Пошто њени раствори не дају реакцију на Ag^+ , стварној структури ове материје треба да одговара формула $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCSAg}](\text{NO}_3)_2$ с неутралним молекулом роданида сребра у унутрашњој сфери. Познат је и низ других сличних једињења.

22) Релативна термичка постојаност комплексних једињења са таквим испарљивим адендима као што су NH_3 , H_2O итд., може да се оцени упоређивањем напона пара аденда (у мм живина стуба), на истим температурама, или обратно — упоређивањем оних температура на којима се постиже одређени напон паре. При коришћењу ове методе мора се имати на уму, да се строго употребљиви резултати добијају само у оном случају, ако распаѓање одговарајућих једињења бива по истим схемама. На пример, упоређивањем података за $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ и $\text{CaBr}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ не би дало потпуну поуздану слику, јер се оба амонијаката распаѓају према разним схемама; први с отпуштањем четири молекула NH_3 а други — само два. Очигледно је, да издвајање четири молекула NH_3 даје знатно већи напон пара него издвајање два. Непосредно упоређивање података за оба амонијаката довело би према томе што се тиче CaCl_2 до погрешног закључка о релативној постојаности веза сваке поједине честице аденда с градитељем комплекса.

Питање термичке постојаности комплекса с неутралним адендима је врло сложено па чак за боље испитане случајеве амонијаката разних метала са анјонима Cl^- , Br^- и I^- не може се засада дати никакво исцрпније теориско тумачење. Правилности које се на основу експерименталног материјала дају приметити код ових једињења изнете су у приближним упоредним прегледима.

Код допуштених запреминских односа координационих бројева постојаност амонијаката по правилу повећава се са повишењем набоја и смањивањем запремине градитеља комплекса. На пример, амонијакати Mg^{2+} (0,78 Å) уопште су постојанији него Li^+ (0,78 Å) а амонијакати Be^{2+} (0,34 Å) постојанији него Mg^{2+} . Исто тако су амонијакати Co^{3+} знатно постојанији него Co^{2+} . Али амонијакати Fe^{2+} изгледа, постојанији су од Fe^{2+} . Доиста, често се опажају промене релативне постојаности повећавањем радиуса градитеља комплекса, а те промене зависе од аналитичког координационог броја. При великом броју присаједињених молекула NH_3 (10 или 8) постојанији су амонијакати волуминознијих Sr^{2+} и Cd^{2+} , а при малом (6 и мање) по радиусу мањих Ca^{2+} и Zn^{2+} .

При једнаком набоју и приближно једнаком радиусу, амонијакати јона с 18-електронским или недовршеним спољним омотачем по правилу знатно су постојанији него амонијакати градитеља комплекса са структуром инертног гаса. На пример, амонијакати Cu^+ (0,96 Å) и Ag^+ (1,13 Å) несравњено су постојанији од амонијаката Na^+ (0,98 Å) и K^+ (1,33 Å), амонијакати Ni^{2+} (0,78 Å) неупоредиво постојанији од амонијаката Mg^{2+} (0,78 Å) итд.

Сложеније су правилности у односу на природу анјона спољне сфере. Овде се за 8-електронске градитеље комплекса пре свега констатује повећање постојаности у низу Cl^- — Br^- — I^- , а за 18-електронске — смањење постојаности у истом низу. Градитељи комплекса с недовршеним спољним омотачима понашају се различито. На пример, постојаност амонијаката $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$ повећава се у низу Cl^- — Br^- — I^- , а амонијаката $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$ смањује се.

Врло се оштро каткад испољава зависност од броја молекула NH_3 , који се налазе у комплексу, при чему мањем одговара обично малопре поменута правилност, док већем врло често баш обротно. У случају амонијаката Pb^{2+} бромид се одликује највећом постојаношћу при најразличитијем броју везаних молекула NH_3 , код амонијаката Be^{2+} постојаност у низу Cl^- — Br^- — I^- повећава се чак и код таквих аналитичких координационих бро-

јева као што су 12 и 13 итд. Једном речи, све правилности установљене за термичку постојаност амонијаката имају само сасвим приближан карактер:

23) Установити неке правилности које се односе на термичку постојаност кристалохидрата још је много теже јер вода може бити везана не само за катјоне већ и за анијоне соли. На пример, сасвим је могуће да кристалохидрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ одговара структура $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. У прилог ове формуле говори например та чињеница, што при истерирању воде из $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ у почетку одилазе два молекула H_2O , затим још два, а последњи молекул се показују знатно чвршће везан него остали. Али код других галица $\text{ESO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ за које би се могло очекивати да имају аналогну структуру $[\text{E}(\text{OH}_2)_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и да ће се према томе слично понашати при анхидровању, уствари се одваја лако при загревању управо само један молекул воде. Остаје, према томе, нејасно, зашто је тај један молекул у плавом камену везан тако чврсто, а остали, насупрот, тако слабо.

Већ досадање наведено упоређивање показује колико је тешко добити правилну претставу о унутрашњој структури кристалохидрата полазећи од података добијених приликом анхидровања. Обрнуто, отсуство тачних података о унутрашњој структури огромне већине кристалохидрата не даје могућност да се установи ма каква правилност у односу на њихову постојаност, ако не рачунамо ту да повећање набоја и смањивање запремине катјона обично води повећању како броја молекула кристалне воде тако и јачине њихове везе. Тако се на пример, соли K , Rb и Cs скоро увек издвајају у безводном стању, док соли Ca , Sr и Ba (већи набој) с једне стране и соли Li (мања запремина) са друге често граде постојане кристалохидрате.

Приписујући кристализациону воду једном или другом јогу који граде дати кристалохидрат соли ми се руководимо у већини случајева само општим претставама о његовом хемиском карактеру и његовом типичном координационом броју. Зато се комплексне формуле кристалохидрата у највећем броју случајева не смеју сматрати као тачно утврђене и правилније је за њих засада сачувати формуле уобичајене за дво- и једињења с непознатом структуром по типу, на пример, $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$.

Само релативно ретко може структура кристалохидрата бити више или мање поуздано образложена, полазећи од извесних допунских претпоставки. Као пример размотримо случај $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Дејством NH_3 на безводни сулфат бакра добија се амонијакат састава $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$, из којег се један молекул NH_3 врло лако издваја већ на обичној температури, а на влажном ваздуху одмах се замењује с H_2O , образујући једињење састава $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ово једињење може се такође добити дејством амонијака на чврст $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ или засићивањем његова раствора са амонијаком. Отуда изилази да од свих пет честица аденада код четири јача је веза CuSO_4 са амонијаком, а код пете — с водом. Међутим, када би свих пет молекула били везани за један исти градитељ комплекса, не би требало да буде такве разлике у постојаности. Врло је вероватно, према томе, да је распоред аденада такав да су четири од њих везани непосредно са бакром, а пети на неки други начин.

Тачне претставе о распореду воде у кристалохидратима могла би, изгледа, дати само њихова рендгенска анализа. Али се овде такође наилази на велике тешкоће при одређивању распореда молекула воде, условљене малим редним бројевима елемената који је сачињавају (XII § 2 доп. 14). Поједини резултати које засада имамо нису у сагласности с постојећим претставама. На пример, раније поменуте претставе о структури $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и галица $\text{ESO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ потврђене су овим резултатима: кристали садрже равне јоне $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ или октаедарске јоне $[\text{E}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$. С друге стране за структуру стипсе обично је узимана формула типа $[\text{E}(\text{OH}_2)_2](\text{SO}_4)_2\text{M}$ или $[\text{E}(\text{O}_2\text{H}_2)_6](\text{SO}_4)_2\text{M}$; док резултати рендгенске анализе говоре у прилог структуре $[\text{E}(\text{OH}_2)_6](\text{SO}_4)_2[\text{M}(\text{OH}_2)_6]$. Овакав равноредни распоред воде потпуно одговара тенденцији која се врло често опажа код јонских једињења, тенденцији ка извесном и зједначавању запремина њихових појединих структурних елемената на рачун комплексног присаједињавања неутралних аденада. Као леп пример ове тенденције је постојање за никал необичног координационог броја 8 у комплексу састава $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_2$.

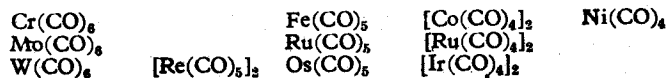
24) Осим воде и амонијака као неутрални аденд може ступити низ других најпростијих поларних молекула — H_2S , PH_3 , SO_2 итд. Чврстина њихове везе чак и са градитељима комплекса јаког поларизационог дејства обично није велика. Као изузетак међу поменим адендима стоји угљенмоноксид, који даје с неким металима веома карактеристичне и доста постојане комплексе.

25) Питање о унутрашњој структури и узроцима постојаности карбонила метала је једно од најтежих питања теорије комплексних једињења. Засада се оно не може сматрати да је успешно решено.

За сам молекул CO доорна функција је карактеристичнија од акцепторне. Ово изилази из тога, што CO гради једињења с типичним акцепторима (BF_3 и др.), али их не даје са типичним доорима (NH_3 и др.).

Већина истраживача по питању структуре карбонила полазе од претставе о донорно-акцепторној вези (IX §2 доп. 2.) По њој се молекули CO сматра као донор, а атом метала — као акцептор. Сваки молекул CO који се везује за атом метала повећава на тај начин број његових спољних електрона на два.

Образовање карбонилних једињења карактеристично је само за неке елементе, распоређене у 6. до 10. низу аналогично. Најтипичније њихове формуле дате су ниже:



Као што се види из датих података најпростија једињења одговарају типовима $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Атом Cr има у два спољна слоја 14 електрона, атом Fe — 16 и атом Ni — 18. Пошто сваки молекул CO доноси још по два електрона, то сви градитељи комплекса о којима је реч имају и с т и број спољних електрона наиме двадесетшест. Али тај број једнак је збиру електрона оба спољна слоја атома инертног гаса ($26 = 18 + 8$). Одатле се изводи да атом градитеља комплекса у карбонилима по својој електронској структури одговара атому првог идућег инертног гаса (Kr — за Cr, Fe и Ni).

Ово се може проширити и на једињења као што су $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{X}_2$, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ и $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ (јер ступајући као донор сваки атом X или H доноси у спољни омотач градитеља комплекса по један електрон). Као последица тога јавља се немогућност да таква једињења постоје за никал, а тако исто за једнонуклеарни карбонил кобалта $[\text{Co}(\text{CO})_4]$ или $\text{Co}(\text{CO})_5$. Напротив, нитрозокарбонил кобалта састава $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ може да постоји, јер молекули NO има могућност да неутралном атому да не два већ три електрона. На тај начин састав најпростијих карбонилних једињења протумачен је веома јасно (али само чисто формално).

У случају $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ да би се постигла сагласност са усвојеном општом схемом мора се примити да постоји валентна веза два атома слична криптон, у случају $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_2$ — стварање прстена од три таква атома. За реалну могућност таквих веза говоре резултати структурног и магнетног проучавања карбонила $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Његова структура одговара формули $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{CO})_3$, при чему угљеникови атоми три централна молекула CO образују обичне валентне везе са оба атома гвожђа а остали молекули CO су сједињени помоћу донорно-акцепторних веза. Пошто је посматрано једињење диаманетно, атоми гвожђа (који садрже непарни број електрона) морају бити везани један с другим непосредно, што је обезбеђено релативно малим растојањем језгара [$d(\text{FeFe}) = 2,46 \text{ \AA}$]. Услед тога сваки атом гвожђа при веома ретком координационом броју седам садржи збирно 26 спољних електрона.

Али нека карбонилна једињења ($\text{Fe}(\text{CO})_5\text{X}_2$ и др.) не могу да се сместе у формалну схему узету за основу. Она изазива такође збуњујућа питања у с у ш т и н и. Стварно, на пример, атому хрома (No 24) да би се постигла конфигурација криптона недостаје два а и е с т електрона. Пита се на који начин језгро са најбољем од свега 24 јединице може да привуче 12 с у в и ш н и х електрона и зашто језгро, на пример, цинка са својих 30 јединица наелектрисања не привлаче још само ш е с т електрона, који недостају атому Zn за достигнуће исте те конфигурације криптона. Одговор на ово природно питање једва се уопште може добити полазећи од схватања о дејству централних сила којима само може бити условљено тако велика изградња електронских омотача.

Треба приметити, да низ испитивача покушава да на карбонилна једињења примени тумачења типа обичних валентних веза. На пример, за $\text{Fe}(\text{CO})_5$ била је предложена структура у којој су четири групе CO сједињене са гвожђем двојним ковалентним везама, а само пета — донорно-акцепторно. Али резултати испитивања инфрацрвених спектара говоре да код карбонила са једним језгром постоје само донорне-акцепторне везе.

26) Осим молекула сличних NH_3 који су окарактерисани присуством константног дипола као неутрални аденди могу фигурирати такође и неполярни молекули али који се дају лако поларисати. Од једињења која овамо припадају боље од других проучени су *йохалогеениди* опште формуле $M[\text{X}(\text{X}_2)_x]$ (XIII § 1 доп. 40), чије је стварање условљено изгледа узајамном поларизацијом халогенског јона и комплексно везаног молекула халогена.

Постојаност полихалогенских јона расте с повећањем деформљивости како халогенског јона тако и слободног халогена, тј. у низовима $\text{F}^- - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$ и $\text{F}_2 - \text{Cl}_2 - \text{Br}_2 - \text{I}_2$. Док су полифлуориди уопште непознати многи полијодиди су врло постојана једињења. Нарочито велики значај при стварању ових комплекса има с о п с т в е н а деформљивост јона градитеља комплекса. То се види већ из тога што се молекули халогена не везује за катјон по димензијама мањим (па према томе и с јачом поларизацијом моћи) већ за волуминозни и много лакше деформљиви халогенски јон. На то исто указује и велика постојаност полихалогенида типа $M[\text{BrCl}_2]$ у поређењу с типом $M[\text{ClBr}_2]$.

Природа катјона који се налази у спољној сфери утиче на постојаност ових једињења онако као обично и на све ацидокомплексе; уколико је јача његова поларизациона моћ уколико је мања постојаност полихалогенида. Према томе, од једињења елементарних катјона најпостојанији су полихалогениди цезијума и рубидијума. Ради карактеристике промене постојаности полихалогенида при замењивању једних од саставних делова другима, упоређене су овде температуре на којима напон паре халогенида над једињењима MX_3 износи једну атмосферу.

M \ X ₃	[ClBr ₂] ⁻	[BrCl ₂] ⁻	[BrBr ₂] ⁻	[JCl ₃]	[JBr ₃] ⁻	[JI ₃] ⁻
Rb ⁺	81°	93°	106°	151°	187°	192°
Cs ⁺	124°	138°	148°	209°	243°	250°

Постојанија су под обичним условима једињења јона $[\text{JCl}_4]^-$, чија структура одговара равнине квадрату с јодом у центру ($d(\text{JCl}) = 2,34 \text{ \AA}$). Поред соли алкалних метала познати су такође како одговарајућа слободна киселина тако и једињења низа двавалентних катјона (али само у облику кристалохидрата). Још постојанији су полихалогениди разних комплексних катјона. На пример, дејством воденог раствора тертаметиламонијум јодида ($\text{X} \text{ \S } 2 \text{ доп. } 15$) на бензолни раствор јода добијени полијодид $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{I}_2$ (т. т. 108°) не разлаже се ни при загревању до 150, ни под дејством воде.

Овамо долазе, изгледа, и полихалогениди фосфора ($\text{IX} \text{ \S } 5 \text{ доп. } 49$), чија структура одговара типу $[\text{PX}_4][\text{X}(\text{X}_2)_x]$, при чему група PX_4 игра улогу једновалентног катјона. У прилог ове претставе говори карактер дејства PCl_5 на AuCl_3 , које се врши по схеми $\text{PCl}_5 + \text{AuCl}_3 = (\text{PCl}_4)[\text{AuCl}_4]$, што је потпуно аналогно стварању $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ из појединих соли. На сличан начин тече и реакција између PCl_5 и AlCl_3 , при чему температура топљења добијеног једињења лежи изнад 380°.

27) С полијодидима EJ_3 рубидијума и цезијума изоморфно кристалише TlJ_3 . Овај је врло сличан полијодидима алкалних метала и у том погледу што врло лако издваја молекулу јода, што се може извршити и простим дејством неког органског растворног средства. Обе ове чињенице говоре за полијодидну структуру TlJ_3 по типу $\text{Tl}(\text{JJ}_2)$ с једновалентним талијумом. Са друге стране, TlJ_3 лако гради са јодидима алкалних метала ацидокомплексе типа $\text{M}[\text{TlJ}_4]$, у којима талијум мора бити тривалентан.

Испрпније испитивање раствора TlJ_3 показало је да уствари постоји равнотежа по схеми: $\text{TlJ}_3 \rightleftharpoons \text{Tl}(\text{JJ}_2)$. Додавањем јода (или алкалног јодида) ова се равнотежа помера налево, а извлачењем јода помоћу органских растворача — надесно. На тај начин TlJ_3 претставља занимљив пример прелаза између обичних валентних и комплексних једињења.

28) Полихалогенидима аналогну структуру имају изгледа и *полисулфиди*. Сумпором најбогатији од њих — $(\text{NH}_4)_2\text{S}_8$ одговара вероватно типу $(\text{NH}_4)_2[\text{S}(\text{S}_2)_4]$; код других пак поред молекула S_2 могу се као аденди појавити и посебни атоми сумпора. Тако, структура јона S_3^{2-} одговара троуглу са $\alpha = 103^\circ$ и $d(\text{SS}) = 2,15 \text{ \AA}$. У прилог комплексног схватања полисулфида говори с једне стране повећање њихове постојаности са слабљењем поларизационог дејства катјона, с друге — дојачање киселих особина водоник-полисулфида с нагомиланањем сумпора у анијону. Ово се доказује смањивањем у истом правцу степена хидролизе њихових соли, као што се то види из ових података за Na_2S_x (у 0,1 л растворима на 25°);

x	1	2	3	4	5
Степен хидролизе % ..	86,4	64,6	37,6	11,8	5,7

29) Као леп пример случаја када се образовање комплекса остварује на рачун поларизационог узајамног дејства између катјона и неутралног атома истог елемента је *субфлуорид сребра* — Ag_2F . Ова материја се може добити у виду зеленкасто бронзаних кристала (с решетком типа CdJ_2) електролизом засићеног раствора AgF са сребрним катодом. Загревањем изнад 90° или дејством воде настаје распадање по схеми: $\text{Ag}_2\text{F} = \text{AgF} + \text{Ag}$. Пошто је ова реакција реверсивна то је у додиру са засићеним раствором AgF субфлуорид Ag постојан. Субфлуориду сребра аналогни деривати других халогена као одређена хемиска једињења, изгледа не постоје.

30) Врло сродан овом случају вероватно је и случај меркуро једињења. Мада резултати рендгенске анализе халогенида Hg_2X_2 (сл. 407) говоре у прилог њихове линеиске

структуре по типу $X - Hg - Hg - X$, ипак сами ови резултати односе се само на кристал код којег под утицајем међумолекулских сила облик појединих молекула, иначе карактеристичан за њих кад су изоловани сваки за себе, може понекада бити битно деформисан. Са друге стране, експериментални подаци као што су карактер дејства халогенида HgX_2 на металну живу (XII § 3 доп. 52) и зависност постојаности једињења Hg_2^{2+} од природе аниона (смањивањем у низовима $NO_3^- - Cl^- - Br^- - I^- - CN^-$ и $SO_4^{2-} - O^{2-} - S^{2-}$), се боље слажу са структуром типа $Hg \cdot Hg$ заснованој на међусобном поларизационом дејству него са оном која се обично примењује. Ова структура се такође потврђује проучавањем магнетних особина Hg_2Cl_2 у парном стању.

31) У случају једињења с постојањем унутрашњом сфером, набој комплексног јона може се експериментално одредити мерењем електропроводљивости раствора његових соли. Пошто је при датој моларној концентрацији електропроводљивост раствора утолико већа уколико се на већи број јона распаде са — то узимајући за јединицу вредност добивену за $NaCl$, добићемо приближно исту величину и за друге соли типа MX с једновалентним јонима. За соли типа MX_2 или M_2X она је приближно два пута већа, а за соли типа MX_3 или M_3X — 3-3,5 пута итд. Комплексна једињења платине и гвожђа изнета овде у прегледу као примери дају у 0,001 M растворима ове релативне електропроводљивости (ради поређења унете су и неке просте соли):

	$LaCl_3$	$BaCl_2$	$NaCl$
	3,2	2,2	1
$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$	$[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$	$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$	$[Pt(NH_3)_2Cl_2]Cl$
4,2	3,2	1,9	0,8
$K_4[Fe(CN)_6]$	$K_3[Fe(CN)_6]$	$K_2[PtCl_6]$	$K[Pt(NH_3)Cl_5]$
4,7	3,5	2,1	0,9

Нашавши вредности за електропроводљивост раствора неког постојаног комплекса, ми самим тим сазнајемо на колико се посебних јона она раствара и отуда лако налазимо валентност комплексног јона као целине. Ако су истовремено познати и резултати хемиске анализе комплекса, то се одмах сазнаје колико се јонских адената налази у унутрашњој сфери, а колико у спољашњој. Мерење електропроводљивости раствора на тај начин је једна од важних метода за објашњење структуре комплексних једињења.

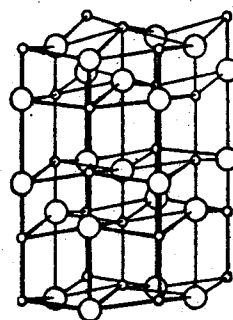
32) Нарочито занимљива група разнородних комплексних једињења су тзв. *укуларни комплекси*. Ови се изводе из низа различитих катјона, а аденди су органске материје више или мање компликованијег састава. Најпростији пример таквих материја је гликокол (X § 2 доп. 37).

По правилу унутрашњи комплекси се боље растварају у органским растварачима него у води. Њихови водени раствори показују сасвим незнатну електропроводљивост. Према утицајима разних реактива унутрашњи комплекси су већином врло постојана једињења.

Све ове особености не допуштају да се, например, плавољубичасти гликоколат бабра $[(NH_2CH_2COO)_2Cu]$ схвати као со обичног типа, аналогна по својој структури ацетату $[(CH_3COO)_2Cu]$. Имајући у виду велику склоност јона бабра да са амонијаком гради комплекс природно је очекивати да су карактеристичне разлике између гликоколата и ацетата бабра (и других соли) условљене сличном комплексном везом Cu^{2+} са аминокрупом. Недавно је било доказано да гликоколат бабра постоји у два облика, чијим структурама одговарају дате схеме



Комплекс је окарактерисан за бакар обичним координационим бројем 4 при чему су два места заузели кисеоници карбоксилних група а два друга — аминокрупне. Колико је чврста оваква структура показује чињеница што сумпорводоник не таложу бакар из његова гликоколата.



o Hg
0 1 2 3 4 5 A O Cl

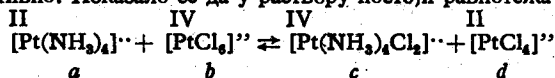
Сл. 407. — Решетка каломела.

Као што се види из датих формула, за унутрашња комплексна једињења карактеристично је везивање аденада за градитељ комплекса једновремено преко његова два саставна дела (од којих један има набој, а други је неутралан). На тај начин изгледа као да је градитељ комплекса увучен у сам аденд. Отуда и долази и сам назив једињења овог типа.

Нека унутрашња комплексна једињења имају велики значај за хемиску анализу. Као леп пример може да послужи реакција стварања црвеног унутрашњег комплексног једињења Ni^{2+} с диметилглиоксимом $(CH_3)_2C(NO_2) - C(NO_2)CH_3$, која омогућава да се лако докажу трагови никла.

33) Док се још сви елементарни јони могу сматрати да су лоптастог облика, дотле је за сложене аденде од великог значаја њихов облик, тесно везан за структурни тип. На пример, јон SO_4^{2-} има облик тетраедра, при чему је у непосредном додиру са градитељем комплекса само кисеоник који се налази на једном од његових углова. Општи положај јона SO_4^{2-} у унутрашњој сфери одговара према томе тространој пирамиди, која је својом основном окренута напоље. Захваљујући томе, у слоју најближем градитељу комплекса јон SO_4^{2-} уствари не заузима више простора него елементарни јон O^{2-} . Они случајеви у којима SO_4^{2-} заузима два координациона места одговарају привлачењу од стране градитеља комплекса једновремено два кисеоника, који се налазе на једној ивици тетраедра.

34) У главном тексту поменути случај координационе изомерије комплекса платине проучен је квантитативно. Показало се да у раствору постоји равнотежа по схеми:

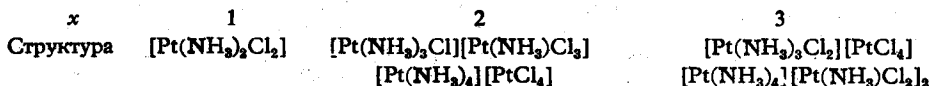


којој одговара следећа вредност за константу: $[c][d]/[a][b] = 8500$.

35) Као особити случај координационе изомерије можемо поменути замену градитеља комплекса катјоном спољне сфере. Слични изомери су на пример, зелен $Ni[Zn(CN)_4]$ и жут $Zn[Ni(CN)_4]$. При стајању прво од ових једињења само по себи прелази у друго.

Још шири захват дозвољавају координационе изомере, на пример, $[NH_3OH][H_2PO_3]$ (хипофосфит хидроксиламина) и $[NH_4][H_2PO_3]$ (фосфит амонијума).

36) Осим различитих случајева изомерије, код комплексних једињења се почешће срећемо с полимеријом, тј. с појавом да две или више материја имају један исти процентни састав али различите молекулске тежине. Као примери полимерних комплекса могу да послуже једињења платине, која одговарају по саставу формули $(PtCl \cdot 2NH_3)_x$:

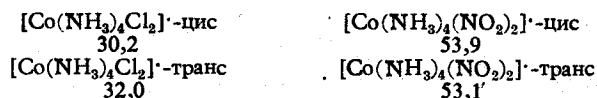


Оба једињења која одговарају $x = 2$ или $x = 3$, стоје међу собом у односу координационе изомерије. Са овом изомеријом тесно је везана полимерија, као што се то, на пример, види из могућности прелаза од $x = 2$ ка $x = 1$ по схеми: $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4] \rightarrow [Pt(NH_3)_3Cl][Pt(NH_3)Cl_3] \rightarrow 2[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Као што показује оглед, при загревању $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ до 290° зелена боја ове соли мења се у светло жуту, што је условљено њеним прелазом у $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

37) Са шест различитих аденада у октаедарској унутрашњој сфери теориски је могуће постојање 15 просторних изомера, а са четири различита аденада у квадратној унутрашњој сфери — три изомера. Ова теориска испитивања су била и експериментално потврђена синтезом сва три могућа изомерна комплекса следећег састава $[Pt(C_5H_5N)(NH_2OH)(NH_3)(NO_2)]Cl$. Као пример комплекса са шест различитих аденада у унутрашњој сфери може да послужи недавно синтетизовано једињење састава $[Pt(C_5H_5N)(NH_3)(Cl)(Br)(I)(NO_2)]$.

38) Мада је састав унутрашње сфере у цис-транс-изомерији један исти, ипак већ сама разлика просторног распореда аденада испољава се на низу особина одговарајућих комплекса. Као пример квантитативног проучавања зависности апсорпције светлости од цис-транс-изомера на сл. 408 дати су подаци за један од етилендиаминских комплекса кобалта.

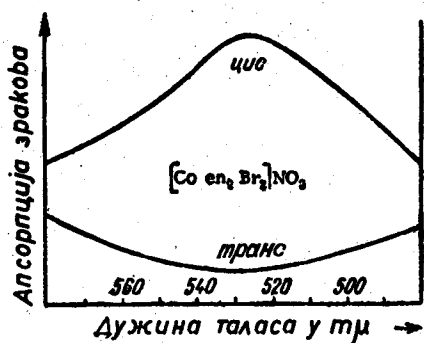
39) Израчунавање топлоте стварања (у растворима) унутрашњих сфере неких цис-транс-изомерних комплексних јона дало је следеће резултате (ккал/мол):



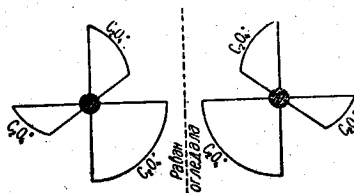
Као што показују дати подаци разлике у топлотама стварања су врло мале.

40) Од оба изомера $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ енергетски је мање погодан цис-облик, али његов прелаз са издвајањем топлоте у транс-облику дешава се тек на 250° . При слабом загревању цис-облика под већим притиском ствара се зелени димер — $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$.

41) Степен тешкоће прелазу мање постојаних просторно изомерних облика у постојаније веома зависи од природе градителја комплекса, при чему је највећи код једињења платине. Тако, у растворима цис- и транс-изомери $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ чувају своју конфигурацију довољно дуго, док цис- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ има јасно изражену тенденцију ка спонтаном прелазу у транс-облик. Каткада је слична изомеризација непосредно везана са изменом састава у унутрашњој сфери. На пример, дејством воде на јон $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$, у коме се оба хлора



Сл. 408. — Утицај цис-транс-изомерије на апсорпцију светлости.

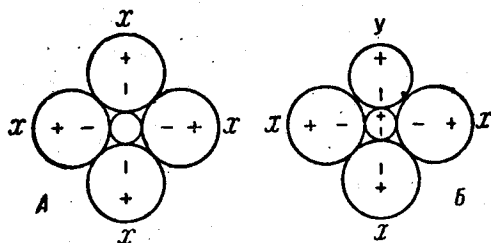


Сл. 409. — Схема оптичке изомерије.

налазе у транс положају један према другом, добија се јон $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)\text{Cl}]^+$ који садржи хлор и воду у цис-положају. Теориско разматрање појаве изомеризације комплексних једињења показује, да они могу бити лепо објашњени на основу поларизационих претстава и подвргавају се општим правилима.

42) Ако се у унутрашњој сфери налазе аденди који заузимају по два координациона места, онда може настати *ојичка* изомерија. Као што се види из сл. 409, ова врста просторне изомерије окарактерисана је тиме што оба изомера — у датом случају једињења комплексног анјона $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ претстављају предмет и његов лик у огледалу, слично десној и левој руци, и никаквим обртањем се не могу подударати један с другим. По већини физичких и хемиских особина ови изомери се не разликују један од другог. Али постоји велика разлика у погледу једне од оптичких особина — обртање поларизационе равни. Треба приметити да и физиолошка активност оптичке изомерије показује се често врло различита.

43) Експериментално установљен низ адената у односу на њихов транс-утицај има у крајњем облику овај изглед: $\text{NO}_2^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O}$. Ово значи, да у транс-положају један према другом два члана низа који се налазе лево олакшавају удаљавање из унутрашње сфере члана који стоји десно, док чланове који стоје десно учвршћује у унутрашњој сфери онај члан који стоји лево. На пример, из комплекса $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2]$ хлор који стоји у транс-положају према NO_2^- удаљава се лакше од остала два, а из комплекса $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2)^+$ хлор који стоји у транс-положају према NH_3 , удаљује се теже од осталих.



Сл. 410. — Схема утицаја транс-положаја.

плекса. Због различитог узајамног дејства између разних адената и централног атома поједини диполи који се појављују у овом последњем, не могу се више потпуно узајамно компензовати већ дају неки резултујући дипол, чија присутност појачава дејство

44) Теориско тумачење транс-утицаја изводи се из претсаве о основном значају сопствене деформљивости градителја комплекса за ову појаву. Мада се присаједињавање по хемиској природи истородних адената, које се дешава у симетрично изграђеном истородном комплексу може да спроведе локалним деформацијама електронског омотача централног атома, ипак поједини диполи који при томе постају потпуно компензују један другог, а поље сила градителја комплекса у целиности остаје хомогено у свим правцима координације (изотропно). Друкчије стоји ствар хетерогених комп-

градитеља комплекса у једном правцу и слаби га у обрнутом. Према томе јачина поља градитеља комплекса показује се у неједнородном комплексу, уопште говорећи, не је еднака у разним правцима (анизотропна). Очигледно је, да при датој структури унутрање сфере таква анизотропија поља мора бити утолико јаче изражена уколико је већа сопствена деформљивост градитеља комплекса.

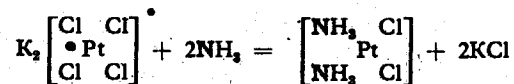
Да бисмо објаснили на који начин оваква анизотропија поља централног јона утиче на постојаност појединих саставних делова унутрашње сфере, размотримо најпростији случај комплекса с координационим бројем 4 и квадратном унутрашњом сфером. Ако су сва 4 аденада једнака (X , на сл. 410А), онда се у сваком од њих под дејством позитивно наелектрисаног градитеља комплекса индукује исти дипол, што води подједнаком допунском појачању њихових веза с централним атомом. У овом се не ствара резултујући дипол и његово поље остаје изотропно. Претпоставимо сада да један од првобитно постојећих аденада заменимо адендом Y (сл. 410Б). Услед такве замене у централном атому се ствара резултујући дипол, утолико већи, уколико се Y више разликује од X по својим поларизационим особинама и уколико се лакше даје деформисати градитељ комплекса. Ако је узајамна поларизација између Y и централног атома већа него између овог последњег и X , то је овај дипол управљен онако као што је показано на сл. 410, Б; ако је он мањи онда је управљен на обрнуту страну. Очигледно је, да и у једном и у другом случају поље централног атома постаје анизотропно.

На јачању везе појединих аденада X с градитељем комплекса анизотропија поља утиче различито. Док оба X , која се налазе у цис-положају према Y , практично не осећају њено дејство, дотле је веза X , која се налази у транс-положају према Y са градитељем комплекса или ослабљена (као на сл. 410Б), или, напротив, појачана. На тај начин, утицај једног од аденада на јачину комплексне везе другог мора нарочито јако да се испољи баш код т р а н с положаја. Слична излагања могу се у потпуности применити и на октаедарски конфигурацију комплекса с координационим бројем 6.

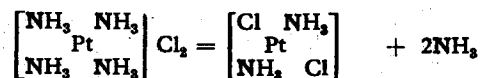
Треба приметити да у неједнородном комплексу деформација градитеља комплекса неизбежно је везана за промену централног положаја његовог атомског костура (тј. језгра заједно са завршеним електронским слојевима) у односу на све аденде на страну неког од њих. Пошто сличне промене могу да се изазову не само електростатичким ефектима но и стварањем ковалентних веза, то поменуто тумачење транс-утицаја у суштини задржава свој значај и при претежно ковалентном карактеру унутрашње сфере. Диста, приближавање атомског костура градитеља комплекса једноме од аденада и удаљавање од оног који лежи на супротној страни условљава појачање комплексне везе првог и слабљење везе другог.

45) Полазећи од постојања транс-утицаја могу се каткада објаснити појаве које би иначе, ако се о том утицају не води рачуна, остале потпуно неразумљиве. Као пример размотримо хемизам стварања цис-транс изомера комплекса $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

Као што оглед показује дејством амонијака на $K_2[PtCl_4]$ увек постаје ц и с - изомер. Реакција, према томе иде по схеми:



С друге стране, загревањем $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ или дејством киселина на њ добија се т р а н с -изомер по схеми:



Према томе, полазећи од јона $[PtCl_4]^{2-}$, можемо добити само цис-, а од јона $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ — само транс-изомер.

Са гледишта ранијег објашњења о транс-утицају ови резултати огледа могу се објаснити на следећи начин. Пошто узајамно дејство Pt^{2+} с хлором мора бити јаче него с NH_3 , замена једног хлора у $[PtCl_4]^{2-}$ амонијаком води даљем појачању комплексне везе хлора који стоји у транс-положају према замењеном. Због тога друге молекуле амонијака замењује један од хлора, који се налази у ц и с - положају према њему. Напротив, замена једног од молекула амонијака у $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ са хлором из истих разлога води слабљењу везе NH_3 који се налази у транс-положају. Према томе овај ће се и заменити другим хлором, који на тај начин ступа у т р а н с - положај према првом.

46) Процена релативне чврстине појединих комплексних веза могућа је засада само само у смислу грубе оријентације и у најопштијим цртама. Што се тиче значаја природе градитеља комплекса, то јони с 18-електронским и недовршеним спољним омотачима ока-

рактерисани јачим поларизационим дејством при осталим (набој, радиус) једнаким условима јесу много типичнији градитељи комплекса него 8-електронски јон. На пример, са Tl^{3+} (1,05 Å) познати су разноврсни ацидо-комплекси, а Y^{3+} (1,06 Å) скоро их не гради. Исто су тако скоро непознати ацидо-комплекси са Ca^{2+} (1,06 Å) и Sr^{2+} (1,27 Å), док су са Cd^{2+} (1,03 Å) и Pb^{2+} (1,32 Å) они доста карактеристични.

Сопствена деформљивост градитеља комплекса испољава се различито зависно од природе аденда. Ако се ови тешко деформишу онда њена улога по правилу није велика. Напротив ако се аденди лако деформишу, онда лака деформљивост градитеља комплекса води јаким очвршћавању комплексне везе. Услед тога, разлика између једнаких по набоју и блиских по радијусу 8-електронских градитеља комплекса с једне стране и 18-електронских (и оних с недовршеним спољним омотачем) — с друге, обично је утолико већа уколико се лакше дају деформисати аденди. На пример, комплексни флуориди Zr^{4+} (0,87 Å, 8 електрона) и Pb^{4+} (0,84 Å, 18 електрона) много су сличнији међу собом него одговарајући комплексни јодици. Из истих узрока чврстина комплексне везе с тешко деформљивим адендима у низу аналогно конструисаних градитеља комплекса (тј. по подгрупама периодног система) обично расте са смањивањем њихових радиуса, док са адендима који се лако деформишу код 18-електронских градитеља комплекса често постоји управо обрнута зависност. На пример, у низу $Zn^{2+} - Cd^{2+} - Hg^{2+}$ постојаност комплексних флуорида се веома смањује, а комплексних јоида — не мање повећава.

47) Занимљив материјал пружају резултати упоређења особина неких комплексних једињења тровалентних елемената — аналогна у низу $Co - Rh - Ir$. Из поступног слабљења киселинске дисоцијације јона $[E(NH_3)_6OH_2]^{3+}$ при прелазу од Co ка Ir изилази да и поларизационо дејство градитеља комплекса у истом низу слаби. Међутим чврстина комплексне везе хлора у јону при прелазу од Co ка Ir повећава се. Тиме је убедљиво подвучен основни значај сопствене деформљивости градитеља комплекса за чврстину ове везе.

48) Зависност чврстине комплексне везе од природе аденда не може се проучавати а да се истовремено не узме у обзир и хемиска природа градитеља комплекса. Не сме се на пример рећи да ће код јона реда $F^- - Cl^- - Br^- - I^-$ (у коме се деформљивост брзо повећава) у свим случајевима бити постојане везе F^- или I^- . Овде се пре примећује следећа правилност: повећањем сопствене деформљивости градитеља комплекса највећа чврстина комплексне везе помера се по овом низу од F^- ка I^- . Заиста код тешко деформљивих градитеља комплекса (Al^{3+} , Si^{4+} и др.) постојанији су комплексни флуориди, а код лако деформљивих (Hg^{2+} , Ag^+ итд.) јодици.

Постојање горе поменуте правилности условљено је, изгледа, у оба случаја разним релативним вредностима простог електростатистичког привлачења између градитеља комплекса и аденда и њихове узајамне поларизације (укључујући дисперзиони ефект и могуће стварање ковалентних веза). Код тешко деформљивих градитеља комплекса главну улогу игра први фактор, услед чега од јона с подједнаким набојима најјаче бива привучен најмањи и по димензијама (F^-). Напротив, код лако деформљивих градитеља комплекса главна улога припада узајамној поларизацији која се најјаче испољава код најлакше деформљивог аденда (I^-).

49) Код неких градитеља комплекса низови аденда по ефективној чврстини комплексне везе (у воденим растворима) били су доказани више или мање детаљно. Тако се код Pt^{2+} добија следећи низ једновалентних анјона: $NO_3^- \ll OH^- < Cl^- < Br^- < SCN^- < I^-$. На сличан начин код Ni^{2+} је стварни низ $Cl^- < NO_3^- < Br^- < NCS^- < CN^-$, а код Fe_3^+ — низ $Br^- < Cl^- < NCS^- < F^- \ll OH^-$.

50) Ако се као аденд појави анјон кисеоничне киселине, то његово везивање за градитеља комплекса бива по правилу преко кисеоника. Комплексна веза у томе случају мора бити утолико чвршћа уколико је јача узајамна поларизација између градитеља комплекса и кисеоника, тј. уколико је овај слабије поларисан од стране централног атома самог анјона. Зато је ступање у унутрашњу сферу комплекса много карактеристичније, на пример, за SO_4^{2-} и CO_3^{2-} , него за ClO_4^- и NO_3^- (улога набоја централног атома) или за CrO_4^{2-} и SO_3^{2-} у упоређењу са SO_4^{2-} и CO_3^{2-} (улога запремине централног атома). Али повољни услови за образовање комплекса стварају се овде само у извесним (мада донеста широком) интервалу односа између поља сила градитеља комплекса и централног атома анјона. Померање ових односа у корист анјона води лако изласку аденда из унутрашње сфере, док померање у корист градитеља комплекса води — распадању аденда при чему се откида кисеоник који је остваривао комплексну везу кисеоника и који сад једини и остаје у унутрашњој сфери.

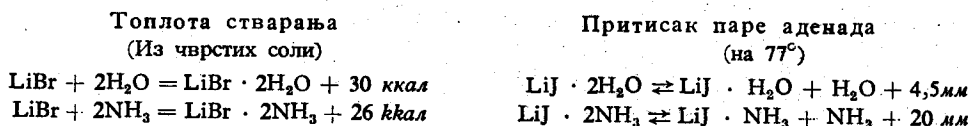
51) Присуство сталног дипола у јонском аденду повећава чврстину његове везе са градитељем комплекса и то утолико више уколико је већа склоност овога на деформисању. Од јона који овамо долазе најважнији су OH^- и CN^- . Први се одликује вероватно већим константним диполом и мањим ефективним радиусом, други — лакшом деформљивошћу.

У односу на оба и овде важи правилност која је раније поменута код халогенских јона; код релативно теже деформљивих градитеља комплекса постојанија је веза са OH^- , код лакше деформљивих — са CN^- .

Чињеница да је за учвршћивање лако деформљивих диполних аденада у унутрашњој сфери од већег значаја сопствена деформљивост градитеља комплекса него његово поларизационо дејство види се лепо, на пример, из јаког повећања постојаности комплексних јона $[\text{E}(\text{CN})_4]^{2-}$ при прелазу од Cd^{2+} ка Hg^{2+} . Са овом изузетно важном улогом сопствене деформације централног атома при учвршћивању CN^- , тесно је везано, вероватно, и врло често опажено повишење постојаности комплексних цијанида *нижих* валентности градитеља комплекса (при којима је он лакше деформљив). На пример, Mo и W за које је, уопште узев, карактеристична шестовалентност, у својим комплексним цијанидима могу се највише оксидисати до петовалентног стања. За неке елементе (на пример, Mn) најнижи степени оксидације једино су и познати у облику комплексних цијанида који се из њих изводе. Особити интерес са овог гледишта претстављају недавно добијени за Ni (§ 1 доп. 47) и Pd (§ 2, доп. 12), комплекси типа $\text{K}_4[\text{E}(\text{CN})_4]$, који формално садрже нултовалентни централни атом.

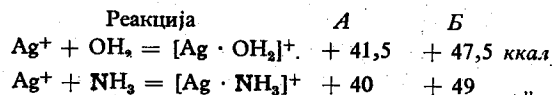
52) Од неутралних аденада који улазе у унутрашњу сферу најчешће се срећемо са H_2O и NH_3 . Оба ова молекула стоје приближно у истом односу један према другом као OH^- према CN^- ; вода се одликује већим диполом и мањом запремином, амонијак већом деформљивошћу.

Код градитеља комплекса с релативно slabим пољима сила, код којих претежну улогу игра оријентација неутралног аденада који се комплексно везује, од главног значаја за чврстину везе је величина његовог константног дипола. Према томе, комплексна веза с водом у оваквим случајевима јача је од везе с амонијаком, као што се види, на пример, из ових података за литијумове соли:



Уколико се повећава поларизационо дејство градитеља комплекса (а нарочито његова сопствена деформљивост) све већи значај почиње да добија и деформљивост аденада. Пошто је ова код амонијака знатно већа, то ће и при поларизацији и *нижих* дипол бити већи но код воде. Као резултат слагања константног и индукованог дипола добија се резултујући дипол, чија величина углавном и одређује чврстину електростатичке везе неутралног аденада са датим централним атомом. Из изложеног произилази да са релативно слабо поларишућим и тешко деформљивим градитељима комплекса (на пример, Ca^{2+}) величина резултујућег дипола мора бити већа код воде, а са јаче поларишућим и лакше деформљивим (на пример, Cd^{2+}) — код амонијака.

Од коликог је при томе значаја сопствена деформљивост градитеља комплекса, види се из овде изнетих резултата приближног теориског израчунавања енергије комплексног везивања H_2O и NH_3 за јон Ag^+ , не узимајући (А) и узимајући (Б) у рачун сопствену деформљивост јона Ag^+ :

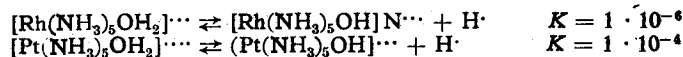


Као што се види из ових података, у отсуству сопствене деформације Ag^+ , била би јача његова веза с водом, док је у ствари јача веза а амонијаком. Треба приметити да је рачун изведен не узимајући у обзир дисперзионе утицаје, који би морали такође бити знатно већи у случају амонијака.

53) Склоност воде да се комплексно веже расте с повећањем набоја и смањењем радиуса градитеља комплекса, а структура спољнег електронског омотача овога игра само другостепену улогу. Ово се види из тога што соли Ag^+ (1,13 Å) и Tl^+ (1,49 Å) кристалишу већим делом без воде, тј. понашају се слично солима Na^+ (0,98 Å), K^+ (1,33 Å) и Rb^+ (1,49 Å), соли Ni^{2+} (0,78 Å) кристалишу обично са истим бројем молекула воде, као и соли Mg^{2+} (0,78 Å) итд. Отуд изилази да при комплексном везивању воде од стране одговарајућих јона с релативно slabим пољем сила главну улогу игра оријентација њених молекула, а не њихова деформација.

При даљем појачању поља градитеља комплекса обично не настаје учвршћивање везе молекула воде у унутрашњој сфери, већ њена јонизација по схеми: $\text{OH}_2 \rightleftharpoons \text{OH}^- +$

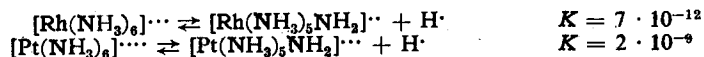
+ H⁺ ⇌ O²⁻ + 2H⁺. Као пример могу послужити комплексни јони: [Rh(NH₃)₅OH₂]³⁺ и [Pt(NH₃)₅OH₂]⁴⁺ у чијим растворима постоји равнотежа (десно дате вредности одговарају константама дисоцијације):



Комплексно везивање воде као такво је, према томе, карактеристично само за оне градитеље комплекса чије се поље сила пружа у извесном (мада и врло широком) интервалу. Тако, на пример, K⁺ не гради постојане кристалохидрате, јер је његово поље сила сувише мало, а P⁵⁺ — зато што је његово поље сила сувише велико.

54) Различито од воде за комплексно везивање *амонијака* структура спољњег електронског омотача градитеља комплекса је од првостепеног значаја. Најповољнији услови стварају се у датом случају комбинацијом јаког поларизационог дејства и релативно лаке деформљивости градитеља комплекса, што је карактеристично за већину јона са омотачима од 18-електрона и незавршеним спољним омотачима.

Јонизација под дејством поља сила градитеља комплекса (по схеми NH₃ ⇌ NH₂⁻ + H⁺ итд.) код амонијака је много мање карактеристична, но код воде и дешава се знатно ређе (на пример, кад NH₃ дејствује на јоне Hg²⁺ и Au³⁺). Као примери проучени и с квантитативне стране, могу да послуже ови подаци:



Много већа константа дисоцијације овог другог јона проузрокована је повећањем позитивног набоја не само градитеља комплекса већ и комплексног јона као целине, услед чега је отежано и поновно ступање у унутрашњу сферу откинутог H⁺. Мада је у савишењу са улогом набоја самога градитеља комплекса овај ефект од другостепеног значаја, ипак се његов утицај осећа и у свим другим аналогним случајевима киселинске дисоцијације комплексног катјона (на пример, код јонизације молекула воде који се налазе у унутрашњој сфери). Напротив, при киселинској дисоцијацији аниона повећање његовог целокупног негативног набоја праћено је смањивањем вредности одговарајућих константи јер се обратно везивање откинутог јона H⁺ овде притом олакшава.

55) Из упоређења података о јонизацији воде и амонијака под утицајем поља сила једних истих градитеља комплекса изилази да однос одговарајућих констаната једне према другој износи приближно 10⁶. Пошто је константа дисоцијације воде једнака 2 · 10⁻¹⁶, то константа киселинске дисоцијације NH₃ у воденом раствору (по схеми NH₃ ⇌ NH₂⁻ + H⁺) мора бити сасвим незнатна величина реда 10⁻²¹. По приближној оцени отприлике исту такву величину треба да има константа дисоцијације јона OH⁻ (тј. друга константа дисоцијације воде).

56) Као што је већ раније примећено (IX § 2 доп. 7), квантитативна карактеристика постојаности неке унутрашње сфере у воденом раствору даје се величином константе непосредности одговарајућег комплекса. Ова величина карактеристичне збирне постојаности унутрашње сфере, али не одражава стварну равнотежу његове дисоцијације. У самој ствари састав унутрашње сфере у било коме постојаном комплексу никада не претрпи одједном потпуну измену. Напротив, оно тече увек постепено и обратно, тј. аналогно електролити-тичкој дисоцијацији вишебазних киселина.

Теорију о равнотежи у растворима комплексних амонијака разрадио је Бјерум (1941 год.) У њеној основи лежи следећа општа једначина за поступне константе

$$\text{не постојаности: } K_n = \frac{[\text{E}(\text{NH}_3)_{n-1}] [\text{NH}_3]}{[\text{E}(\text{NH}_3)_n]}$$

Неке бројне вредности K_n дате су у наведеном изводу,

<i>E</i> \ <i>n</i>	1	2	3	4	5	6
Ag ⁺	6 · 10 ⁻⁴	1 · 10 ⁻⁴				
Mg ²⁺	6 · 10 ⁻¹	1,4	2,6	5,0	9,9	20
Zn ²⁺	4 · 10 ⁻³	4 · 10 ⁻³	3 · 10 ⁻³	7 · 10 ⁻³		
Cd ²⁺	2,5 · 10 ⁻³	8 · 10 ⁻³	4 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻¹	2,1	46
Cu ²⁺	7 · 10 ⁻⁵	3 · 10 ⁻⁴	1 · 10 ⁻³	7 · 10 ⁻³		
Ni ²⁺	1,5 · 10 ⁻³	6 · 10 ⁻³	2 · 10 ⁻²	6 · 10 ⁻²	2 · 10 ⁻¹	9 · 10 ⁻¹
Co ²⁺	8 · 10 ⁻³	2 · 10 ⁻²	9 · 10 ⁻²	2 · 10 ⁻¹	7 · 10 ⁻¹	4,2
Co ³⁺	5 · 10 ⁻⁸	2 · 10 ⁻⁷	8 · 10 ⁻⁷	2 · 10 ⁻⁶	9 · 10 ⁻⁶	4 · 10 ⁻⁶

Као што се из овог извода види, искоришћавање вредности K_n омогућава пре свега упоређивање постојаности комплексних амонијаката с разним координационим бројевима (на пример, Ag, Cu и Co) са заједничким вредностима l . Са порастом координационих бројева, тј. са повећањем броја молекула амонијака који се већ налазе у унутрашњој сфери могућност његовог отцепљења, по правилу се повећава. (Пораст величине K_n). Али код цинка поступне константе практично су једнаке, а код сребра је чак обратно: ако се у унутрашњој сфери налазе два молекула амонијака, отцепљење NH_3 се теже остварује него ако се налази само један. Занимљиве резултате дају упоређење тока измене K_n за разне градитеље комплекса. На пример, јачине веза прва четири молекула амонијака у комплексима Cd и Ni скоро су једнаке, код следећа два она је врло различита. Као што је познато за никал у комплексним амонијакатима карактеристичан је координациони број шест, а за кадмијум — четири. Магнезијум даје уопште само врло непостојане амонијакате, али координациони број шест за њега је карактеристичнији него за кадмијум.

Аналогно случају амонијаката могу проучавању да се подвргну и комплексна једињења с јонским андентима. На пример, за флуоридне и роданидне комплексе Fe^{2+} нађене су следеће вредности поступних константи непостојаности:

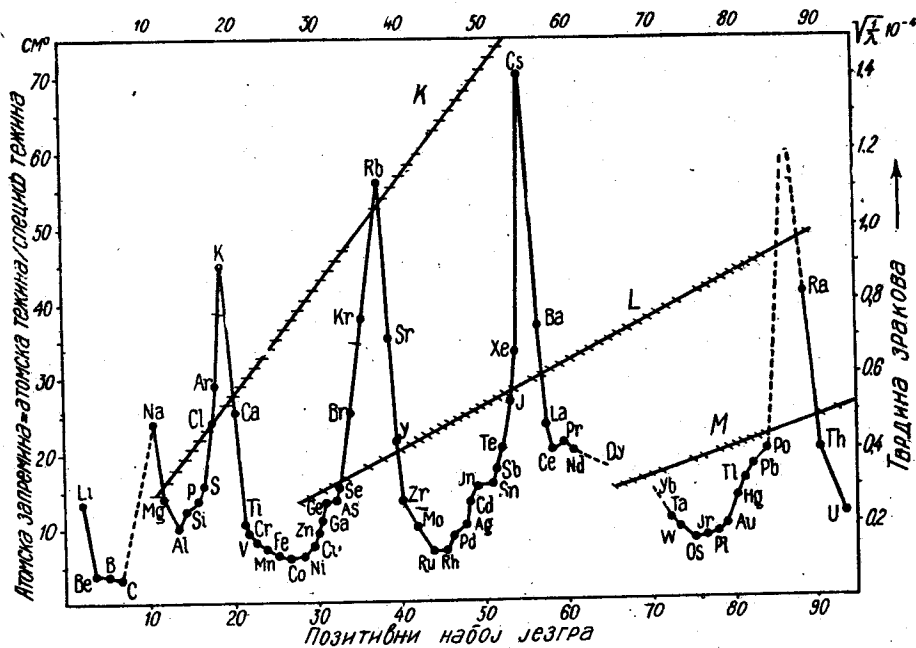
l	1	2	3	4	5
$K_n(F)$	$5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	0,44
$K_n(NCS)$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$	0,95

Из ових података види се, да је флуоридни комплекс знатно постојанији од роданидног.

57) Код упоредних квантитативних карактеристика средња јачина комплексне везе код једнородних комплекса може да буде изражена $\bar{K} = (K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \dots) / n = K^{1/n}$, где је \bar{K} општа константа непостојаности (IX § 2 доп. 7), а n — координациони број градитеља комплекса. Таква средња константа непостојаности (\bar{K}) погодна је, јер дозв ва непосредно савњивање података за унутрашњу сферу с разним координационим ојевима чак и у случају ако су поједине вредности K_n непознате.

XV. ПЕРИОДНИ ЗАКОН КАО ОСНОВА ХЕМИСКЕ СИСТЕМАТИКЕ

Ако се упореде особине разних хемиских елемената, онда се огромна већина истих јавља као периодна функција позитивних набоја језгра, а само неке особине показују линиску зависност од електричног набоја. Као што се из слике 411 види, линиски се мењају, на пример, за елемент



Сл. 411. Периодичне и неперидичне особине елемената

карактеристичне фреквенције рендгенских зракова (у зависности од тврдина које одговарају линијама К, L и М). Леп пример јасно изражене периодне правилности пружају атомске запремине, тј. запремине које заузимају грамати елемената у чврстом стању

Линиски карактер зависности фреквенције условљен је тиме што су оне непосредно одређене величином позитивног набоја језгра. Напротив, периодичне променљиве особине стоје у вези са спољњим деловима атома, тј. са просторним распоредом електрона који окружују језгро. А основна суштина периодног закона састоји се баш у томе што повећањем пози-

тивног набоја језгра (а, према томе, и повећањем броја спољних електрона) *постепен развој атомских структура бива са периодичним сиварањем сродних електронских система*. Према томе, и све особине, које стоје у вези са распоредом електрона у атомима морају се периодично мењати, као што се то, на пример, види код атомских запремина.

Но пошто су у групи аналогних елемената електронске структуре сличне, али не идентичне, то се у свакој таквој групи при прелазу од једног елемента ка другом, не опажа просто понављање особина, већ више или мање јасно изражена правилна промена у овом или оном правцу. Ово бива услед тога што се, углавном, повећавају радијуси аналогних елемената с повећањем броја њихових електронских слојева.

§ 1. Елементи. Једна од најважнијих практичних карактеристика елемената је њихова распрострањеност у природи. Ево бројева атомских процената за најраспрострањеније елементе у земљиној кори:

1. O 52,32	4. Al 5,53	7. Ca 1,48	10. Ti 0,22	13. Mn 0,03
2. H 16,95	5. Na 1,95	8. Mg 1,39	11. C 0,14	14. N 0,03
3. Si 16,67	6. Fe 1,50	9. K 1,08	12. P 0,04	15. S 0,03

Као што показују ови бројеви, од целокупног броја атома који састављају земљину кору (сва три омотача — ваздушни, водени и горњи део чврсте коре) 99,4% долази на само 15 елемената, док количина свих осталих узетих заједно, износи само 0,6%. Занимљиво је приметити да су у природи најраспрострањенији елементи окарактерисани релативно малим позитивним набојима језгара.¹⁻⁵

Мада је за већину елемената под обичним условима карактеристично да они постоје као јединствене просте материје, опет се многи од њих одликују алотропијом (II § 4). Ова, уопште узевши, може бити проузрокована како разликом у кристалној структури (на пример, графит и дијамант) тако и различитом атомношћу појединих молекула (на пример, кисеоник и озон). У оба случаја одговарајуће просте материје разликују се више или мање једна од друге по својим особинама. У даљим излагањима узимаће се у обзир само најобичнији облици елемената.^{6,7}

Под обичним условима гасовити су само H, N, O, F, Cl и инертни гасови, тј. они елементи који се налазе у врху десног дела система. Под обичним условима течни су Br и Hg. Услед способности да лако граде преклађена стања, као течни се могу често налазити и Cs (температура топљења +28°) и Ga (+30°). Остали елементи су под обичним условима чврсти.⁸

У слободном стању огромна већина елемената има метални изглед, сребријастобеле до тамносиве боје, при чему се ово односи не само на типичне метале већ и на читав низ металоида: C (графит), Si, As, Se, Te. Само мали број елемената, задржавајући општи металан изглед, има другу боју. Тако, Cu је црвене боје, Au — жуте, Bi се одликује црвенкастим отсјајем, Pb — шљавкастим, J — тамнољубичастим. Од елемената који немају металан изглед S је жуте боје, F — сасвим бледо зеленкастожуте, Cl — жутозелене, а Br — црвеномрке. Безбојни су H, N, O и инертни гасови, а од чврстих елемената само фосфор (бели) и угљеник (дијамант). Као што показује овај преглед, за све елементе 4—7 периоде, сем брома и инертних гасова, карактеристичан је металан изглед. Елементи који га немају усредсређени су у врху десног дела развијеног облика периодног система (стр. 173).

Такве физичке особине, као што су температура топљења, специфична тежина, тврдоћа итд. зависе од типа кристалне решетке и, строго говорећи, упоређивању могу се подврћи само елементи истог типа решетке. Уопште узев, све ове особине показују више или мање јасно изражену периодичну зависност од позитивног набоја језгра.⁹⁻¹¹

По свом општем хемиском карактеру већина елемената су метали. Сви су они распоређени у левом и доњем делу система, при чему се као гранични претставници могу узети Be, Al, Ge, Sb и Po. Десни горњи део система испуњују елементи неметалног карактера, при чему се као гранични претставници имају узети B, Si, As и Te. На тај начин приближно у границу између метала и неметала можемо повући по линији која пролази између ова поменута низа елемената.

Ако пођемо слева надесно или одоздо нагоре у малим периодама (осим прве), јасно се опажа слабљење металног или појачавање неметалног карактера елемената. Ствар је сложенија у великим периодама, где је у низовима аналогија 1—3 и 14—17 очувана уопште иста та правилност, док прелаз у низовима 4—13 слева удесно није праћен јасном постепеном променом особина, а при прелазу одоздо нагоре обично настаје не слабљење већ појачавања металног карактера елемената. Упоредујући један са другим низове који припадају једној истој групи (1 и 11, 2 и 12 итд.) види се да елементи левог низа увек имају јасније изражене метална својства, него они десног. Као изузетак међу својим аналогијама стоји водоник, чији је неметалан карактер (због малог набоја језгра) изражен слабије него код јода. Уопште узев, према томе, најактивнији метали су елементи левог доњег угла (Fr, Cs, Ra) а најактивнији неметали — елементи горњег десног угла (F, O, Cl) периодног система.¹²

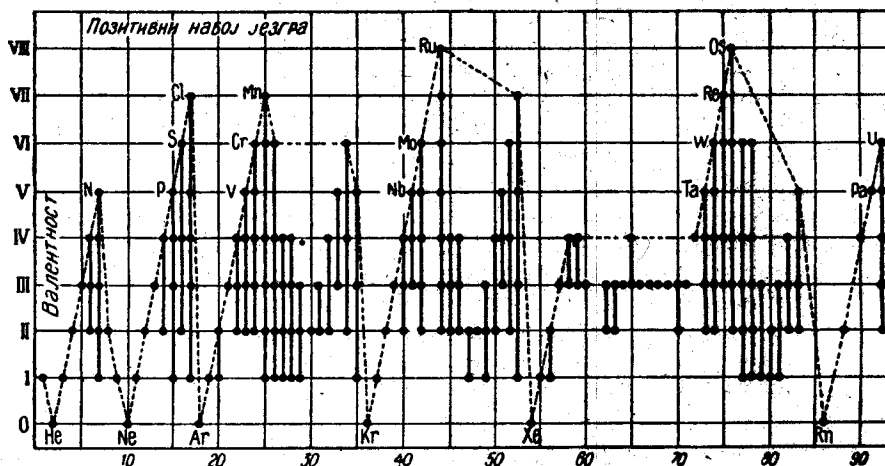
Узајамно дејство између елемената, по правилу, утолико је енергичније уколико се они више разликују један од другог по свом хемиском карактеру. Према томе је, на пример, топлота стварања једињења између чланова једне исте периоде обично утолико већа уколико су они удаљенији један од другог. Као илустрацију ове правилности дајемо топлоту стварања неких једињења између елемената 3 и 2 периоде. Пошто су формуле ових једињења различите, то се подаци не могу непосредно упоредити, већ се морају претходно свести на облике који се дају упоређивати. Због тога се топлота стварања једног граммолекула има поделити бројем валентних веза које се налазе у једињењу, и на тај начин се добијају величине које се односе на један грамекивалент (топлота стварања срачуната „на везу“). Овакве топлоте се већ могу непосредно упоређивати једна са другом. Правилности се могу видети из бројева изнетих овде у табелици.¹³

Једињење	NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃	SiCl ₄	PCl ₅	Li ₂ O	BeO	B ₂ O ₃	CO ₂	N ₂ O ₅
Молекулска топлота стварања (ккал)	98,3	153,3	166,8	150,1	106,5	142,3	147,0	345,0	94,4	13,1
Број валентних веза	1	2	3	4	5	2	2	6	4	10
Топлота стварања на везу (ккал)	98,3	76,7	55,6	37,5	21,3	71,2	73,5	57,5	23,6	1,3

Валентности хемиских елемената изнете су на слици 412, при чему су најкарактеристичније означене тачкицама већих димензија. Ма да валентност, уопште увевши, зависи од природе о б а атома који дејствују један на други (а такође и од спољних услова), ипак за многе елементе она остаје практично

константна. За друге (на пример, за Mn, Ru), напротив, валентност је врло разноврсна. Код таквих елемената са променљивом валентношћу максимална се обично јавља код кисеоничних и флуорових једињења, минимална — најчешће код једињења са другим халогенима (а нарочито код комплексних цијанида).¹⁴

Од елемената малих периода (1—3) променљива валентност карактеристична је само за N, P, S и Cl. Много је више распрострањена код чланова великих периода (4—7), при чему се на почетку ових периода тенденција за стварање једињења нижих валентности, идући по групама (4—10) одоздо нагоре, повећава, а на њиховим крајевима (редови 13—16) — смањује.



Сл. 412. Валентност хемиских елемената.

Прелаз неутралног атома у јон дешава се заједно с променом свих основних поларизационих карактеристика елемената — с променом његовог набоја, радијуса и типа спољњег електронског омотача. Све ове побројане карактеристике заједно одређују у општим цртама хемиски карактер јона.

Познати су само елементарни јони ових типова: E^{2-} , E^{-} , E^{+} , E^{2+} , E^{3+} , E^{4+} , тј. од негативно двовалентних до позитивно четворовалентних. Виша валентност E одговара стварању било поларних једињења (на пример, NH_3), било комплексних јона (на пример, CrO_4^{2-}).

Значај набоја за хемиске особине изванредно је велики, нарочито због тога што се с његовом променом мењају и остале основне карактеристике (радијус, структуре спољњег електронског омотача). Једнакост набоја често повлачи са собом и већу сличност између чланова чак и најразличитијих група периодног система. С друге стране, код једног истог елемента за разна валентна стања карактеристичне су обично сасвим различите особине. На пример, двовалентни Mn, много је сличнији двовалентном Fe и Zn него седмовалентном Mn.

Одговарајуће смањивање радијуса утиче на поларизационе особине јона аналогно повишењу набоја. Један од тих фактора може бити, према томе, у већем или мањем степену компензован другим. Изгледа, да је таква компензација узрок сличности особина јона, која се сличност често опажа код

јона, који у периодном систему стоје к о с о један према другом. На пример, Ga^{3+} (0,62 Å) у многим погледу сличан је Sn^{4+} (0,74 Å), Ca^{2+} (1,06 Å) сличан је La^{3+} (1,22 Å) итд.¹⁵

Врло се јасно на особинама јона одражава промена структуре спољних електронских омотача. Таква промена, на пример, настаје при прелазу од елемената 11—17 низова 4 периоде (Cu—Br) ка одговарајућим елементима 3 периоде (Na—Cl). Према ономе што је раније речено (XII § 3), јони са 18 електрона у спољњем омотачу окарактерисани су знатно већим поларизационим дејством и сопственом деформљивошћу него јони са 8 електрона у спољњем омотачу. Захваљујући томе, елементи четврте периоде у стању своје карактеристичне валентности не само да се по многим својим особинама јасно приближују одговарајућим елементима треће периоде већ им често претходе, и показују се тада више сличним елементима 2 периоде (Li—F), него његовим најближим аналогама (у случају нарочито лако деформљивих јона E^+ подгрупе бакра „скокови“ у низу особина превазилазе чак и 2 периоду). На сличан начин „приближују се врху“ и јони 5 и 6 периоде са 18 електрона у спољњем омотачу. Врло је важно имати на уму ове чињенице, да би се могле разумети правилности које се јављају у периодном систему.^{16,17}

Неке сличности особина између јона окарактерисаних различним структурама спољних електронских омотача врло много зависе од природе трећег јона који ступа у једињење са сваком од њих. Ако се, на пример, упореде 8-електронски Na^+ (0,98 Å), Rb^+ (1,49 Å) и Sr^{2+} (1,27 Å) са 18-електронским и (18 + 2) -електронским Ag^+ (1,13 Å), Tl^+ (1,49 Å) и Pb^{2+} (1,32 Å), онда се примећује да су они сви слични једни другима у односу на анјоне који се тешко деформишу (F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , али се битно разликују у односу на јоне који се лако деформишу (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}), при чему се разлика утолико јаче испољава, уколико је деформљивост анјона већа. Ову чињеницу треба имати на уму кад год се упоређују један са другим елементи разних подгрупа једне исте групе периодног система.¹⁸

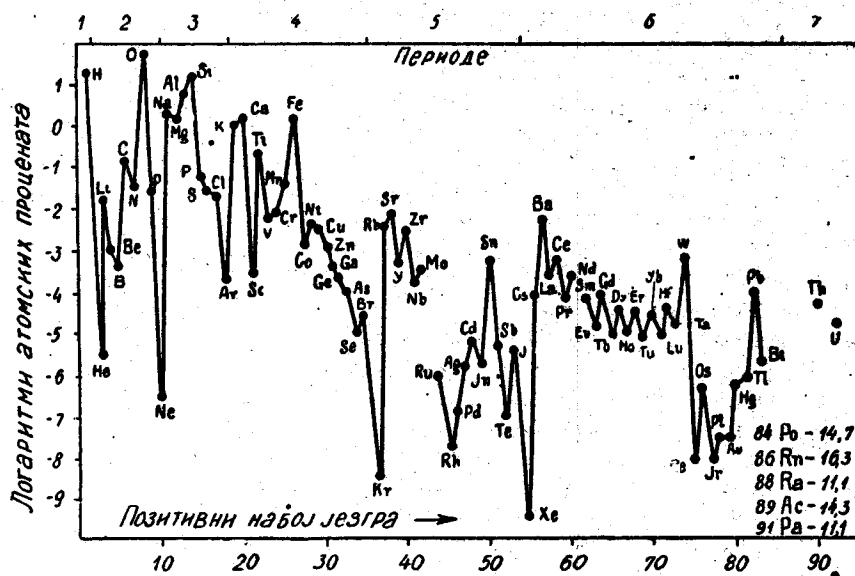
Пошто повећање поларизационог дејства између јона води ка смањењу поларности везе, слична промена карактера хемиске везе мора се доста често јављати при упоређивању једињења појединих низова елемената по периодном систему. Очигледно је, да ће степен изражавања ове промене зависити од поларизационих особина како катјона, тако и анјона.

Најпростија је зависност од природе анјона; уколико се он лакше деформише, утолико су повољнији услови за стварање мање поларне везе. Што се тиче катјона, ствар је нешто сложенија, јер се овде мора водити рачуна о разлици између тешко деформљивих јона типа инертног гаса и знатно лакше деформљивих јона са 18-електронским (и недовршеним) спољњим омотачима. Код првих, тенденција ка стварању мање поларних веза брзо расте када се набој повећава, а радијус смањује. Код других, ова тенденција мора бити уопште знатно већа, а њена зависност од набоја и радијуса (углавном онаква иста) изражена је много слабије. Према томе, може се очекивати да ће једињења, саграђена по типу релативно слабо поларне везе са катјонима са 18-електронским (и недовршеним) спољњим омотачима, бити знатно бројнија.¹⁹

Допуне

1) Проучавање састава доњег слоја атмосфере који стоји у непосредној вези са чврстом земљином кором, не задаје тешкоћа, јер је садржај појединих његових елемената на целој земљиној кугли практично исти. Такође је сразмерно лако одредити и количину појединих елемената који се налазе у воденој маси земљине површине (к и д р о с ф е р и).

За чврсту земљину кору (литосферу) таква процена је јако отежана изванредном разноврсношћу појединих минерала и неједнакошћу њихове расподеле. Важна чињеница јесте такође и тешкоћа непосредног продирања у чврсту земљину кору због тамо постојећих топлотних услова: са повећањем дубине за сваких 100 м температура се повећава просечно за 3° . Делумично због тога највећа дубина рударског окна је само око 3 км, а бушотина — око 5 км.



Сл. 413. Распрострањеност елемената у земљиној кори.

Међутим у датом случају у помоћ до извесног степена долази човеку сама природа. Услед геолошких померања која су разголитиле ниже слојеве литосфере, ова је засада више или мање проучена до дубине од 20 км. Приближна процена релативне распрострањености разних стена у вези са резултатима неколико хиљада њихових хемиских анализа допустила је да се сазна до извесне мере просечни хемиски састав литосфере. Узимајући у исто време у обзир и састав гидросфере и атмосфере, геохемија (II § 3) је нашла релативну распрострањеност елемената, показану на слици 413. Као што се из исте види, релативна распрострањеност елемената у земљиној кори, је ма да врло сложена, ипак сасвим изразита периодна функција позитивног набоја језгра.

2) Данас се принципијелно може сматрати као утврђено да се сви хемиски елементи налазе у свим минералима. Само количина већине од њих у сваком поједином примерку толико је незнатна да се њихово присуство може доказати само специјалним методама. При практичном извођењу анализа стена овакви „трагови“ обично се уопште и не узимају у обзир. Ово се огледа и у томе што су није могла довољно проценити распрострањеност неких најрасутијих елемената.

3) Тачно проучавање количина појединих примеса у античким израђевинама је од великог значаја за археологију, јер често омогућује да се утврди порекло материјала код ових предмета и тим самим да се установе путеви трговинских односа дате епохе. На пример, на тај начин је било доказано да се средњовековна Европа снабдевала калајем из енглеских рудних лежишта (која су данас исприћена).

4) Од елемената који образују земљину кору, човечији организам (X § 2 доп. 39) концентрише у себи само неке, као што се види из овог прегледа процентног састава (по тежини):

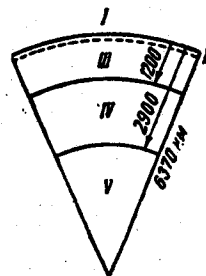
Елемент	O	Si	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	H	Ti	Cl	P	S	N	
Земљина кора	49,5	25,7	7,5	4,7	3,39	2,63	2,40	1,93	0,87	0,58	0,19	0,12	0,08	0,06	0,03
Човечији организам	65,0	<0,01	<0,001	<0,1	1,4	0,26	0,27	<0,1	10,05	<0,001	0,25	0,8	18,25	0,21	2,65

Упоређењу са просечним саставом земљине коре у човечјем организму повећане су количине само C, N, H, P, S, O, Cl (осим тога J и Br). Занимљиво је да скоро сви ови елементи имају релативно мали позитивни набој језгра и имају н е м е т а л и н карактер.

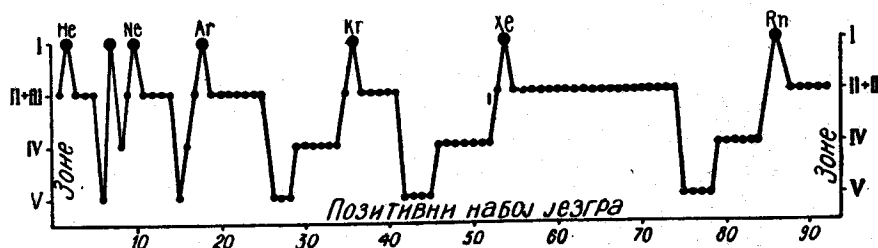
5) Ма да је расподела елемената у слојевима земљине лопте на дубинама већим од 20 км засада неприступачна непосредном проучавању, ипак се о унутрашњој структури и саставу земље могу добити извесне приближне преставе на основу поређења низа података из најразличитијих области. На пример, док је просечна специфична тежина самог спољњег слоја земљине коре око 2,7, докле је специфична тежина целе земље према астрономским подацима 5,5. Отуд следује да у дубинама земље морају преовлађивати специфично теже материје него на њеној површини.

Карактер распрострањења таласа при земљотресу говори у прилог томе да у земљиној лопти постоји неколико зона, које се одликују разним специфичним тежинама и саставом. Структура земље према А. Е. Ферсману може се у нешто простијем облику представити онако како је то учињено на слици 414. Испод слоја атмосфере (I) у дубини од, приближно, 100 км простире се зона II просечне специфичне тежине 2,8. Затим, до 1200 км (III) зона специфичне тежине 3—4, до 2900 км (IV) — зона специфичне тежине 5—6 и, најзад, до центра земље (6370 км од површинске) простире се зона (V) специфичне тежине 9—11. Треба да се помене, да је притисак у центру земље већи од 3 милиона атмосфера.

О хемиском саставу појединих зона може се само у смислу оријентисања добити извесна претстава на основу расуђивања у вези с процесом стварања земљине лопте, с једне стране, и на основу података хемиске анализе метеорита (XIV § 1, доп. 1) — са друге. Врло је вероватно да се II и III зоне састоје од разних силикатних стена, IV — из смеше оксида и сулфида гвожђа и других тешких метала, а да се у централном делу земље (V) налазе слободни тешки метали, међу којима преовлађује гвожђе и делимично никал. Вероватна претежна расподела у овим зонама појединих хемиских елемената приказана је на слици 415. Као што се види из слике, расподела има јасно изражен п е р и о д и ч н и карактер.



Сл. 414. Шема структуре земљине лопте.



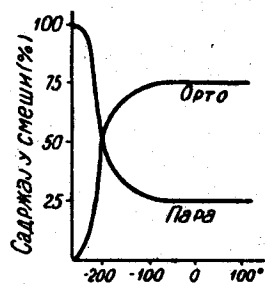
Сл. 415. Претежно налажење елемената у земљиној лопти.

6) Сасвим нарочит случај алотропије имамо код *водоника*. Овај се под обичним условима састоји из смеше која се налази у равнотежи, од једног дела *параводоника* и три дела *ортоводоника*. Оба облика имају један исти састав који одговара формули H_2 и исте (тачније — практично исте) хемиске особине, али се у неколико разликују по неким физичким особинама. Тако, њихове тачке топљења налазе се на $13,83^\circ$, односно на $13,95^\circ$ (у апсолутној скали), а тачке кључања — на $20,26^\circ$ и $20,39^\circ$. Битније разлике постоје у погледу величина специфичне топлоте и топлоте проводљивости, чије одређивање може да послужи за израчунавање количина сваког облика у датој смеси. Састав ове смеше мења се, као што се види из слике 416, на ниским температурама у корист параводоника. Али брже или спорије успостављање равнотеже бива само у присуству катализатора (на пример, платинског црног). Раздвајање оба облика може да се постигне помоћу активираниог угља, који на температури течног ваздуха много боље апсорбује параводоник него ортоводоник.

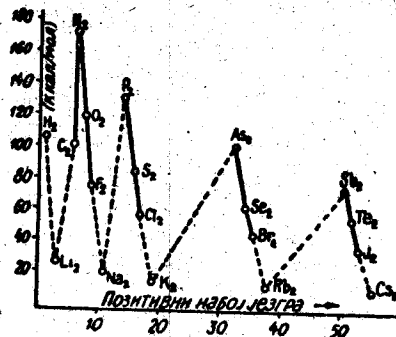
Постојање алотропских модификација водоника стоји у вези са разним карактером аксијалног обртања протона који улазе у састав молекула H_2 . Узима се да се у ортоводонику они обрћу око своје осе у истом смеру, а у параводонику — у међусобно супротном смеру.

Овакав спин водоникових језгара аналог је по свом карактеру спину електрона и ствара такође магнетно поље. Само је оно несравњено слабије (приближно 660 пута) него поља која постају услед електронских спина.

7) Други нарочити случај алотропије карактеристичан је, за хелијум. При хлађењу до -271° течни хелијум прелази из свог обичног облика (тзв. хелијум I) у другу модификацију (тзв. хелијум II). Док је хелијум I по својим особинама сличан осталим ликвидифицираним гасовима, дотле су особине хелијума II у извесном погледу потпуно необичне. Тако, он је супертечан (П. Л. Капица 1938 год.), тј. практично нема никаквог вискозитета, а његова проводљивост топлоте је неупоредљиво већа него чак код сребра.

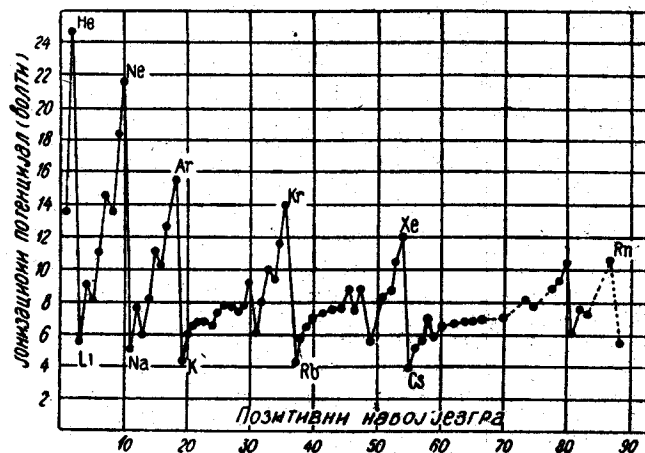


Сл. 416. Равнотежа алотропских модификација водоника.



Сл. 417. Енергије дисоцијације двоатомних молекула

8) Елементи који су гасовити под обичним условима (изузев инертне гасове) састоје се од двоатомних молекула. Исто то се може рећи и о многим осталим елементима у парном стању на довољно високим температурама. Као што се види из слике 417, енергија дисоцијације елементарних двоатомних молекула је јасно изражена периодична функција позитивног набоја језгра.



Сл. 418. Први јонизациони потенцијали елемената.

9) Једна од важних бројних карактеристика особина атома је величина његовог јонизационог потенцијала (XIII § 1, доп. 11). Ове величине (у волтима), које се односе на отклањање првог електрона од неутралног атома, дате су за низ елемената на слици 418. Као што се из цртежа види, јонизациони потенцијал елемената показује израито особине периодичне функције позитивног набоја језгра.

10) Више од три четвртине од свих места периодног система Д. И. Менделјејева заузимају елементи који су типични *метали*. Њихове опште физичке особине према томе треба упоредити мало детаљније.

Већина метала кристалише према једном од три типа просторне решетке, који су окарактерисани великом збијеношћу паковања (XII § 2 доп. 19). Наведено упоређење структура садржи и најмања одстојања (d у онгстремима) између језгара суседних атома.

Решетка центрисане коцке.

Cs	Rb	K	Ba	Na	Li	Nb	Ta	W	Mo	V	Cr	Fe
5,24	4,87	4,62	4,34	3,71	3,03	2,85	2,85	2,73	2,72	2,63	2,49	2,48

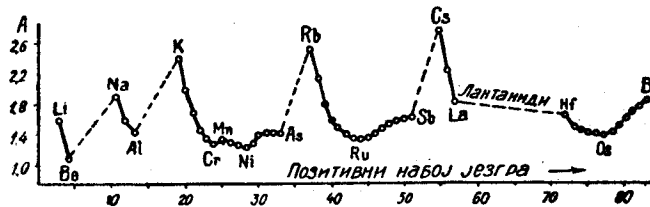
Решетка коцке са центрисаним странама

Sr	Ca	Ce	Th	Pb	Sc	Ag	Au	Al	Pt	Pd	Ir	Rh	Cu	Ni
4,30	3,93	3,64	3,59	3,49	3,21	2,88	2,88	2,86	2,77	2,75	2,71	2,65	2,68	2,49

Решетка хексагоналног густог паковања

La	Y	Gd	Lu	Tl	Mg	Zr	Hf	Hg	Cd	Ti	Re	Os	Zn	Ru	Co	Be
3,73	3,59	3,55	3,44	3,40	3,19	3,16	3,14	3,00	2,97	2,91	2,73	2,67	2,66	2,64	2,50	2,22

Слично већини других особина елемената, атомски радијуси метала (сведени на исти координациони број 12) показују довољно јасну периодичну зависност од позитивног набоја језгра (сл. 419).



Сл. 419. Атомски радијуси метала

У доњим таблицама дата су релативна упоређивања неких других особина метала. Елементи су у таблицама поређени према смањењу квантитативних карактеристика одговарајућих особина.

Температура топљења (°C)

W	3410	Nb	2415	V	1735	Mn	1250	La	836	Zn	419	In	156
Re	3170	Hf	2230	Ti	1725	U	1133	As	814	Pb	327	Na	98
Ta	3000	Rh	1966	Pd	1555	Cu	1083	Sr	770	Cd	321	K	63
Os	2700	Zr	1900	Fe	1539	Au	1063	Ba	704	Ti	303	Rb	39
Mo	2625	Cr	1800	Co	1495	Ag	961	Al	660	Bi	271	Ga	30
Ru	2500	Th	1800	Ni	1455	Ge	959	Mg	651	Sn	232	Cs	28
Ir	2450	Pt	1774	Be	1284	Ca	851	Sb	631	Li	186	Hg	-39

Температура кључања (°C)

W	5930	Zr	5050	U	3500	Ni	2730	Ga	2070	Ba	1540	Na	890
Re	5870	Ru	4900	V	3400	Ge	2700	Al	2060	Tl	1460	K	770
Os	5500	Mo	4800	Ti	3260	Cu	2600	In	2000	Ca	1440	Cd	767
Hf	5300	Rh	4500	Au	2970	Cr	2500	La	1800	Sr	1380	Rb	680
Ir	5300	Pt	4400	Be	2970	Sn	2360	Pb	1740	Li	1336	Cs	670
Ta	5300	Pd	4600	Co	2900	Ag	2210	Sb	1635	Mg	1110	As	610
Th	5200	Nb	3700	Fe	2740	Mn	2150	Bi	1560	Zn	907	Hg	357

Специфична тежина

Os	22,6	Ta	16,6	Pb	11,3	Cd	8,7	Zn	7,1	As	5,7	Be	1,8
Ir	22,5	Hg	13,6	Ag	10,5	Nb	8,6	Ce	6,9	Ge	5,4	Mg	1,7
Pt	21,5	Rh	12,4	Mo	10,3	Fe	7,9	Sb	6,6	Ti	4,5	Ca	1,6
Re	20,9	Ru	12,2	Bi	9,8	Mn	7,4	Zr	6,5	Ba	3,5	Rb	1,5
Au	19,3	Pd	12,0	Cu	9,0	In	7,3	La	6,2	Al	2,7	Na	1,0
W	19,3	Tl	11,9	Co	8,9	Sn	7,3	V	6,0	Sr	2,6	K	0,9
U	18,3	Th	11,5	Ni	8,9	Cr	7,2	Ga	5,9	Cs	1,9	Li	0,5

Тврдоћа (према парању)

Cr	9	Ir	6,5	Pd	5	Ni	4	Ag	2,5	Ca	2	Li	0,6
Os	7	Ru	6,5	Fe	4,5	Ti	4	Au	2,5	Cd	2	K	0,5
Ta	7	Mn	6	Pt	4,5	Al	3	Bi	2,5	Sn	2	Na	0,4
W	7	Mo	6	Zr	4,5	Cu	3	Mg	2,5	Bb	1,5	Rb	0,3
Ge	6,5	Co	5,5	Be	4	Sb	3	Zn	2,5	Tl	1	Cs	0,2

Запреминско ширење (Hg = 1)

Cs	1,60	Li	1,04	Mg	0,43	Mn	0,34	Ni	0,23	Fe	0,20	Ir	0,11
Rb	1,49	Cd	0,50	Pb	0,43	Ag	0,31	Bi	0,22	Pt	0,15	Os	0,11
K	1,37	Tl	0,50	Al	0,40	Cu	0,27	Co	0,21	Rh	0,14	Mo	0,06
Na	1,19	Zn	0,48	Sn	0,37	Au	0,24	Pd	0,21	Ta	0,13	W	0,06

Стишљивост (Hg = 1)

Cs	15,4	Li	2,3	Sb	0,61	Ga	0,53	Ag	0,26	Au	0,16	Mo	0,12
Rb	10,1	Ca	1,4	Pb	0,59	Sn	0,48	Cr	0,23	Fe	0,16	Ni	0,10
K	8,0	Bi	0,76	Ti	0,58	Zn	0,43	Mn	0,21	Pd	0,14	Pt	0,10
Na	3,9	Mg	0,73	Cd	0,53	Al	0,37	Cu	0,19	Ta	0,13	W	0,07

Проводљивост топлоте (Hg = 1)

Ag	48,8	W	23,8	Na	16,2	Fe	9,5	Pt	8,3	Ni	7,0	In	2,9
Cu	46,2	Be	19,2	K	11,8	Li	8,5	Pd	8,1	Ta	6,5	Sb	2,2
Au	35,3	Mg	18,5	Cd	10,8	Co	8,3	Sn	7,9	Tl	4,7	Bi	1,0
Al	26,0	Mo	17,5	Rh	10,6	Cr	8,3	Ir	7,1	Pb	4,2	Hg	1,0

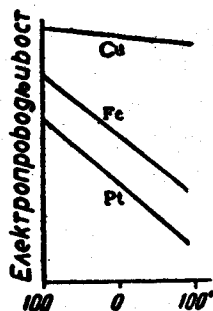
Електропроводљивост (Hg = 1)

Ag	59,0	Na	20,8	Ni	13,9	Co	9,9	Rb	7,7	Nb	4,8	Sb	2,5
Cu	56,9	Mo	20,0	K	13,6	Fe	9,8	Cf	7,3	Pb	4,6	Ca	1,7
Au	39,6	Rh	19,4	Cd	12,6	Pt	9,7	Ta	6,2	Re	4,6	La	1,6
Al	36,1	W	17,5	Li	11,2	Pd	9,6	Ph	5,3	Sr	4,2	Ce	1,2
Mg	21,4	Zn	16,0	In	10,6	Ru	9,6	Be	5,2	V	3,7	Bi	0,8
Ca	20,8	Ir	15,7	Os	10,6	Sn	8,3	Cs	4,8	U	2,6	Ge	0,001

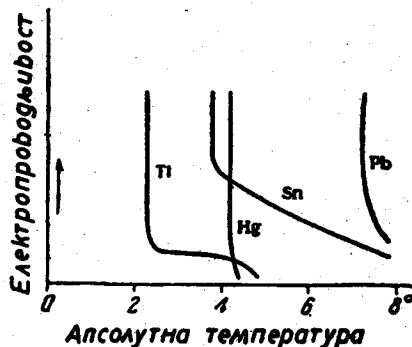
Једна у пракси од најважнијих особина метала јесте њихова електропроводљивост. Као што се из горе наведених података види, код појединих метала она је врло различита по апсолутној величини. Међутим, њима је свима заједничко више или мање брзо смањење електропроводљивости са повећањем температуре (сл. 420).

11) Врло је занимљиво понашање неких метала на врло ниским температурама — око апсолутне нуле. Постепено се повећава са снижењем температуре њихова електропроводљивост, затим скоро одједанпут постаје практички бескрајна, тј прелази у суперпроводљивост. Сваком поједином случају одговара одређена температура таквог прелаза (сл. 421). Извесни метали (Au, Cu и др.) не показују суперпроводљивост, али њено постојање установљено је за низ легура и једињења типа карбида, нитрида и др. На пример, код NbN суперпроводљивост јавља се већ на -258° , док код металног ниобијума — тек на -265° . Општа теорија ове појаве засад не постоји.

12) Природну јасну границу између најтипичнијих неметала и метала чине у периферном систему *инертни гасови*. Ма да они не граде постојана једињења обичног валентног типа, ипак њихова инертност није нипошто апсолутна. Позната једињења инертних гасова могу се поделити на два основна типа, од којих је један карактеристичан за хелијум, а други — за његове теже аналоге.



Сл. 420. Промена електропроводљивости метала



Сл. 421. Промена електропроводљивости метала близу апсолутне нуле

Једињења првог типа постају при електричним пражњењима у атмосфери хелијума под смањеним притиском, и вероватно су то производи дејства између надражених (слично водонику) хелијумових атома. Енергија таквог надражаја (по схеми: $1s^2 \rightarrow 1s2s$) је око 460 ккал/гр-атом, тј. изванредно је велика. Ма да је у литератури описан низ „једињења“ хелијума добивених на одговарајући начин (са Hg, W, Pt, Pd, Bi, Fe, J, S, P), ипак она по правилу нису била изолована и само посредним методама је установљено да постоје. „Хелид“ платине (Pt_2He), који је боље испитан него хелијумова друга једињења, аморфна је чврста материја, која на око 100° отпушта хелијум. Да ли је то одређено хемиско једињење или чврст раствор — засада је тешко одлучити.

За тешке инертне гасове (Ar, K, Xe) већ одавно су били познати кристалохидрати састава $E \cdot 6H_2O$, постојани само на ниским температурама. Касније је установљено да и код радона постоји аналогни кристалохидрат. Такође су добивена једињења Rn и Xe с фенолом опште формуле $E \cdot 2C_6H_5OH$ и нека друга једињења сличног типа. Изгледа, да ова једињења за своја постојања имају да захвале међумолекулским силама (III § 6).

13) Ако се хоће да се топлота стварања једињења искористи ради извођења каквих закључака о особинама елемената, неопходно је имати на уму да су те топлоте веома сложене величине. На пример, топлота стварања NaCl (98 ккал/мол) у суштини се састоји из топлотних ефеката ових процеса (в. VII § 2 доп. 3): 1) прелаз чврстог металног натријума у поједине гасовите атоме (— 26 ккал), оцепљење електрона од гасовитих атома Na (—118 ккал), 3) дисоцијација молекула хлора на поједине атоме (—29 ккал), 4) сједињавање електрона са атомима хлора (+85 ккал), 5) кондензовање гасовитих јона Na^+ и Cl^- у кристале NaCl (+183 ккал). Као што се из ових података види, прва три процеса теку уз утрошак енергије, а последња два — уз њено ослобађање. Огледом добивена топлота стварања NaCl је алгебарски збир свих ових појединачних ефеката и, према томе, може показивати ток промене хемиских особина у једном или другом низу елемената само у врло грубим цртама. С тим стоји у вези и често константоване „неправилности“ при упоређивању топлоте стварања.

Из малопре наведених топлотних ефеката појединих процеса види се да је за откидање електрона од атома натријума потребно утрошити више енергије него што се добија при сједињавању тога електрона са атомом хлора. Према томе, ако би постали само гасовити јони Na^+ и Cl^- , реакција уопште не би могла ићи. Међутим, реакција се уствари не зауставља на томе, већ настаје кондензација створених јона у кристал. Ова кондензација се врши уз ослобођење тако велике количине енергије која не само да потпуно покрије губитак услед других појединачних процеса, већ притом остаје знатна количина топлоте стварања. Према томе, ова топлота не зависи толико од хемиске природе елемената колико од карактера јона који постају у току реакције. Ова чињеница је врло важна, јер одлучује о избору аналогја при упоређивању елемената по особинама које стоје у вези с јонизацијом атома.

14) Релативна постојаност оксида и флуорида код виших валентности елемената у суштини зависи од структуре спољних електронских омотача. Тако, за Cr^{VI} и Re^{VII} познати су оксиди, али су флуориди непознати. Напротив, за Se^{VI} и J^{VII} познати су флуориди, али су непознати оксиди. На тај начин у случајевима спољних омотача са 8 електрона постојани су оксиди, а у случајевима спољних омотача са 18 електрона — флуориди.

15) Као специјалан случај у главном тексту наведене правилности јавља се сличност између Be^{2+} (0,34 Å) и Al^{3+} (0,57 Å), а такође сличност између B^{3+} (0,20 Å) и Si^{4+} (0,39 Å). Али овде већ не игра улогу само радијус него и разлика у структури спољних електронских омотача. Ово се види из тога што је Li^{+} (0,78 Å) у многим погледу сличан Mg^{2+} (0,78 Å), без обзира на једнаке ефективне радијусе оба јона. Изгледа да је ова сличност проузрокована појачањем поларизационог дејства при прелазу од 8-електронског ка хелијумовом спољашњем омотачу, због тога Li^{+} до неког степена „сустиже“ Mg^{2+} . У вези с том чињеницом стоји вероватно нагли скок особина који се опажа при прелазу од елемената треће периоде на одговарајућим елементима друге периоде.

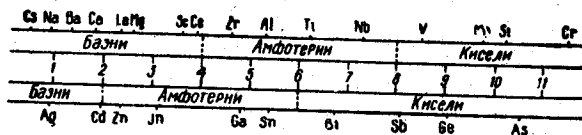
16) Утицај структуре претпериферног електронског омотача испољава се на особине елемената уколико јаче уколико има мање електрона у спољњем слоју. (Он је врло јак ако у спољњем омотачу има само један електрон (атоми Cu и његове аналогије), довољно приметан ако има два, али брзо слаби уколико се овај број повећава.

Наведено важи само ако се упоређују особине атома или јона при датим ефективним радијусима. Сами ови радијуси зависе не само од структуре спољних већ и свих унутрашњих електронских омотача. Доста, прелаз од једног омотача ка ругом у низу структура $8 \rightarrow 18 \rightarrow 32$ мора бити праћен постепеним појачањем дејства позитивног поља језгра на спољње делове атома или јона, што (при непромењеном целокупном броју електронских слојева) неизбежно води смањењу његовог радијуса. На пример, као последица тога што се код елемената групе лантанида унутарњи слој од 18 електрона дограђује до слоја са 32 електрона, радијуси њихових јона E^{2+} постепено се смањују од 1,22 Å код La^{2+} (2, 8, 18, 18, 8) до 0,99 Å код Lu^{2+} (2, 8, 18, 32, 8).

Ово смањење радијуса код лантанида („лантанидско сажимање“) не бива само код јона већ и код неутралних атома (код којих се сада дограђује трећи и слој по реду, рачунајући од периферног). Ово се веома испољава и код елемената 6 периоде (Hf , Ta итд.) који долазе после лантанида, проузрокујући смањивање радијуса њихових атома и јона. Важна последица овога је нагло приближавање по особинама елемената 4—10 низа 6 периоде њиховим аналогијама у петој периоди. Тако је Hf по свим својим хемиским особинама необично сличан Zr . Тим истим је проузрокована велика сличност између Nb и Ta , Mo и W , Tc и Re , а такође између платинских метала 5 и 6 периоде.

17) За неке јонске особине (на пример, за боју) нарочити значај има, изгледа, не довршен електронски омотач, независно од тога да ли је он спољашњи или унутрашњи. На пример, обојене јоне дају само неки елементи великих периода, распоређени у низове 3—11, за које су управо и карактеристични недовршени електронски омотачи.

18) При упоређивању аналогних једињења разних група обично се дешава да како набој, тако и радијус одговарајућих јона буду у исто време различити. Као згодна база при оваквим упоређивањима може понекад да послужи такозвани *јонски потенцијал* који се добија дељењем набоја јона са његовим ефективним радијусом (Z/r). Пошто се при овоме не води рачуна о структури спољњег електронског омотача, то се овај потенцијал сме применити само код јона истог типа по знаку. Исто се може рећи и о функцији облика Z/r^2 која се кадкад употребљава уместо јонског потенцијала.



Сл. 422. Јонски потенцијал и хемиске особине хидроксида

На слици 422 упоређене су као пример, на основу јонског потенцијала, хемиске особине виших хидроксида најразличитијих елемената. Као што се из цртежа види, приближне границе амфотерности за 18-електронске јоне (доњи део цртежа) у односу на 8-електронске јоне (горњи део) јасно су померене на страну мањих јонских потенцијала. Ова чињеница лепо илуструје знатно јаче изражено поларизационо дејство 18-електронских јона у поређењу са 8-електронским.

19) Као што је раније поменуто (III § 4 доп. 4), поларност валентних веза код молекула типа AB_x може да се израчуна полазећи од величина *електроосродства* (E) одговара

јуних елемената. За одређивање ових истих величина разрађена је општа метода која је даље укратко наведена.

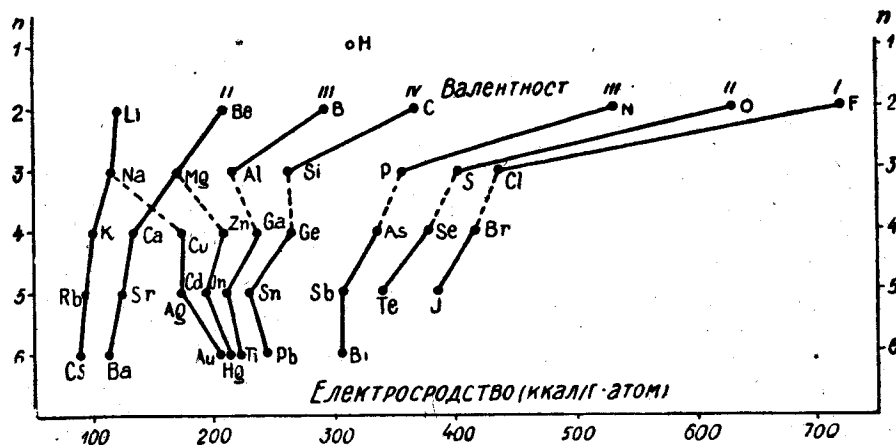
При постављању питања о електросродству, као основа узима се не атом у целини већ *атомски скелет*, тј. језгро заједно са завршеним електронским слојевима који се око њега налазе. Како при молекулским претварањима не настаје промена у атомским скелетима, то је zgodно полазну енергетску карактеристику атома узети управо у односу на ове скелете

Ова полазна величина — *константа електросродства* (N) — треба бројно да окарактерисе поље сила костура као таквог. Она је дата величином енергије присаједињавања датом скелету првог електрона којим се почиње стварање следећег (валентног) електронског слоја, и за водоник је једнака 312 *ккал/гр-атом*. Неке величине константи електросродства (тј. енергија јонизације последњег електрона валентног слоја) дате су у доњој табlici. Константа електросродства је фундаментални атомски параметар.

Константе електросродства (*ккал/гр-атом*)

Li	Be	B	C	N	O	F		
124	418	871	1481	2248	3170	4243		
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl		
118	345	653	1037	1490	2022	2625		
K	Cu	Ca	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
100	177	273	412	705	1045	1438	1911	2508
Rb	Ag	Sr	Cd	In	Sn	Sb	Te	J
96	174	253	388	644	936	1279	1705	2269
Cs	Au	Ba	Hg	Tl	Pb	Bi		
89	212	230	431	685	1013	1284		

Величина електросродства (E) неког атома зависи не само од N већ и од карактера средине у којој се налази његов скелет. Ако означимо са a број атома координираних око



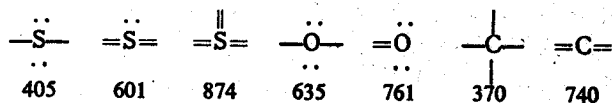
Сл. 423. Електросродство хемиских елемената.

датог скелета а са e број у њему постојећих слободних електрона, онда се *једначина електросродства* може приближно изразити у следећем најпростијем облику:

$$E = \frac{N}{a+e} \left(\frac{e+2}{2} \right)$$

Ова једначина се може непосредно применити на *нормалне* (које имају у свом саставу обичне валентне везе) молекуле, под условом да су сви координирани атоми *једнаки* и да у валентном слоју разматраног скелета постоје само *спарени* слободни електрони (за изоловани електрон $e = 1,2$).

Слика 423 прегледно показује ток промене електросродства у периодном систему у случају најтипичнијих облика једињења одговарајућих елемената. Преставу о томе, како се мења електросродство у зависности од карактера околине скелета показује, као пример, следеће упоређење вредности E :



Полазећи од вредности $E_s = 601$ и $E_o = 761$, може да се израчуна за молекул SO_2 како поларност везе (III § доп. 4), тако и ефективни набоји атома (III § 5 доп. 4). Добивене вредности $-p_{sa} = 0,23$, $\delta_o = -0,23$ и $\delta_s = +0,46$ — подударају се са израчунатим на основу непосредних експерименталних података (просторне структуре и диполног момента у парном стању).

§ 2. Водонична једињења. Валентност хемиских елемената према водонику никад није већа од четири и мења се сасвим правилно према групама периодног система:

Група	I	II	III	IV	V	VI	VII
Валентност према водонику ...	1	2	3	4	3	2	1
Пример једињења	LiH	CaH ₂	(LaH ₃)	CH ₄	NH ₃	OH ₂	FN

Али сједињавање са водоником није карактеристично за све елементе.

По свом општем карактеру водонична једињења (хидриди) могу се ради оријентације поделити на пет великих група; свака од њих одговара одређеном распореду елемената у периодном систему (стр. 173). Овај распоред хидрида приказан је у доле наведеној табlici.

Хидриди	Карактеристично за	
	чланове низа аналогја	остале елементе
I. Типа соли	1—2	Li, Na
II. Прелазни	3—5	лантиниди, актиниди
III. Типа метала	6—10	(Cu)
IV. Полимерни	11—13	Be, Mg, B, Al
V. Испарљиви	14—17	C, Si, N, P, O, S, F, Cl (B, Ga),

Ма да је свака група хидрида окарактерисана довољно јасно израженим особинама, граница међу њима није увек оштра. На пример, бакар се може распоредити и у II и у III групу, а бор и галијум — и у IV и у V групу хидрида.

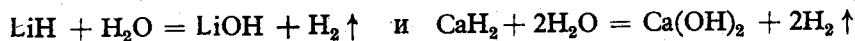
Хидриди типична соли Li—Cs и Ca—Ba су безбојне, кристалне материје које по саставу одговарају формулама EH , одн. EH_2 и постају из елемената са доста знатним ослобођењем топлоте:

Хидрид	LiH	NaH	KH	RbH	CsH	CaH ₂	SrH ₂	BaH ₂
Топлота стварања на везу (ккал)	21,6	13,9	14,1	13,0	13,5	23,3	21,1	20,5

Они садрже водоник у облику негативног јона H^- , који је по својој поларизационој карактеристици веома близак халогенским јонима. Ово се види из ниже изнетог упоређења величина ефективних радијуса и релативне деформљивости (узимајући флуор за јединицу):

Јон	H^-	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Радијус (Å)	1,54	1,33	1,81	1,96	2,20
Деформљивост	1,9	1	3,7	5,2	7,9

По својим физичким особинама хидриди типа соли врло су слични одговарајућим халогенидима. Међутим они су хемиски необично активне материје, што непосредно стоји у вези са релативно малим сродством водоника према електрону (17 ккал/гр-атом). Од реакција хидрида типа соли највећи значај за њихову хемиску карактеристику има дејство воде које се енергично врши са издвајањем водоника по схеми, на пример:



или у јонима: H^- (из хидрида) + H^+ (из воде) = H_2 ^{1,2}

Елементи 3—5 низа аналогича који се налазе непосредно до алкалноземних метала (а такође и лантаниди и актиниди) не граде по правилу са водоником одређена хемиска једињења. Међутим, они апсорбују врло знатне количине водоника, при чему се ове (срачунате на гр-атом) смањују када се у низовима пође одоздо нагоре и слева надесно. Врло је карактеристично за елементе 3—5 низа с м а њ и в а њ е количине водоника који они апсорбују при повећању температуре, као што се то види, на пример, из бројева добивених за тантал (у грам-атомима Н на грам-атом метала):

Температура (°C) ..	170	263	530	730	1030	1330
Количина водоника ..	0,76	0,59	0,19	0,06	0,02	0,01

Стање водоника код рассмотрених *прелазних* хидрида одговара, вероватно, равнотежи по схеми $\text{E}^+ + \text{H}^- \rightleftharpoons \text{E} + \text{H}$. Према томе између њих и хидрида типа соли принципијелно је могућ постепен прелаз. Као леп пример једињења таквог прелазног типа може да послужи хидрид лантана. Метални лантан већ на хладно апсорбује водоник са доста знатним издвајањем топлоте (око 20 ккал/гр-екв), при чему постаје производ који по саставу одговара приближно формули LaH_3 . Обе ове чињенице приближују La алкалноземним металима. Али, различито од водоничних једињења ових последњих, хидрид лантана не гради безбојне кристале, већ то је црни прах, а количина водоника у њему зависи од притиска и почиње да се смањује већ при релативно слабом загревању. Обе ове чињенице говоре у прилог томе да се апсорбовани водоник не налази у хемиски везаном већ у раствореном стању, што указује на прелаз од рассмотрених једињења ка групи хидрида *типича метала*.

За растворе водоника у металима 6—10 низа (и Cu) стварање јона H^- није већ карактеристично. Напротив, овде се дешава делимична јонизација у сагласности са равнотежом: $\text{H} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \ominus$. Апсорпција водоника од стране елемената ове групе често је праћена знатним повећањем запремине метала, али притом остаје сачуван његов карактеристичан спољашњи изглед. Различно од елемената 3—5 низа, са повишењем температуре у датом случају обично се повећава и растворљивост водоника (в. IV § 1 доп. 11).³⁻⁶

Елементи 11—13 низова аналогича а такође Be, Mg, V и Al скоро не растварају молекулски водоник (осим Cu) и непосредно са њим хемиски не реагују. Хидриди неких од ових елемената (Cu, Ag, Au, Be, Mg, Zn, Al) били су добивени разним посредним путевима. То су под обичним условима непостојане аморфне чврсте материје, што и указује на њихов *полимерни* карактер.

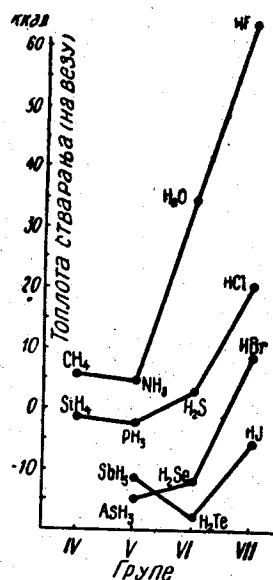
Нешто по страни стоје хидриди бора (B_2H_6 и др.) и галијума (Ga_2H_6). Пошто су они у најпростијем случају димерна једињења (јер се молекул E_2H_6 у суштини састоји из две валентно-засићене групе EH_3), они се под обичним условима налазе у гасовитом или течном стању, што омогућује да се они ставе у групу испарљивих хидрида.

Слично металима 11—13 низа, елементи 14—17 низа који граде испарљиве хидриде и њихове аналогије из малих периода у чврстом стању практично не растварају водоник, а понекад се с њим непосредно и не једине. Међутим, добивени на један или други начин, хидриди ових елемената су ипак више или мање постојани.

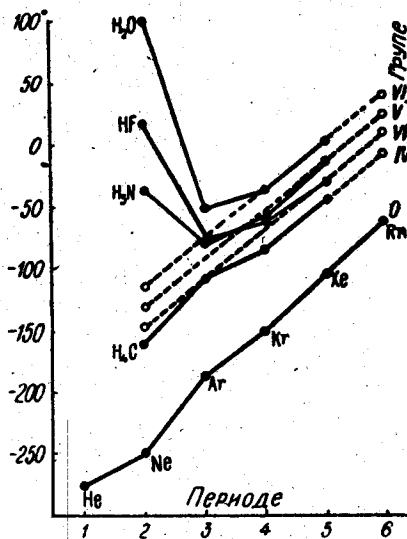
Стварање неких испарљивих хидрида из елемената везано је са утроском енергије (сл. 424). Њихове температуре кључања у 3—5 периоди показују приближно исти онакав ток промена као што је случај код одговарајућих инертних гасова (сл. 425). Ослањајући се на ову аналогију, можемо израчунати вероватне вредности огледом досада неодређених температура кључања испарљивих хидрида 6 периоде (види тачкасте линије на слици 425), при чему се добијају следеће вредности:

PbH_4	BiH_3	PoH_2	AtH
-13°	$+22^\circ$	$+37^\circ$	$+4^\circ$

Јака повишења температура кључања H_2O , HF и NH_3 (а делимично и HCl и H_2S) проузрокована су асоцијацијом њихових молекула у течном стању. Као што се види из слике 425 величине температура кључања ових материја морале би, када не би било асоцијације, лежати на приближно -120° , одн. -150° , одн. -135° . (-112° и -80°).⁶



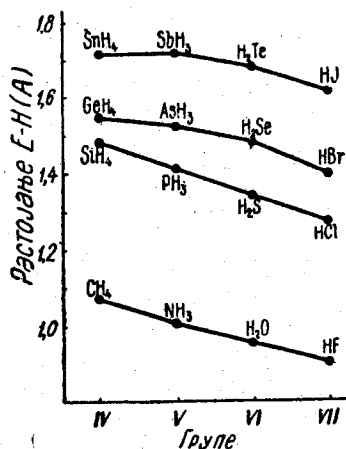
Сл. 424. Топлоте стварања испарљивих хидрида.



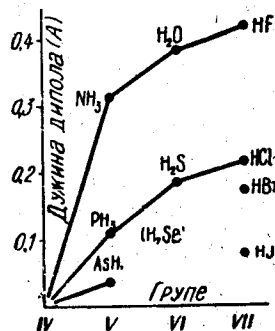
Сл. 425. Тачке кључања испарљивих хидрида.

Растојања језгара испарљивих хидрида мењају се доста правилно (сл. 426). Поларност њихових молекула брзо се смањује при прелазу од IV ка VII групи здесна налево и одозго наниже (сл. 427). Смањење поларности испарљивих хидрида иде упоредо са слабљењем њихове склоности за асоцијацију и повећањем ефективних радијуса у кристалној решетки. На пример, HCl , H_2S и PH_3 имају ове вредности за те радијусе: $1,92 \text{ \AA}$, одн. $2,05$ одн. и $2,23 \text{ \AA}$.

Идући по групама периодног система одозго надоле, постојаност испарљивих хидрида се смањује. Она је нарочито мала у 6 периоди, због чега хидриди Pb, Po и At уопште нису добивени.⁹⁻¹¹



Сл. 426. Растојања језгара испарљивих хидрида.



Сл. 427. Поларност молекула испарљивих хидрида.

По свом понашању према води испарљиви хидриди могу се поделити на неколико типова, као што се види из приложене таблице:

Група периодног система	Елементи	Карактер дејства воде	Пример реакције
III, IV	B, Si	разлагање са издвајањем H_2	$SiH_4 + 4H_2O = 4H_2 \uparrow + Si(OH)_4$
IV, V	C, Ge, Sn P, As, Sb	не реагују	—
V	N	везује јоне H^+	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$
VI	O, S, Se, Te	слаба киселинска дисоцијација	$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$
VII	F, Cl, Br, J	јака киселинска дисоцијација	$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$

Наведени подаци показују да постоји правилна зависност између узајамног односа испарљивог хидрида и воде и положаја одговарајућег елемента у периодном систему.

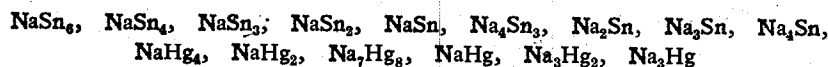
Допуне

1) Због малог сродства водоника ка електрону LiH може да послужи као „ослабљени модел“ обичних соли које кристалишу по типу NaCl. Проучавање расподеле електронске густине у кристалу LiH показало је да су ефективни набоји литијума и водоника једнаки $+0,25$, одн. $-0,25$, тј. да се овај кристал налази веома далеко од идеалног јонског типа (упор. XII § 2 доп. 13)

2) При загревању сви хидриди типа соли (осим LiH који се топи на 680° без разлагања) почињу да се разлажу на метал и водоник још пре него што се достигне тачка топљења. За једињења Na—Cs почетак приметног распадања лежи на приближно $400-450^\circ$, за хидриде алкалоземних метала — на $600-700^\circ$. При термичкој дисоцијацији ових последњих постају раствори водоника у издвојеном металу, што их донекле приближује хидридама прелазног типа.

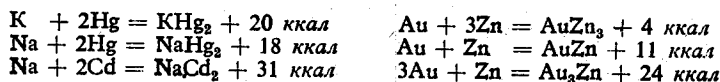
3) Донекле нарочито место између елемената који граде хидриде типа метала, заузима паладијум чија се апсорпција водоника до 600° смањује, а затим до 1500° остаје практично стална (сл. 391). Могуће је, да се у систему Pd—H на обичним температурама ствара нестабилан хидрид Pd₂H.

4) Доста близу производима међусобног дејства водоника и метала 6—10 низа аналогија стоје различита *интерметална* једињења, чије се присуство у легурама доказује термиском анализом. Њихов састав у већини случајева не стоји у видљивој вези са валентношћу елемената, као што се то, на пример, види из ових неколико најпростијих формула типа AB_x: SbSn, NiBi₂, PbPd₃, LaAl₄, MgZn₅, RbHg₆, KCd₇, AuZn₈, KHg₉, CaZn₁₀, KCd₁₁, NaZn₁₂. Врло често се дешава да један исти пар елемената гради не иједно већ неколико интерметалних једињења. На пример, Na даје са Sn и Hg ова једињења:



У првом низу само два једињења (Na₂Sn и Na₄Sn) одговарају обичним валентностима елемената; у другом — таквих једињења нема. У том погледу (а делимично и по особинама) интерметална једињења слична су неким металним дериватима C, Si, B, As и других елемената са релативно слабо израженим неметалним карактером.

Многа интерметална једињења постају из елемената са знатним ослобађањем топлоте:



Стварање сличног једињења може понекад да настане услед неке хемиске реакције у раствору. На пример, при реакцији Zn(CN)₂ са металним натријумом у течном амонијаку таложи се NaZn₄. Реакција тече по једначини: $4\text{Zn}(\text{CN})_2 + 10\text{Na} = 2\text{NaZn}_4 + 8 \text{NaCN}$. На сличан начин, дејством Pb на раствор натријума у течном амонијаку настаје стварање белог талога Na₄Pb, који се у вишку Pb поново раствара (течност се обоји зелено) због прелаза у Na₄Pb₉.

Кристалне решетке појединих интерметалних једињења могу припадати најразлијитијим типовима. Тако, SbSn кристалише по типу NaCl (сл. 271), InSb — по типу NiAs (сл. 367), Mg₂Pb — по типу CaF₂ (сл. 291), итд. Многа интерметална једињења топе се без разлагања, тј. доста су постојана не само у чврстом него и у течном стању. Притом тачка топљења једињења каткад је много виша од тачке топљења појединих металних састојака. На пример, Li се топи на 179° , а Bi — на 271° , док се LiBi топи на 415° , а Li₃Bi — тек на 1145° .

Стварање интерметалног једињења обично је праћено више или мање наглим смањењем електропроводљивости система. Тако, релативна (Hg = 1) електропроводљивост магнезијума једнака је 21, калаја — 8, а Mg₂Sn — само 0,1. У овом једињењу (т.т. 778°), изгледа, постоје истовремено јонске и металне везе. Још јасније изражени јонски карактер има врло крто жуто једињење састава MgHg.

При пропуштању једносмислене струје кроз течне легуре, које садрже интерметална једињења, оба саставна дела одилазе на разне половине. На пример, у случају легуре калијума са натријумом (која садржи непостојано једињење KNa₂) калијум се креће ка катоди, натријум — ка аноди. Врло често издвајање елемената иде строго по закону електролизе, тј. као код обичних соли. На пример, при електролизи Na₄Pb₉ раствореног у течном амонијаку, на катоди се издвајају четири атома натријума, а на аноди — девет атома олова.

Занимљива опажања су учињена при пропуштању једносмислене струје кроз неке амалгаме. Тако, у амалгамима Li и Bi први метал увек, иде на катоду, други — на аноду. Друкчије стоји ствар у случају амалгама Na, K и Ba: при малим концентрацијама метала (испод 2, одн. 2,5, одн. 2,1%) овај се скупља на аноди, а при већим концентрацијама — на катоди. Судећи по тим резултатима, могло би се помислити да ово није обична електролиза већ пре електрофореза колоидалних честица створених у легури, при чему је промена правца кретања проузрокована изменом њихових набоја.

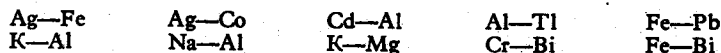
Нека општа теорија која би објаснила састав интерметалних једињења и која би указала на границе њихова стварања засада не постоји. Примећено је само да чланови великих периода који припадају једном истом низу аналогича (на пример — Cu, Ag и Au или Zn, Cd и Hg) обично не дају једињења један са другим. Да би се створила интерметална једињења, неопходно је, на пример, да разлике у особинама оба елемента буду веће него што је то случај код елемената истог низа. Међутим, ова разлика не мора бити знатна. На пример, Mg већ даје једињења и са калијумом (CaMg₂) и са цинком (MgZn, MgZn₂, MgZn₃).

Са друге стране, при стварању интерметалних једињења велику улогу играју, изгледа, за премирски односи. То се, на пример, види код амалгама алкалних метала: идући у низу од Li ка Cs, осећа се тенденција да се у формули EHg_x повећа с једновременим померањем највеће постојаности једињења у том истом правцу.

Нека интерметална једињења имају непосредну практичну примену. На пример, маса за металне зубне пломбе често се добија мешањем прашка Ag_3Sn са живом. Доцније очвршћавање пломба условљено је реакцијом по схеми: $\text{Ag}_3\text{Sn} + 4\text{Hg} = \text{Ag}_4\text{Hg}_4 + \text{Sn}$.

5) Са стварањем интерметалних једињења стоји у вези каткад опажена промена магнетних промена легура. Тако, на пример, немагнетична легура Cu са 30% Mn уношењем у њен састав елемената као што су Al, Sn, As, Sb или Bi постаје јако феромагнетична (XIV § 1 доп. 26). Овај случај је нарочито занимљив по томе што ниједан од метала који улази у састав легуре сам по себи није феромагнетичан.

6) Исто тако као што постоје елементи који никако не апсорбују водоник, постоје и метали који се у течном стању не растварају један у другом. То је случај, на пример, са овим паровима:



Није реткост да се истопљени метали мешају само делимично. У таквим случајевима обично се опажа да метал који се топи на вишој температури раствара више онај други који се топи на нижој него обратно. Знатну улогу овде имају, изгледа, и запремински односи. Тако, растворљивост других метала у гвожђу обично је утолико већа, уколико је мања разлика атомских радијуса Fe и раствореног метала. Међутим, метали се у течном стању најчешће потпуно мешају међу собом.

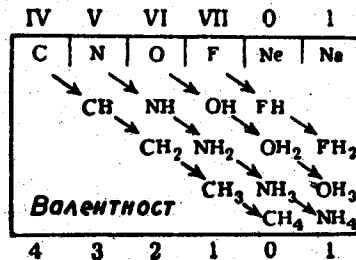
7) Хидридни радикали и молекули који постају постепеним сједињавањем водоника са лаким елементима IV—VII групе могу се сложити у схему слике 428 — у такозвани закон померања хидрида. Ова схема прегледно показује да, везујући водоник, полазни атоми као да постају аналогни онима који стоје десно од њих. На пример, молекули FH , OH_2 , NH_3 и CH_4 као да су аналогни Ne, радикали OH , NH_2 и CH_3 — халогенима итд. Ове врсте сличности доиста се опажају у неким случајевима (углавном у вези са бројним вредностима валентности). На пример, у структури органских једињења радикали OH , NH_2 и CH_3 одговарају једном атому халогена, радикали NH и CH_2 — једном атому кисеоника, радикал CH — једном атому азота.

Нарочити интерес претстављају комплексни јони флуоронијума (FH_2^+), оксониијума (OH_2^+) и амонијума (NH_4^+), аналогни катјонима алкалних метала. Постојаност ових јона брзо расте у помнуту реду: док су амонијумове соли доста многобројне, познатих оксониијум-соли има већ знатно мање, док је од флуоронијум-соли издвојен у слободном стању само перхлорат ($[\text{FH}_2]\text{ClO}_4$), (тачка топљења $+58^\circ$) и врло непостојан флуороборат $[\text{FH}_2]\text{BF}_4$. Флуоронијум-јон, изгледа, постаје и при растварању HF у 100%-ној сумпорној киселини.

8) Асоцијација молекула карактеристична за низ испарљивих хидрида настаје углавном на рачун стварања водоничних веза (IV § 4 доп. 5). Ове везе могу бити симетричне (тј. са централним положајем водоника у односу на оба координована атома) и асиметричне. Под осталим истим условима прве су окарактерисане нешто мањом целокупном дужином (тј. растојањем између језгра координованих атома) него друге. Ако су у питању кисеоничка једињења, онда се везе са асиметричним положајем водоника понекад називају хидроксиелине.

Тумачење несиметричних водоничних веза не претставља нарочитих тешкоћа: са најближим атомом водоник је везан валентно, са удаљењем — координативно. Ствар је компликованија у случају симетричних водоничних веза, и по питању њихове суштине постоје два основна гледишта.

Према једном од њих, симетричне водоничне везе су дојорноакцепторне везе (IX § 2 доп. 2). На пример, јон HF_2^- са овог гледишта може да се претстави схемом $(:\text{F}:\text{H}:\text{F})^-$. Међутим, да би деловао као акцептор, мора да се употреба водоник високог енергетског нивоа 2s, што је био и повод за негирање датог тумачења. Према другом схватању, симетричну водоничну везу треба сматрати као чисто јонску, што јоју HF_2 даје структуру $\text{F}^-\text{H}^+\text{F}$.



Сл. 428. Закон померања хидрида

Најправилнија је, изгледа, синтеза оба гледишта: слично свакој другој комплексној вези симетричну водоничну везу треба сматрати као резултат комбинације електростатичког и ковалентног узајамног дејства (IX § 2 доп. 3). Искористићење нивоа 2s у датом случају не изискује енергију надражаја, јер је протон акцептор туђег електронског пара. При постајању његове хибридизације поред раније постојеће око протона стварају се нове молекуларске путање, које већ не одговарају квантним нивоима изолованог атома водоника. Израчунавање поларности везе у јону $(\text{HF}_2)^-$ према вредностима електросродства ($E_{\text{H}} = 156$, $E_{\text{F}} = 721$) даје $\rho = 0,65$, што показује следећу расподелу ефективних набоја: $b_{\text{F}} = -0,65$ и $b_{\text{H}} = +0,30$.

9) Енергије веза код испарљивих хидрида имају следеће вредности:

H—F	H—Br	H—O	H—N	H—P	H—C
148	88	110	93	76	99
H—Cl	H—J	H—S	H—Se	H—As	H—Si
103	71	83	65	57	75

Наведени бројеви показују да су ове везе у већини случајева слабије, него што је веза H—H у молекулу водоника (енергија везе 104 ккал).

10) Поларности веза и ефективни набоји атома у испарљивим хидридима типа EH_x могу да се процене полазећи од вредности електросродства одговарајућих елемената (§ 1 доп. 19). Потребно је само посебно узети у обзир ефекат продирања H^+ у омотач јона са 18-електрона што се може остварити заменом обичне вредности електросродства водоника (312 ккал) неком ефективном — 334 ккал за четврту периоду и 350 ккал за пету. Израчунасте вредности ρ_{HF} (и истовремено ефективни набоји водоника) дате су у табlici:

HF	HCl	HBr	HJ	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
0,40	0,18	0,12	0,05	0,34	0,13	0,07	-0,01
(0,45)	(0,17)	(0,12)	(0,05)	(0,33)	(0,40)		
NH ₃	PH ₃	AsH ₃	SbH ₃	CH ₄	SiH ₄	GeH ₄	SnH ₄
0,26	0,06	0,01	-0,07	0,085	-0,09	-0,12	-0,20
(0,28)	(0,05)	(0,01)					

У заградама су дате вредности израчунасте на основу непосредних података огледа (просторне структуре и диполног момента код пара).

11) Полазећи од мале поларности везе C—H, може се очекивати да ће угљоводонични радикали (CH_3- , C_2H_5- , C_6H_5- и т. сл.) показивати извесну сличност са атомима водоника. Једињења таквих радикала и различитих елемената (осим оних који улазе обично у састав органских материја) на предлог А. Н. Несмејанова, добила су општи назив елементо-органска једињења. Као што показује упоређење њихових особина са особинама одговарајућих испарљивих хидрида, очекивана сличност се одиста и примећује. Али у исто време елементо-органска једињења имају, разуме се, и низ специфичних особина.

Заменом водоника у испарљивим хидридима са угљоводоничним радикалима (R) постојаност једињења обично се повећава. На пример, PbH_4 спонтано се распада на елементе већ под обичним условима, док безбојни $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ кључа на 110° без разлагања. У V и VI групи једновремено се јако повећава и склоност ка реакцијама адисије. На пример, AsH_3 се не једини са HJ, док се $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ лако једини са CH_3J , градећи комплекс $[\text{As}(\text{CH}_3)_4]\text{J}$. Понекад замена водоника угљоводоничним радикалом води чак повишењу максималне валентности елемента. Тако, са фосфором не може да се добије хидрид PH_5 али је познат безбојан кристалан $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$ (т.т. 124°).

Хидриди типа соли алкалних метала су постојанији од одговарајућих угљоводоничних једињења. Ови последњи обично се пале сами од себе на ваздуху, а са водом реагују тако бурно, да често настаје експлозија. У низу Li—Cs хемиска активност угљоводоничних деривата се повећава. Релативно је постојан бео, кристалан литијум етил (LiC_2H_5), који се топи на 95° без разлагања (док се NaC_2H_5 на око 100° разлаже на NaNH и C_2H_4).

У погледу карактера угљоводоничних деривата алкалоземни метали су слични алкалним. Сами од себе такође се пале на ваздуху и бели, кристалисти $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$. При загревању у отсуству кисеоника оба они сублимишу, а са водом бурно разлажу, градећи метан и одговарајући хидроксид.

Триметил-бор $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ је безбојан гас (т.т. -153° , т.к. -22°), постојан према води и разблаженим киселинама, али се енергично оксидише на ваздуху. Одређивање густине његове паре указује на просту формулу, док одговарајући бороводоник (B_2H_6)

има удвојену. Слично B_2H_6 и BF_3 , триметил-бор лако адире амонијак, градећи безбојне кристале $(CH_3)_3B \cdot NH_3$ (т.т. 56°). Такође је добивен и комплекс састава $Li[B(CH_3)_4]$, аналог борохидриду литијума (XI § 1 доп. 35).

Различито од бора (као и од Ga и In) а л у м и н и ј у м даје најпростије угљоводоничне деривате које одговарају димерним формулама Al_2R_6 . На пример, ту спада $Al_2(CH_3)_6$ (т.т. 15° , т.к. 125°), чији молекули на 70° постоје само у димерном облику, а на 156° су дисосовани 35%. Енергија дисоцијације димера износи 20 ккал/мол, тј. она је само мало мања, него код халогенида алуминијума (XI § 2 доп. 28). Како је овај последњи максимално тровалентан, постојање сличних угљоводоничних једињења не може се протумачити на основу обичних валентних схема. Потпуно задовољавајуће објашњење њихове структуре засада није дато.

У великим периодима комбинације са угљоводоничним радикалима су много типичније за атоме са 18-електронском структуром претпериферног електронског слоја (11—17 низ аналогија), него за оне који имају његову незавршену структуру (3—10 низ). Од деривата елемената последњег типа је најзанимљивија чврста неиспарљива тетрамерна платина, чије је детаљно проучавање показало да је она тетрамерна, тј. одговара формули $(Pt(CH_3)_4)_4$.

У најраније позната елементо-органска једињења спадају деривати цинка и живе. Њихова постојаност је веома различита; док се $Zn(CH_3)_2$ (т.т. -29° , т.к. $+44^\circ$) пали на ваздуху сам од себе и бурно реагује са водом, докле $Hg(CH_3)_2$ (т.к. 93°) не реагује ни са ваздушним кисеоником, ни са водом. Интересантни дериват диметилцинка је комплекс састава $Li_2[Zn(CH_3)_4]$.

Диметилжива служи као полазни материјал за добијање угљоводоничних деривата многих других метала. Ови постају на основу одговарајућих реакција замене, на пример, по схеми: $Mg + Hg(CH_3)_2 = Mg(CH_3)_2 + Hg$. Сама диметилжива може се добити дејством натријумова амалгама на метилјодид: $Hg + 2CH_3J + 2Na = Hg(CH_3)_2 + 2NaJ$. То је безбојна тешка течност карактеристичног сладуњавог мириса. Њене паре су изванредно отровне.

Практично врло важно елементо-органско једињење јесте тетраетилолово $[Pb(C_2H_5)_4]$; то је безбојна течност која кључа на око 200° . Она се може добити дејством легуре Na—Pb на етилхлорид по схеми: $4C_2H_5Cl + 4NaPb = 4NaCl + Pb(C_2H_5)_4 + 3Pb$. Ово једињење се много употребљава као додаток бензину ради повећања његовог октавског броја (X § 3 доп. 19). При загревању до 400° $Pb(C_2H_5)_4$ разлаже се са издвајањем олова. Његове су паре врло отровне.

Поред једињења, у којима су све валентности засићене угљоводоничним радикалима, за читав низ елемената (Hg, As, Sn и др.) такође су врло карактеристични производи делимичне замене угљоводоничним радикалима. Овде спадају, на пример, деривати магнезијума типа $RMgX$ који се често примењује у органској хемији и чији су раствори у етру карактерисани равнотежом према схеми: $2RMgX \rightleftharpoons MgR_2 + MgX_2$. Као добар пример може такође да послужи хлорид метилживе (CH_3HgCl) ; то су безбојни, врло лако испарљиви кристали (т.т. 170°). Карактер соли имају и други деривати катјона CH_3Hg^+ , при чему су они у погледу растворљивости у води (као и дисоцијација у растворима) врло слични одговарајућим солима двовалентне живе. На сличан начин су деривати катјона $[(CH_3)_2Tl]^+$ у многим особинама врло слични одговарајућим једињењима Tl^+ . Тако су и $(CH_3)_2Tl(OH)$ и $Tl(OH)$ јаке базе, растворљивости њихових соли брзо се смањује у низу $F^- - J^-$ итд. Јака база је и дериват шестовалентног хрома — $(C_6H_5)_2CrOH$, који је аналоган $(CH_3)_2TlOH$.

Појачавање металног карактера поливалентног елемента када му се присаједињују угљоводонични радикали, понекад се јасно види и непосредно. Тако, ф р и е т и л а н т и м о н (т.т. -98° , т.к. 161°) при дејству концентроване HCl истискује из ње водоник по схеми: $(C_2H_5)_3Sb + 2HCl = H_2 + (C_2H_5)_3SbCl_2$. Спајање три етилгрупе са антимоном води, према томе, таквом слабењу везе два заостала спољња електрона да тровалентни антимион почиње да реагује као типичан металан атом.

Међу елементоорганским једињењима постоји читав низ обојених. Такви су, на пример, многи деривати двовалентног калаја и олова. Разлагање неких од ових једињења при загревању иде по схемама: $3PbR_2 = Pb + Pb_2R_6$ и $2Pb_2R_6 = Pb + 3PbR_4$. Једињења Pb_2R_6 , која одговарају интермедијарном стадијуму распадања, не само да могу бити издвојена у слободном стању, већ су то и доста постојане материје. Њихова димерност је доказана помоћу магнетских испитивања и потврђена директним структурним одређивањем за $Pb_2(CH_3)_6$; показало се да овај молекул има структуру сличну етану $[d(PbPb) = 2,88 \text{ \AA}$ и $d(PbC) = 2,25 \text{ \AA}]$. Једињења овог типа јесу једини претставници посебних једињења калаја и олова код којих постоје везе Sn—Sn и Pb—Pb.

Већ из наведених примера види се колико је занимљива хемија елементоорганских једињења.

§ 3. Халогениди. Пошто у реакцијама са халогенидима велика већина елемената функционише као метал, то се теориски максимално могућа вредност за x у формули EX_x подудара по правилу са бројем одговарајуће групе E у периодном систему, Али се уствари она не достиже ни издалека увек. Ако је уз то максимална валентност датог елемента према разним халогенима различита, то прелаз у низу $F—Cl—Br—J$ бива увек са њеним с н и ж а в а њ е м.¹

$PtCl_4$	$PtCl_3$	$PtCl_2$	Pt
$PtBr_4$	$PtBr_3$	Pt	
PtI_4	PtI_2	Pt	
300	400	500	600°

Сл. 429. Области постојаности халогенида платине

Термичка постојаност халогенида у низу $F—Cl—Br—J$ увек се смањује. При њиховој термичкој дисоцијацији постају одговарајући нижи халогениди, од којих је сваки (при датом притиску паре халогена) постојан само у границама одређених температура. На пример за халогениде платине (под притиском паре халогена од 1 *атм*) карактеристичне области постојаности схематски су показане на слици 429 и одговарају овим температурама (°C):

Анјон	Валентност Pt				
	4	3	2	1	0
Cl	< 370	370—435	435—581	581—583	< 583
Br	< 335	335—405	405—410	—	< 410
J	< 263	263—272	272—355	—	< 355

Из ових бројева може се извести важан принципијелан закључак: валентности елемената, које се практично опажају, имају само р е л а т и в н о значење, јер одговарају само обичним условима. Ако би, на пример, одређивање валентности било вршено на 400°, онда би се могло рећи да је платина у једињењима са хлором и бромом максимална тровалентна, а да с јодом уопште не гради једињење.

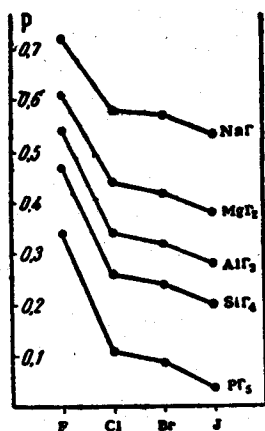
Снижавање температуре повољно утиче на појаву више валентности елемената, повишење — на појаву ниже валентности. Али се већ из бројева за халогениде платине види да није увек могуће добити при загревању једињења која би одговарала свим нижим валентностима. Тако, под притиском паре халогена од 1 *атм*, $PtBr$ и PtJ уопште не постоје, а неки други интермедијарни производи распадања ($PtCl$, $PtBr_2$, PtJ_3) су постојани само у врло уским границама температуре.³

Карактер х е м и с к е в е з е код халогенида EX_x битно зависи како од природе халогена тако и од природе елемента који је с њим реаговао. Најдиректнију оцену овог карактера пружа поларност везе (III § 4). На сл. 430 и 431 дати су неки одговарајући бројеви добивени путем теориског израчуивања.

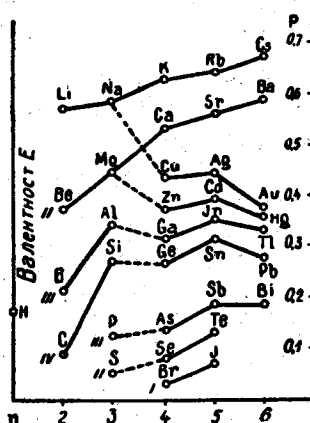
Као што показује слика 430, поларност везе $E—X$ код флуорида је увек знатно већа, а код јодида мања, него код одговарајућих хлорида и бромиди. Ова правилност је очувана и код елемената великих периода.

У групама I—IV периодног система практично посматрана максимална валентност елемената у халогенидима подудара се скоро увек са карактеристичном. Изузеци постоје само код Cu , Ag и Au (а такође и код неких лантанида и актинида). Напротив, у групама V—VIII теориски могућа валентност често се не достиже чак ни са флуоридима².

Зависност карактера валентне везе $E-X$ од природе елемента који образују дати халогенид, одређује се пре свега његовим положајем у периодном систему. Из слике 431, на примеру везе $E-Cl$ види се, да при прелазу E у малој периоди слева удесно (вертикални пресек цртежа) настаје брзо смањење поларности везе. Иста правилност је очувана на почетцима и крајевима великих периода. Код последњих елементи левих подгрупа (низови 1—7) увек су окарактерисани већом поларношћу везе $E-X$, него одговарајући елементи десних подгрупа (низови 11—17), при чему се разлика јавља утолико оштрије, уколико је мања валентност E . Са повећањем главног квантног броја (n), тј. при прелазу у подгрупи одозго надоле, у нивозима 1—7 настаје правилно повећање поларности везе $E-X$, док код нивоа 11—17 обично се примећује максимум за елементе 5 периоде. Уопште може се



Сл. 430. Зависност поларности везе $E-H$ од природе халогена



Сл. 431. Зависност поларности везе $E-Cl$ од природе елемента

рећи, да халогениди са највећом поларношћу везе одговарају елементима левог и доњег дела, а са најмањом поларношћу елементима десног и горњег дела развијеног облика периодног система (стр. 173).

Горе изложено односи се на оделите молекуле, што за све материје одговара гасовитом агрегатом стању. При прелазу из гасовитог у течно и затим у чврсто стање, неорганска једињења могу образовати структуре два основна типа — молекулску и јонску. У првом случају структура молекула битно се не мења и горе наведене правилности у односу на поларности веза остају на снази. Напротив, у другом случају индивидуалност појединих молекула потпуно се губи и материја показује особине типичног јонског агрегата (са карактеристичним свестраним дејством на сваки јон свих његових најближих суседа). Очигледно је, да се појам поларности везе у оном смислу како је горе расмотрен, у датом случају не може применити.

Избор једног или другог типа агрегата структуре (молекулске или јонске) при прелазу материје из гасовитог у течно и чврсто стање зависи, изгледа, од целог низа фактора — величина x у формули EX_x , запреминских односа, поларности везе $E-X$ у полазним молекулима итд. Засада не постоји опште формулисање услова таквог избора. Мања или већа указивања на то какав

је баш тип структуре у сваком конкретном случају, дају физичке особине разматране материје, на пример, његова топљивост и испарљивост; за јонске структуре карактеристичне су високе температуре топљења и кључања, за молекулске — ниске (III § 7).

Са датим халогеном ток промене у топљивости и испарљивости његових перивата по периодном систему у главном цртама подудара се с оним што је већ речено за поларност везе. Тешко топљиви и тешко испарљиви халогениди припадају углавном елементима левог и доњег дела система, а лако топљиви и лако испарљиви — десном и горњем. Међутим, често се опажају скокови у топљивости и испарљивости, који не могу бити условљени разликом поларности веза. То се види, на пример, из датог упоређења тачака топљења и кључања флуорида елемената 3 периоде:

Температура топљења (°C).....	NaF	MgF ₂	AlF ₃	SiF ₄	PF ₃	SF ₆
Температура кључања (°C).....	995	1250	1040	-77	-94	-51
	1702	2260	1260	-90	-85	-68

Иако се поларност везе при прелазу од AlF₃ ка SiF₄ мења само незнатно (сл. 430), прво једињење образује јонску структуру, а друго — молекулску.⁴

Различито понашање обе материје условљено је углавном различитим степеном заштићавања (заокружавања) централног атома од стране халогена. У сваком датом молекулу алуминијум је толико непотпуно засићен трима „сопственим“ флуорима, да може лако ступити у реакцију са „туђим“. Напротив, заштићавање мањег по запремини силицијума, са четри „сопствена“ флуора је довољно, да спречи слично дејство између истородних молекула SiF₄ истог типа. На тај начин створени су управо предуслови да прво једињење образује структуру јонског типа, а друго — молекулског.

Зависност топљивости и испарљивости халогенида од природе самог халогена различита је. Ако су присутне јонске структуре температуре топљења и кључања у низу F—Cl—Br—J обично се снижавају, напротив, у присуству молекулских структура — повећавају. Као типични примери могу да послуже ова упоређења тачака топљења и кључања (°C) халогенида натиријума и силицијума:

X	F	Cl	Br	J	F	Cl	Br	J
NaX	995	800	670	661	1702	1454	1393	1300
SiX ₄	-77	-68	+5	121	-90	+57	153	290

Узрок нове правилности лежи у повећању јонских радијуса (XIII § 3) у низу P—Cl—Br—J. Главни узрок друге је повећање деформљивости халогена у том истом низу, захваљујући чему расту и силе привлачења између појединих молекула, проузроковане њиховим дисперсионим узајамним дејством (III § 6).

Карактер промене боје халогенида по периодном систему већ је раније био проучен (XIII § 3).

По свом понашању према води сви растворљиви халогениди могу се грубо поделити у четири групе, али међу њима не постоји нека оштра граница.

Првој групи припадају једињења елемената 1, 2 (изузев Be) и делимично 3 низа аналогije (La и његови најближи суседи), а такође Ag⁺ и Tl⁺. Сви они подлежу у раствору електролитичкој дисоцијацији, која практично није праћена хидролизом.

Друга група обухвата скоро све остале елементе и окарактерисана је мање или више јаком хидролизом халогенида EX_x . Ова је утолико потпунија уколико је валентност E већа и његов радијус мањи. Под једнаким овим условима у десним низовима (13—17) хидролиза је изражена јаче него у левим (3—7).

У трећу групу долази мали број појединих халогенида (HgCl_2 , CdJ_2 , PtCl_4 , AuCl_3 итд.), који се скоро нимало не подвргавају хидролизи услед своје релативно слабе дисоцијације. Али за неке од њих (PtCl_4 , AuCl_3 итд.) карактеристично је ипак везивање молекула воде, при чему постају комплексне аквокиселине (XIII § 2), например, по схеми:



Најзад, четвртој групи припадају неки халогениди најнеметалнијих елемената (CCl_4 , NCl_3 , SF_6 , OF_2 и др.). То су се материје, мало растворне у води, које практично не подлежу електролитичкој дисоцијацији. Због тога њихова хидролиза под обичним условима иде више или мање споро каткад толико споро да се практично не може сматрати да уопште постоји. Али она ипак на крају крајева буде потпуна.

Спорост хемиске реакције између воде и таквих једињења као што су CCl_4 , SF_6 и сл. проузрокована је не само слабо поларним карактером везе већ и практично потпуним заокружавањем централног атома од стране халогена. Због тога се, например, хидролиза CCl_4 врши несравњено спорије него хидролиза COCl_2 , ма да поларност везе $\text{C}-\text{Cl}$ у оба случаја мора бити приближно једнака. Исто тако, јако успоравање хидролизе у низу COF_2 — COCl_2 — COBr_2 стоји несумњиво у вези са повећањем запремине халогена у том истом низу, услед чега је централни атом угљеника све више и више изолован од спољњих утицаја. Овакво заштићавање (заокружавање) централног атома, које га спречава да дође у непосредан додир са страним честицама, испољава се, према томе, не само на тачкама топлена и кључања, већ и у повећању хемиске постојаности једињења.⁵

Очигледно је, да степен заштите централног атома мора играти најважнију улогу и при грађењу комплекса. Стварање комплекса карактеристично је за халогениде врло многих елемената, при чему типови створених комплекса могу бити врло различити, као што се види из овде датог прегледа ацидокомплекса (види на страни 664).

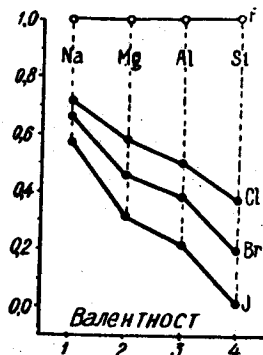
Склоност халогенида EX_x ка реакцијама адиције и постојаност одговарајућих ацидокомплекса, по правилу, се смањује у низу $\text{F}-\text{Cl}-\text{Br}-\text{J}$. На пример, соли $\text{H}[\text{SbF}_6]$ и $\text{H}[\text{SbCl}_6]$ су врло многобројне и под обичним условима потпуно постојане, док деривати $\text{H}[\text{SbBr}_6]$ лако отпуштају бром, а соли $\text{H}[\text{SbJ}_6]$ нису уопште познате. Изузетака од овог општег правила има само код катјона знатне сопствене деформљивости, при чему се односи у том случају мењају у супротном правцу. На пример, HgF_2 не даје уопште ацидокомплексе, док су са осталим халогенидима Hg^{2+} они добро познати и под обичним условима потпуно постојани.

Изнети преглед показује да од елемената малих периода халогенске (скоро искључиво флуорове) ацидокомплексе граде само H , Li , Be , Mg , B , Al , Si и P . У великим периодама алкални и алкалоземни метали (1 и 2 низ) уопште не показују тенденцију да граде комплексе, док чланови следећућих 3—5 низа већином граде опет скоро искључиво комплексне флуориде. Елементи 6—17 низа већ су више или мање типични градитељи комплекса не само у односу на флуор већ и у односу на друге халогене.⁶

Валентност Е	Координациони број Е (аналитички)	Општа формула	Познати (често само као поједини претставници) са
I	2	$M[EX_2]$	H, Li, Cu, Ag, Au
	3	$M_2[EX_3]$	Li, Cu, Ag, Tl
	4	$M_3[EX_4]$	Cu, Ag
II	3	$M[EX_3]$	Be, Mg, Zn, Cd, Hg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ge, Sn, Pb, Pd, Pt
	4	$M_2[EX_4]$	Be, Mg, Zn, Cd, Hg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Sn, Pb, Pd, Pt
III	5	$M_3[EX_5]$	Zn, Cd, Hg, Co, Cu, Pb
	6	$M_4[EX_6]$	Cd, Sn, Pb
	4	$M[EX_4]$	B, Al, Sc, Y, La, Ce, Tl, Mo, Br, J, Fe, Pt, Au, As, Sb, Bi, Ga, Re, Ru, Mn, V, Rh, Pu
	5	$M_2[EX_5]$	Al, Sc, Tl, V, Mo, Mn, Fe, As, Sb, Bi, Ti, Ru, Rh, Os, Au, In, B, Cr, Al, Sc, Y, La, In, Tl, Cr, Mo, Fe, Ir, As, Sb, Ti, Bi, Ga, V, Rh, Cu, Au, Os
IV	6	$M_3[EX_6]$	In, Sb, Bi, Ru
	7	$M_4[EX_7]$	Tl
	8	$M_5[EX_8]$	Th, Te, Zr, U, Pt, Pu, Sn
	5	$M[EX_5]$	Si, Ti, Zr, Th, Ge, Sn, Pb, Mn, Re, Ru, Os, Ir, Pd, Pt, Sb, Se, Te, Ce, Hf, U, Pu, Cr, Ni
	6	$M_2[EX_6]$	Si, Zr, Hf, Ti, Pb, Th, U, Co
V	7	$M_3[EX_7]$	Zr, Sn, Pb, Ti
	8	$M_4[EX_8]$	Zr, Th
	9	$M_5[EX_9]$	P, V, Nb, Ta, As, Sb, J
	6	$M[EX_6]$	Nb, Ta, As, Sb, Pa
	7	$M_2[EX_7]$	Ta
8	$M_3[EX_8]$		

Допуне

1) У низу F—Cl—Br—J једновремено се смањује средство халогена према електро-ну (VII § 4), расте радијус јона X^- и повећава се његова деформљивост. Сва три фактора утичу на могућност појаве максималне валентност Е у једном истом смеру. Уколико је мања хемиска активност неметала уколико мањи број валентних електрона могу отргнути његови атоми од атома Е. Са повећањем радијуса X^- могу се појавити препреке у одржању величине x у формули EX_x , у вези са запреминским односима (XIV § 3). Најзад повећање деформљивости јона X^- проузрокује појачање тенденције за снижавањем координационог броја (XII § 3), што је код полнвалентних елемената неизбежно везано с једновременим смањењем валентности. Заједничко дејство сва три фактора и условљава постојање у главном тексту поменуте правилности.



Сл. 432. Односи топлота стварања халогенида Na—Si

2) Топлоте стварања халогенида EX_x у низу F—J брзо се смањују. То се уколико јаче испољава уколико је виша валентност Е и мањи његов радијус. Ако се једновремено повећа валентност и смањи радијус Е (што је карактеристично за низ слично конструисаних јона), поменута правилност постаје нарочито изразита. За низ $Na^+—Si^{4+}$ то јасно показује слика 432, на којој су дати односи топлота стварања (њихове вредности за одговарајуће флуориде узете су за јединицу). Топлоте стварања халогенида катјона са 18-електронским или недовршеним спољним омотачем увек су знатно ниже, него катјонска типа инертног гаса са истим

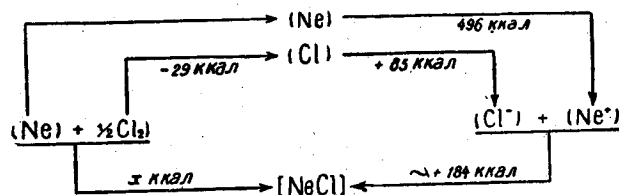
набојем и приближно истим радијусом, при чему при прелазу по низу F—J међусобне разлике постају све оштрије. Упоређења која приказују све горе наведене правилности дате су у збирној табlici (ккал/гр-екв.).

E \ X	F	Cl	Br	J
Li ⁺ (0,78 Å)	146	98	84	65
Mg ²⁺ (0,78 Å)	132	77	62	43
LiX/MgX ₂	1,1	1,3	1,4	1,5
Cs ⁺ (1,65 Å)	132	106	98	84
Li ⁺ (0,78 Å)	146	98	84	65
CsX/LiX	0,9	1,1	1,2	1,3
Rb ⁺ (1,49 Å)	133	105	96	81
Tl ⁺ (1,49 Å)	77	49	42	31
RbX/TlX	1,7	2,1	2,3	2,6
Ca ²⁺ (1,06 Å)	145	95	81	64
Cd ²⁺ (1,03 Å)	86	47	38	24
CaX ₂ /CdX ₂	1,7	2,0	2,1	2,7
Sr ²⁺ (1,27 Å)	145	99	85	68
Pb ²⁺ (1,32 Å)	80	43	33	21
SrX ₂ /PbX ₂	1,8	2,3	2,6	3,2
Mg ²⁺ (0,78 Å)	132	77	62	43
Ni ²⁺ (0,78 Å)	79	38	27	11
MgX ₂ /NiX ₂	1,7	2,0	2,3	3,9

3) На основу Хесовог закона могу бити приближно израчунате топлоте стварања низа халогенида који би одговарали неуобичајеним валентностима елемената. Као пример дајемо израчунавање за хлорид неона.

Процес стварања овог једињења из елемената може се разложити на ове поједине фазе:

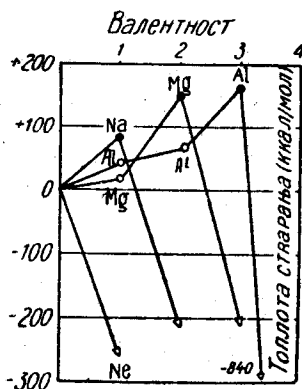
- 1) Дисоцијација молекула гасовитог хлора на посебне атоме.
- 2) Јонизација гасовитих атома неона.
- 3) Сједињавање електрона са гасовитим атомима хлора.
- 4) Кондензовање гасовитих јона Ne⁺ и Cl⁻ у кристале NeCl. Алгебарски збир енергија које одговарају свим овим процесима мора бити једнак траженој топлоти стварања NeCl. Величина енергија за 1—3 фазу познате су. Напротив, за фазу 4 могућа је само приближна процена: пошто запремина Ne⁺ мора бити блиска запремини Na⁺, то се може претпоставити да је енергија кристалне решетке NeCl приближно исто онолико као и у случају NaCl. Тако, долазимо до ове схеме за израчунавање:



Сабирањем појединих енергија добија се за тражену топлоту стварања NeCl из елемената (x ккал) приближно вредност $184 + 85 - 496 - 29 = -256$ ккал. Отуд је разумљиво зашто NeCl уствари и не постоји.

На сличан начин израчунате приближне вредности за топлоте стварања разних хлорида Na—Al, упоређене су на слици 433 са познатим вредностима за NaCl, MgCl₂ и

$AlCl_3$ (горње тачке). Из слике се види да се једињења која одговарају прекомер-
ни м валентностима као што су $NaCl_2$, $MgCl_3$ итд., а постају оксидацијом једног од елек-
трона неонског омотача, могу добити само уз утрошак великих количина енергија. Пошто
је аргонски, криптонски, итд. омотач мање чврст, то топлоте стварања, на пример, хлорида
аргона и криптона морају бити већ знатно веће: $ArCl \sim -126$ ккал и $KrCl \sim -95$ ккал.



Сл. 433 Топлота стварања хлорида Na — Al

електронског омотача. На пример, YCl_3 (1,06 Å, 8 електрона) топи се на 624°, а $TiCl_3$ (1,05 Å, 18 електрона) — на 25°.

5) Утицај заштићавања се јасно примећује и код простих реакција измене између једињења која се не распадају на јоне. Као што оглед показује — хлориди, бромиди и јодиди P, As, Sb (тип EX_3) и Ti, Ge, Sn (тип EX_4) при мешању једног са другим ма у каквој комбинацији лако измењају халогене, при чему се успоставља одређена равнотежа између полазних материја, производа потпуне измене и различитих мешовитих халогенида. Напротив, аналогни халогениди угљеника и силицијума практично не учествују у таквим реакцијама измене. Томе, је, очигледно, узрок потпуна заштићеност C и Si у њиховим халогенидима EX_4 , захваљујући чему поједини халогени друге реагујуће материје не могу привремено да се вежу за централни атом, што је неопходно за остварење измене. Занимљиво је да у односу на воду силицијум у халогенидима SiX_4 није још довољно заштићен, што показује хидролиза која се лако извршује.

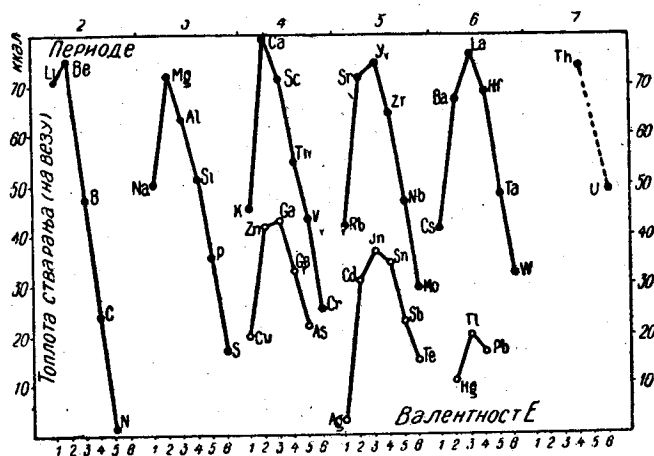
6) Као што је било раније показано (XIII § 3 доп. 5), велику сличност са јонима халогена показује у многим погледу јон CN^- . Овде износимо преглед његових карактеристичних типова ацидокомплекса.

Валентност E	Координациони број E (аналитички)	Општа формула	Познати код
0	4	$M_4[E(CN)_4]$	Ni, Pd
I	2	$M[E(CN)_2]$	Cu, Ag, Au
	3	$M_2[E(CN)_3]$	Cs, Ag, Mn, Ni
	4	$M_3[E(CN)_4]$	Cu, Ag
	5	$M_4[E(CN)_5]$	Mn
	6	$M_5[E(CN)_6]$	Mn
II	3	$M[E(CN)_3]$	Zn, Cd, Hg
	4	$M_2[E(CN)_4]$	Zn, Cd, Hg, Cu, Ni, Pd, Pt
	6	$M_4[E(CN)_6]$	Cd, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ru, Os
III	4	$M[E(CN)_4]$	Tl, Au, Co
	6	$M_3[E(CN)_6]$	V, Cr, Mn, Fe, Co, Rh, Ir
	7	$M_4[E(CN)_7]$	Mo
IV	6	$M_2[E(CN)_6]$	V
	8	$M_4[E(CN)_8]$	Mo, W
V	8	$M_3[E(CN)_8]$	Mo, W

Од набројаних једињења нарочито су интересантни деривати формално нултовалентног никла и палладијума.

§ 4. Оксиди и њихови хидрати. Максимална валентност елемената према кисеонику одговара, по правилу, броју оне групе периодног система у којој се он налази. Изузеци од овог правила релативно су малобројни: ту долазе Cu, Ag, Au, H, F, Br, неки лантаниди (Ce, Pr, Tb), већина актинида и елемената VIII групе. Ca, Se и J виши оксиди нису добијени у слободном стању, али су познати њихови деривати.

Особине оксида који одговара карактеристичној валентности (а нарочито његова хидрата), у већини случајева, најважнији је момент за одређивање хемиског карактера дотичног елемента. Према томе, такви оксиди могу се назвати карактеристичним. Пошто су они најзанимљивији са гледишта опште систематике, о њима ће овде претежно и бити говора.



Сл. 434 Топлота стварања карактеристичних оксида

Топлоте стварања (срачунате на везу) карактеристичних оксида упоређене су на слици 434. Из слике се види, да елементима 1—6 низа аналогија одговарају много веће вредности топлотних ефеката, него елементима 11—16 низа. Ова чињеница, тесно везана с разликом у структури спољних електронских омотача одговарајућих јона, може се уопштити у облику овог правила: топлоте стварања аналогних хемиских једињења катјона с 18-електронским или недовршеним спољњим омотачем знатно су ниже него катјона типа инертног гаса са истим набојем и приближно истог радијуса. Као пример који илуструје ову правилност може да послужи ово упоређење топлота стварања неких оксида (*kкал* на грам-еквивалент).^{1,2}

Катјон	Na ⁺	Cu ⁺	Ca ²⁺	Cd ²⁺	Zr ⁴⁺	Pb ⁴⁺	Rb ⁺	Tl ⁺	Sr ²⁺	Pb ²⁺	Mg ²⁺	Ni ²⁺
Радијус Å	0,98	0,96	1,06	1,03	0,87	0,84	1,49	1,49	1,27	1,32	0,78	0,87
Структура спољњег омотача	8	18	8	18	8	18	8	18+2	8	18+2	8	16
Топлота стварања (<i>kкал</i>)	51,5	21,3	75,9	32,6	64,5	16,3	41,5	21,2	70,4	26,2	73,1	29,2

У огромној већини карактеристични оксиди су више или мање тешко топлјиве материје. Изузетка има релативно мало. Ту долазе углавном под обичним условима гасовит CO₂, течни Cl₂O₇ и Mn₂O₇, чврст, али врло

лако топљиви RuO_4 (25°) и OsO_4 (41°), а такође N_2O_5 (25°) и SO_3 (45°). Ксји лако сублимишу. Најтеже топљиви оксиди су Be , Mg , Ca , Zr , Hf и Th , чиј тачке топљења леже између 2500 и 3000° . Занимљив је нагли скок топљивости и испарљивости између CO_2 и SiO_2 : прво једињење сублимише на -78° , а друго се топи на 1713° и кључа на 2590° .

Сви карактеристични оксиди елемената малих периода су безбојни. Напротив, многи из великих периода су обојени. Ово је карактеристично за све чланове I и II низова (изузев K), а такође за V, Cr, Mn (4 периода), Ru, Cd, In, Sb, Te (5 периода), W, Re, Os, Hg, Tl, Pb, Bi (6 периода), многе лантаниде и актиниде. Међу нижим оксидима елемената има још знатно више обојених.

Однос карактеристичних оксида према води види се из овог упоредног прегледа:

Понашање према води	Карактеристично за
A. Растварање без приметног хемиског дејства	Ru, Os
B. Хемиско дејство са стварањем растворљивих хидроксида	алкалне и алкалоземне метале, B, C, N, P, As, S, Cr, Cl, Mn, Re
V. Хемиско дејство са стварањем скоро нерастворљивих хидроксида	Be, Mg, Sc, Y, La, Sb и лантаниде
Г. Практично отсуство хемиског дејства и растварања	већину осталих елемената

Хидроксида који одговарају оксидима последњег типа, могу се добити само посредним путем. У води су скоро сви они (изузев телурне киселине) практично нерастворљиви. Хидроксида Cu^+ , Ag^+ , Au^+ и Hg^{2+} лако отпуштају воду већ под обичним условима, Напротив, виша кисеонична једињења Se и J позната су само у виду одговарајућих слободних киселина и њихових соли.³

Пошто су особине хидроксида биле довољно исцрпно проучене раније (XIII § 3), овде дајемо само кратак упоредан преглед њихових типова у вези са оним елементима за које су дати типови најкарактеристичнији. У преглед су унети и деривати најважнијих нижих оксида.

Валентност E	Карактеристичан тип хидроксида	Хемиски карактер хидроксида		
		базни	амфотеран	кисео
I	ЕОН	Cs, Rb, K, Na, Li Tl, (Cu), (Ag), (Au)	J	Cl
II	Е(ОН) ₂	Ra, Ba, Sr, Ca, Mg Cs, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd (Hg)	Zn, Be, Pb, Sn	—
III	Е(ОН) ₃	La и лантаниди, Y, Sc, Ir, Rh, Fe, Bi, Tl	In, Al, Ga, Cr, Sb, Au	B, As, P, N
IV	Е(ОН) ₄		Th, Hf, Zr, U, Ce	Tl, Pb, Sn, Pt, Te
V	H ₃ EO ₃	—	Ta, Nb	V, Sb, As, P, N, J, Br, Cl
VI	H ₂ EO ₄	—	U	W, Mo, Cr, Te, Se, S, Mn, Re, Os, Ru
VII	HEO ₄	—		Mn, Re, Cl, J

Идући одоздо нагоре (или обратно) по свакој подгрупи периодног система, особине карактеристичних оксида и њихових хидроксида мењају се уопште сасвим правилно. Притом се већ из приложеног упоредног прегледа топлота стварања (за сваку везу), види да се као аналогни елементи малих периода у датом случају показују баш чланови 1—7 низа, док одговарајући претставници 11—17 низа отступају од општег тока промене дотичних величина.

E_2O	EO	E_2O_3	EO_2	E_2O_5	EO_3	E_2O_7
Li 71	Be 73	B 56	C 24	N 1		
Na 51	Mg 73	Al 66	Si 51	P 36	S 18	Cl ?
K Cu 43 21.	Ca Zn 76 43	Sc Ga 68 43	Tl Ge 55 32	V As 44 22	Cr Se 23 —	Mn Br ? —

На то указују и хемиске особине хидроксида. Доиста, идући одозго наниже по сваком низу аналогија опажа се правилно слабљење киселог и појачавање базног карактера вишег хидроксида. Напротив, $SiOH$ је слабија база него $NaOH$ (и $LiOH$), магнезијумхидроксид има само базни карактер, док је $Zn(OH)_2$ амфотеран (и по особинама приближује се $Be(OH)_2$) а киселе особине $Ga(OH)_3$ изражене су јаче него код $Al(OH)_3$. За хидрате H_2EO_3 елемената IV групе имамо ове вредности константа дисоцијације:

E	C	Si	Ge
K_1	$4 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-10}$	$8 \cdot 10^{-10}$
K_2	$5 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-13}$

По вредности K_1 германијум „прескаче“ силицијум. У V групи фосфорна и арсенова киселина су приближно једнаке по јачини, као што се види из упоређења константа дисоцијације:

Киселина	K_1	K_2	K_3
H_3PO_4	$7 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-13}$
H_3AsO_4	$6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-13}$

Ово исто вреди и у VI групи за сумпорну ($K_2 = 2 \cdot 10^{-2}$) и селену ($K_2 = 1 \cdot 10^{-2}$), док је хромна ($K_2 = 3 \cdot 10^{-7}$) много слабија од њих. У VII групи киселина типа перхлорне и перманганове за бром уопште није позната. Сви ови резултати огледа стоје у потпуној сагласности са основним принципима теорије о електронским аналогијама (VI § 4).

Допуне

1) Из слике 434 види се карактеристична особеност тока промене топлоте стварања оксида по периодном систему: у 2, 3 и 4 периоди максимум одговара двовалентном елементу, а у 5 и 6 периоди — тровалентном. Ова особеност стоји, изгледа, у вези са запреминским односима. На велики значај ових указује и управо супротан ток промене топлоте стварања оксида E_2O (Li_2O итд.) и EO_2 (CO_2 итд.), уколико се повећава радиус E (сл. 434). Доиста, ако схватимо и једне и друге оксиде као деривате који одговарају типу AB_2 (тј. OE_2 и EO_2), онда се види да се у оба случаја топлоте стварања мењају под једнако, растући са повећањем односа R_A/R_B :

A	O ²⁻				C ⁴⁺	Si ⁴⁺	Ti ⁴⁺	Zr ⁴⁺
B	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	O ²⁻			
R_A/R_B	1,69	1,34	0,99	0,89	0,11	0,30	0,49	0,66
Топлота стварања (ккал) на везу	71	51	43	41	24	51	55	65

2) Занимљив материјал за процену улоге запреминских односа даје упоређивање топлоте стварања једињења разних елемената са неметалима који су им блиски по својој активности, као што су хлор и кисеоник. Пошто је први једновалентан, а други двовалентан, релативан број атома неметала код хлорида је увек двапут већи него код одговарајућих оксида. Како се ова чињеница испољава на топлотама стварања, види се из овде изнетог упоређења њиховог односа код хлорида и одговарајућих оксида (*хлорид/оксид*): при прелазу у сваком низу аналогија одоздо нагоре, тј. са смањивањем радијуса Е налази се на све веће померање топлоте стварања у корист оксида окарактерисаних мањим координационим бројевима. То исто, само у још општијој мери, оважа се када се пође слева надесно у низу једнако конструисаних Е, код којих се истовремено са смањивањем радијуса валентност повећава. Према свему овоме, запремински односи овде се уопште испољавају на тај начин што са повећањем набоја и смањењем радијуса позитивног јона настаје померање већих вредности топлота стварања од хлорида ка оксидима.

Смањивање радијуса Е	Смањивање радијуса Е				П
	Повишавање валентности Е				
	Li 1,37	Be 0,76	B 0,60	C 0,27	
	Na 1,91	Mg 1,05	Al 0,84	Si 0,74	0,59
	K 2,42	Ca 1,26	Sc 0,98	Ti 0,83	
	Rb 2,54	Sr 1,41	Y 1,09	Zr 1,04	
	Cs 2,59	Ba 1,54	La 1,11		

3) Максимални координациони број позитивних јона према кисеонику није по правилу већи од четири. Према томе, обичан граничан тип хидроксида поливалентних елемената, је H_xEO_4 ($x = 1-3$). Само се у врло мало случајева координациони број повећава до шест. Ту долазе углавном једињења као што су $H_6[TeO_6]$ и $H_6[Mo_6]$. Могућност њихова битисања стоји вероватно у вези са релативно великом деформљивошћу одговарајућих градивитеља комплекса (окарактерисаних 18-електронским спољним омотачем) при доста великој њиховој запремини. Захваљујући координацији оба фактора тетраедарска конфигурација EO_4 постаје непостојана и прелази у пирамидалну. То изазива нарушавање заокружености градивитеља комплекса и омогућава даље присаједињавање јона O^{2-} , при чему постаје најзад октаедарска конфигурација којој одговара координациони број шест. Пошто је набој јона OH^- мањи него јона O^{2-} , координациони број шест среће се већ чешће код хидроксида. Још знатно чешће се среће у вези са неутралним молекулима H_2O (код хидратисаних јона).

§ 5. Соли кисеоничних киселина. Међусобним упоређивањем разних соли са сложеним анјонима може се нарочито лепо пратити огроман значај структурног типа хемиских једињења. Ако је овај једнак, онда њиме окарактерисане и зоструктурне материје једне исте класе по многим својим особинама стоје врло близу једна другој, без обзира на то што у њихов састав улазе сасвим различити елементи. На пример, за киселине типа HXY_4 карактеристична је мала растворљивост цезијумових соли. Као што показује доње упоређење, измена хемиске природе X и Y релативно слабо се одражава на одговарајућим величинама (у молима на литар H_2O под обичним условима):

CsClO ₄	CsMnO ₄	CsReO ₄	CsJO ₄	CsBF ₄	CsAuCl ₄
0,07	0,01	0,02	0,07	0,05	0,02

Тако исто мала растворљивост соли Ba^{2+} карактеристична је за киселине типа H_2EO_4 са најразноврснијим E (S, Cr, Mo, W, Se, Te, Mn, Re, Fe, Ru, Os). У оба случаја за поменути особину није одлучујући толико хемиски карактер елемената који улазе у састав анјона колико структурни тип овог последњег.

Овај јако изражен утицај структурног типа допушта да се извесне особине деривата каквог сложеног анјона схвате као до извесне мере типичне. Знајући их, ми можемо у већини случајева добити приближну претставу и о одговарајућим особинама аналогних соли других слично саграђених анјона. Ово се, на пример, односи на соли H_2SO_4 , H_2CO_3 и HNO_3 и на њима одговарајуће изоструктурне киселине, које ћемо сада проучити нешто исцрпније.

Нормални (неутрални) *сулфати* већином се лако растварају у води, али се не растварају у алкохолу и другим органским растварачима. Мала растворљивост у води карактеристична је углавном за деривате најволуминознијих двовалентних катјона — Sr^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} и Ra^{2+} . Тешко су растворљиви и сулфати Ca^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Th^{4+} , La^{3+} и неких лантанида. Карактеристично је за многе сулфате с мањивање њихове растворљивости при загревању.

Без воде кристалишу само сулфати K, Rb, Cs, Ag, Hg, Tl, Sr, Ba, Ra, Pb, Sb, Bi, а соли осталих метала издвајају се обично као кристалохидрати једног другог састава. Притом су за низ двовалентних катјона (Mg, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn) карактеристични изоморфни кристалохидрати типа $ESO_4 \cdot 7H_2O$ (такозване галице). Напротив, $CuSO_4$ везује само 5 молекула кристалне воде, $CaSO_4$ — само два молекула итд. Скоро сви сулфати, који се обично издвајају у виду кристалохидрата, могу се добити и у безводном стању.

Многи сулфати кристалишу изоморфно са одговарајућим селенатима, хроматима и манганатима. При загревању они се обично разлажу још пре него што достигну тачку топљења. Изузетак чине само соли алкалних метала, који се топе на око 1000° без разлагања.

Јон SO_4^{2-} није нарочито јако склон да ступи у унутрашњу сферу комплексних једињења. Због тога сулфатни ацидокомплексни, по правилу, нису постојани, и у разблаженим растворима скоро се потпуно распадају на поједине прсте јоне. Изузетака нема сразмерно много: на пример $K_3[Cr(SO_4)_3]$ чији свеже спремљени раствор не даје талог с јоном Ba^{2+} . Најважнији структурни типови ацидокомплекса изнети су овде у табlici:

Валентност E	Општа формула (према анализи)	Познати са
II	$M_2[E(SO_4)_2]$	Be, Mg, Ca, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd, Pd
III	$M[E(SO_4)_2]$	Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ga, Rh, In, Sb, La и лантаниди, Ir, Au, Bi, U
IV	$M_3[E(SO_4)_3]$	Sc, Cr, Y, La, Ir, Tl, Bi
	$M_2[E(SO_4)_3]$	Zr, Th, Sn, Pb
	$M_4[E(SO_4)_4]$	Zr, Ce, Th
	$M_6[E(SO_4)_6]$	Ce
	$M_8[E(SO_4)_8]$	Th

Од комплексних сулфата нарочито су занимљиве две велике групе — шенити и стипсе, чији сви чланови сваке од ових група кристалишу изоморфно један са другим. Шенитима одговара структурни тип $Me_3[E(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$, а стипсама — $M[E(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$.²⁻⁵

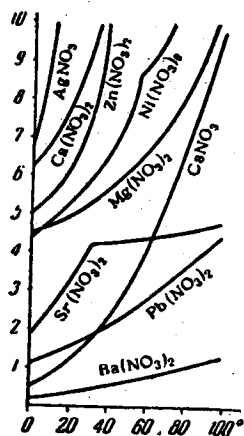
Од нормалних карбоната у води се растварају само соли алкалних метала, NH_4^+ и Tl^+ . Притом растворљивост карбоната Li^+ и Tl^+ већ је релативно мала (и код првог од њих смањује се при загревању). Најтеже се растварају карбонати Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и Pb^{2+} .

При реакцији двогубе измене неутралне соли H_2CO_3 таложје се само онда када је њихова растворљивост знатно мања него одговарајућих хидроксида. То бива углавном с јонима 2 и 3 низа аналогича (Ca^{2+} — Ba^{2+} , Sc^{3+} — La^{3+} и лантанида) а такође са Ag^+ , Pb^{2+} , Mn^{2+} и Cd^{2+} . Остали катјони са растворљивим карбонатима дају или базне карбонате (већина) или чак и слободне хидроксиде (на пример, Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}). Са низом катјона (многих тровалентних, Hg^{2+} , Cu^{2+} и др.) не могу се, изгледа, добити неутрални карбонати, јер су термички непостојани већ под обичним условима.

Стварање кристалохидрата мало је карактеристично за карбонате, и они су познати само као једињења релативно малог броја елемената (углавном Na, Sc, Y, La и лантанида). При загревању, безводни карбонати се, по правилу, разлажу још пре него што је достигнута тачка топљења. Изузеци су само алкални метали, који се топе на око 800° , и Tl_2CO_3 (т.т. 272°). Као што се из дате таблице види комплексни карбонати одређеног састава познати су само за релативно мали број елемената. Растворљивост свих ових комплекса је већа, него код нормалних карбоната градитеља комплекса.⁶⁷

Валентност E	Општа формула (по анализи)	Познати код
II	$\text{M}_2[\text{E}(\text{CO}_3)_2]$	Be, Mg, Ca, Co, Ni, Cu
III	$\text{M}[\text{E}(\text{CO}_3)_2]$	Sc, Y, La и лантанида
IV	$\text{M}_3[\text{E}(\text{CO}_3)_2]$	Th, Ce

Границе битисања нитрата су знатно шире него границе карбоната, али нешто уже него код сулфата. Са неким катјонима, који се нарочито лако оксидишу (на пример Cr^{2+}) или који граде соли, који се врло јако хидролизују (на пример Sb^{3+}), сулфати су још познати, док се нитрати већ не могу добити. Са друге стране, нитрати многих катјона, који уопште не дају нормалне карбонате (низа тровалентних, Cu^{2+} итд.), показују се као потпуно постојани.



Сл. 435. Растворљивост неких нитрата (мол/л H_2O)

Сви нитрати елементарних катјона лако се растварају у води, при чему повишавање температуре води обично врло јаком повећању растворљивости (сл. 435). При упаравању раствора само се релативно мали број нитрата (углавном Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl, Ba и Pb) издваја у безводном стању. Деривати већине двовалентних катјона кристалишу са 4—5, а тровалентних — са 9 молекула воде. На ваздуху се скоро сви ови кристалохидрати лако расплињују. Напротив, нитрати, који кристалишу без воде, нису хигроскопни (изузев NaNO_3).

При загревању безводних нитрата њихово термичко распадање настаје обично још пре него што се достигне тачка топљења. Изузетак има само мало. Ту долазе углавном деривати Ag^+ и Tl^+ (температуре топљења око 200°), алкалних метала (око 300 — 400°) и алкалоземних метала (око 600°).

Као што је већ раније указано (IX § 3), карактер термичког распадања нитрата јако зависи од хемиске природе катјона.

Ступање у унутрашњу сферу комплексних једињења мало је карактеристично за јоне NO_3^- . Због тога су нитрати ацидокомплексни познати само са релативно малим бројем елемената и у раствору се, по правилу, лако распадају на просте јоне. Најважнији типови налазе се у табlici. Из овог прегледа види се да су градитељи комплекса у датом случају углавном релативно волуминозни катјони.⁸⁻¹⁰

Валентност Е	Општа формула (по анализи)	Познати са
I	$\text{M}[\text{E}(\text{NO}_3)_2]$	H, Ag
	$\text{M}_2[\text{E}(\text{NO}_3)_3]$	H, Ag
II	$\text{M}_2[\text{E}(\text{NO}_3)_4]$	Sr, Ba, Pb, Hg
	$\text{M}[\text{E}(\text{NO}_3)_4]$	Au
III	$\text{M}_2[\text{E}(\text{NO}_3)_5]$	Tl, In, La и лантанида
	$\text{M}_3[\text{E}(\text{NO}_3)_6]$	Au, Ce
	$\text{M}[\text{E}(\text{NO}_3)_6]$	Th
VI	$\text{M}_2[\text{E}(\text{NO}_3)_6]$	Ce, Th, Pu

Као што показује сав материјал изложен у овој глави, периодни закон Д.И. Менделеева може да послужи као основа за систематику особина не само атома него и јона. Многе нејасности и празнине које се притом показују, условљене су вероватно непотпуношћу наших фактичних знања. С друге стране назире се и низ питања, на које ће се добити одговор вероватно тек при даљем развоју теориских претстава. На пример, остало, је непојмљиво зашто за Cr и Mn није карактеристично четворо-, односно петовалентно стање, зашто су веће валентности мање карактеристичне за Ag него за Cu и Au итд.

Допуне

1) Ако је код две изоструктурне материје у исто време и број свих електрона једнак, онда таква (такозвана изостерна) једињења често имају и врло сличне физичке особине. Као примери могу нам послужити N_2O и CO_2 (по 22 електрона), CO и N_2 (по 14 електрона), SiC и AlN (в. XII § 2 доп. 29) итд. За прва два пара износимо овде неке физичке константе.

Особине	N_2O	CO_2	CO	N_2
Температура топљења (°C)	-91	-57 (под	-205	-210
Температура кључања (°C)	-89	-78 прит.)	-192	-196
Критична температура (°C)	+37	+31	-139	-147
Критични притисак (атм)	72	73	35	34
Растворљивост у води на 0° (по запремини)	1,3	1,8	0,035	0,024

Такву сличност показује и читав низ других физичких константа ових изостерних једињења

2) У шенима као градитељи комплекса могу учествовати Mg, Cd и чланови 6—12 низа четврте периоде (Cr—Zn), тј. двовалентни катјони чији радијуси леже у релативно уском интервалу од 0,78 Å (Mg^{2+} , Ni^{2+}) до 1,03 Å (Cd^{2+}). Једновалентни катјони који улазе у састав шенита — K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ и NH_4^+ — такође имају приближно једнаке радијусе, од 1,33 Å код K^+ до 1,65 Å код Cs^+ . Пошто је моларна растворљивост шенита знатио мања него растворљивости појединих соли које улазе у његов састав, то се сви они могу лако добити простим мешањем доста јаких раствора ових последњих. Најмањом растворљивошћу одликује се деривати Ni^{2+} , с једне стране, и Tl^+ — са друге, а највећом — деривати Cd^{2+} , одн. Cs^+ . При повишавању температуре растворљивост свих шенита јако се

се повећава. У разблаженим растворима они се скоро дисосују потпуно на поједине просте јоне.

3) С т и п с е одговарају структурном типу $M[E(SO_4)_2] \cdot 12 H_2O$ и изводе се од тровалентних катјона чији радијус леже у границама од $0,57 \text{ \AA}$ (Al^{3+}) до $0,92 \text{ \AA}$ (In^{3+}). Елементи који граде стипсе прилично су правилно распоређени у периодном систему. Овамо долазе Al, Ga, In (III група), Ti, V, Cr, Mn, Fe (5—8 низ четврте периоде) и Co, Rh, Ir (9 низ аналогја). Од једновалентних катјона у састав стипса могу ући Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , NH_4^+ . Највећом постојаношћу одликују се цезијумове стипсе, а најмањом — на тријумове. Ове последње са већином малопре поменутих градитеља комплекса не могу се уопште добити. Понекад се ово, изгледа, односи и на деривате Tl^+ , K^+ и NH_4^+ . На пример, стипсе Tl^{3+} познате су само са Rb^+ и Cs^+ . Растворљивост стипса под обичним условима у већини случајева релативно није велика. Због тога се оне, слично шенитима, могу лако добити из појединих састојака — соли. У низу $Na^+—Cs^+$ растворљивост стипса се брзо смањује, а утицај хемичке природе E^{3+} одражава се релативно слабо, као што показују ови подаци (у молима на литар H_2O на 25°) узети као пример:

$M[Al(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$	Na	K	Rb	Cs	NH_4	Tl
	1,78	0,28	0,053	0,014	0,39	0,18
$Cs[E(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$	Al	Ga	In	V	Cr	Fe
	0,014	0,043	0,17	0,021	0,015	0,045

При повишењу температуре растворљивост стипса се врло јако повећава. У разблаженим растворима они су скоро потпуно дисосовани на поједине саставне јоне.

4) Зависност постојаности стипса од радијуса E^{3+} и M^+ може се лепо пратити на комплексним сулфатима Ga^{3+} ($0,62 \text{ \AA}$), In^{3+} ($0,92 \text{ \AA}$) и Tl^{3+} ($1,05 \text{ \AA}$). С првим од ових елемената стипсе се могу добити са целим низом једновалентних катјона: K^+ ($1,33 \text{ \AA}$) — NH_4^+ ($1,43 \text{ \AA}$) — Rb^+ ($1,49 \text{ \AA}$) — Cs^+ ($1,65 \text{ \AA}$). Напротив, Tl^{3+} уопште не гради стипсе и са њим су познати само кристалоидрати састава $M[Tl(SO_4)_2] \cdot 4H_2O \cdot In^{3+}$ који стоји у средини, даје са K^+ и NH_4^+ (и з н а д $+36^\circ$) комплексне сулфате аналогног типа $M[In(SO_4)_2] \cdot 4H_2O$, док са NH_4^+ (и с п о д $+36^\circ$), Rb^+ и Cs^+ гради стипсе. На тај начин, постојаност ових последњих са истим типом структуре спољњег електронског омотача E^{3+} расте уколико се смањује (разуме се само до извесне границе) његов радијус и уколико се повећава радијус M^+ .

На примеру деривата NH_4^+ види се такође утицај температуре: њено повишавање повољно утиче на стварању водом сиромашнијих кристалоидрата. Напротив, при смањивању температуре полази за руком да се издвоје литијумалуминијумове стипсе, иначе потпуно непостојане под обичним условима.

5) Занимљиви подаци су добивени при магнетском проучавању неких двојних сулфата рассмотреног типа. Утврђено је да је дериват мангана парамагнетан управо у таквом степену, уколико то одговара Mn^{3+} (сл. 383). Напротив, дериват Co^{3+} који је морао имати управо и с т и такав магнетни моменат, показао се као дијамагнетан. Ови резултати су важни са гледишта питања о једнозначности магнетног критеријума типа комплексне везе (XIV § 3 доп. 17).

6) При таложењу карбоната елемената наведених у таблица са довољно концентрованим растворима карбоната алкалних метала, талог који се прво издваја врло често се поново раствара у вишку средстава за таложење. Нарочито се то односи на Ag^+ , Sc^{3+} , Y^{3+} и Th^{4+} . Из таквих раствора комплексни карбонати могу се добити у облику лепо изграђених кристала.

7) Велику сличност са карбонатима (по растворљивости соли, њиховој постојаности итд.) показују у многим случајевима одговарајући *сулфити*. Али склоност за ступање у унутрашњу сферу изражена је код јона SO_3^{2-} знатно јаче него код јона CO_3^{2-} и SO_4^{2-} . У вези с тим, комплексни сулфити су, по правилу, веома постојани и у раствору се скоро и не распадају на посебне јоне-састојке. Најглавнији проучени типови изнети су у таблица.

Валентност E	Општа формула (по анализи)	Познати за
I	$M[ESO_3]$	Ag, Cu
II	$M_2[E(SO_3)_2]$ $M_2[E(SO_3)_2]$	Au, Ag Mn, Fe, Co, Ni, Zn Cu, Cd, Hg, Pt, Rh
III	$M_3[E(SO_3)_3]$ $M_3[E(SO_3)_3]$	Pd, Pt, Ni Co, Rh, Ir
IV	$M_4[E(SO_3)_4]$ $M_4[E(SO_3)_4]$	Au U, Th

Из дате таблице се види, да су сулфитни комплекси најкарактеристичнији за чланове 9—12 низа аналогнија и неких најближих суседа (Fe, Mn). Нарочито је занимљив комплекс $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{SO}_3)_6]$ који има мало необичан састав и који се добија у облику дивних наранџастих кристала. Могуће је да у ствари структуру треба друкчије формулисати, наиме као $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_6]$.

Стварање ових комплекса бива понекад веома енергично. На пример, реакција по схеми: $\text{HgO} + 2\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2] + 2\text{KOH}$ дешава се са јаким загревањем течности. Из добивеног раствора жива се не таложи не само с алкалијама већ ни са карбонатима, фосфатима итд. Вероватно је, да се комплексна веза остварује у сличним случајевима између централног атома и сумпора сулфитног анјона.

8) Од комплексних нитрата нарочито су карактеристични комплекси торијума типа $\text{M}_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ који дивно кристалишу. Занимљиво је, да одговарајуће соли алкалних метала не садрже кристалну воду, а сви деривати алкалоземних издвајају се са 8 молекула воде. Ова чињеница допушта да се помисли да је кристализациона вода везана за двовалентне катјоне соли и последње једињење одговара формули $[\text{M}(\text{OH}_2)_8][\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$. Аналогну структуру имају, изгледа, и одговарајући деривати церијума.

9) Поред већ побројаних, за нитратне ацидокомплексе веома је карактеристичан сложенији тип $\text{MII}_3[\text{EIII}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Као тровалентан катјон-градитељ комплекса појављују се углавном Bi, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, као двовалентан катјон спољашње сфере — Mg, Mn, Co, Ni, Zn. Стварање соли овог типа, које дивно кристалишу, искоришћује се за одвајање чланова групе лантанида једног од другог. Њихова структура одговара вероватно формули $[\text{M}(\text{OH}_2)_8]_3[\text{E}(\text{NO}_3)_6]_2$.

10) Супротно NO_3^- , за јон NO_2^- ступање у унутрашњу сферу комплексних једињења је веома карактеристично. У вези с тим, *нифритни* ацидокомплекси су, по правилу, врло постојани и у раствору се скоро и не распадају на просте јоне. Најглавнији њихови типови изнети су у таблицу.

Валентност E	Општа формула (по анализи)	Познати са
I	$\text{MIE}(\text{NO}_2)_2$	Ag
II	$\text{MIE}(\text{NO}_2)_3$	Sr, Ba, Pb, Cd, Hg
	$\text{M}_2\text{E}(\text{NO}_2)_4$	Ca, Ba, Zn, Cd, Hg
	$\text{M}_3\text{E}(\text{NO}_2)_5$	Hg, Cu
	$\text{M}_4\text{E}(\text{NO}_2)_6$	Ni, Co, Fe, Cu
	$\text{M}_2\text{E}(\text{NO}_2)_5$	Os, Ru, лантаниди
III	$\text{M}_2\text{E}(\text{NO}_2)_5$	Co, Rh, Ir, Ru, Bi
	$\text{M}_3\text{E}(\text{NO}_2)_6$	

Осим поменутих, код комплексних нитрата врло су обичне мешовите соли, нарочито типа $\text{MI}_2\text{MII}[\text{Ag}(\text{NO}_2)_6]$ и $\text{MI}_2\text{MII}[\text{E}(\text{NO}_2)_6]$, где је MI — алкални метал, MII — алкалноземни метал или Pb^{2+} , а E — Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} .

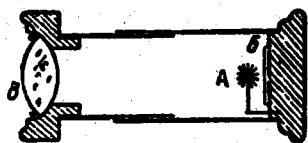
XVI. АТОМСКО ЈЕЗГРО

Као што је већ раније показано (III § 2), главни потстрек за развој теорије о структури атома дало је откриће радиоактивности. Међутим, сама та појава, супротно обичних хемиских процесима, није се могла протумачити са гледишта атомских модела.

Овој немогућности подједнаке примене атомских модела у оба случаја узрок је битна разлика између радиоактивног распадања и обичних хемиских процеса. Док су ове везане с променама у спољашњим слојевима атома, дотле радиоактивно распадање претставља реакцију која се дешава са самим атомским језгрима.

Очигледно је да би стварање опште теорије унутарње структуре атомских језгара и за њих карактеристичних реакција претстављало највеће удубљивање у науку о материјама и њиховим променама. Таква теорија још не постоји, али данас присуствујемо брзом развоју ове нове области хемије — хемији атомских језгара.

§ 1. Радиоактивни редови. Већ одмах после открића радиоактивности (1896 год.) пронађено је да особину радиоактивности има не само уран, већ и неки други тешки елементи (Th, Ra, Po и др.). Даље исцрпно проучавање овог питања у првој четврти нашег столећа показало је да је радиоактивно распадање веома сложен процес, који тече у највећем броју случајева преко низа разних поступних фаза, образујући притом редове интермедијарних производа.¹



Сл. 436. Спинтарископ

Методика проучавања радиоактивних појава заснована је углавном на неким спољњим ефектима изазваним од стране алфа-(α), бета-(β) и гама-(γ) зракова. Ту долази пре свега фосфоресценција многих чврстих материја (на пример, кристалног ZnS). Ако се једном од тих материја премаже картоном и затим му се приближи радиоактивни препарат, онда се у замраченој соби јасно види светлуцање премазаног картона. Помоћу лупе или микроскопа с не баш великим увеличавањем лако се може утврдити да се светлуцање уствари састоји из појединих искрица (сцинтилација) проузрокованих ударима α -честицама на материју којом је премазан картон. Нарочито је згодно посматрати ове сцинтилације помоћу спинтарископа, чију конструкцију показује сл. 436. *A* — радиоактивна материја, *B* — картон, *B* — увеличавајуће стакло). Саме по себи сцинтилације су најочитији доказ да атоми стварно постоје (види III § 1).

Друга метода заснива се на дејству радиоактивног зрачења на фотографску плочу. Велики значај при томе има примена релативно д е б е л и х слојева осетљивих према светлости помоћу којих је могуће да се добију слике целог пута наелектрисаних честица.

Врло велику примену за проучавање радиоактивних појава нашла је метода кондензационе коморе (III § 2). Значајно усавршавање ове методе употребом дејства јаког магнетског поља на комору, омогућило је не само убележавање путева наелектрисаних честица, већ и тачно одређивање њихове природе.

Најзад, метода која се најчешће употребљује заснована је на непосредној регистрацији јонизације ваздуха под дејством радиоактивног зрачења (III § 2). Пошто се помоћу електричних апарата може да утврди и сасвим слаба јонизација, то је ова последња метода веома осетљива.^{3,4}

Јонизационо дејство α -зракова много је јаче од дејства β -зракова, а дејство ових — опет много јаче од дејства γ -зракова (приближно у односу 100.000 : 1000 : 1). Напротив, моћ продирања кроз разне материје најјача је код γ -зракова. Тако, α -зраци могу се потпуно задржати листићем металног алуминијума дебљине свега 0,1 мм, за потпуну апсорпцију β -зракова потребан је већ слој Al дебљине 5 мм, док γ -зраке таква алуминијумова плоча скоро не задржава. Користећи се овом особином, а исто тако и различитим скретањима α -зракова, β -зракова и γ -зракова у електричном или магнетном пољу, може се свака од ових врста радиоактивног зрачења издвојити и засебно проучавати.⁵⁻

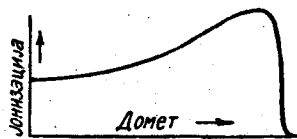
Зраци α су снап α -честица, тј. хелијумових језгара (He^{2+}), окарактерисаних атомском тежином 4 и позитивним набојем 2. Истовремено са излегањем α -честице одговарајући полазни атом губи два електрона из спољњих омотача. На основу посматрања сцинтилација израчунато је да сваки грам чистог радијума сваке секунде избацује 37 милијарди α -честица. И поред све величине овог броја ово одговара распадању само једног атома радијума у секунди од сваке 72 милијарде присутних атома.

Активност која је једнака 37 милијарда распадања у секунду обично се узима за јединицу радиоактивности под називом „к и р и“ (с). Недавно је под називом „р е д е р ф о р д“ (rd) била је предложена практички zgodнија једница — 1 милијон распадања у секунди.

Испитивањем скретања α -честица у електричном и магнетном пољу могло се утврдити да су они избачени из језгара радиоактивних атома почетном брзином до 20 хиљада километара у секунди. Упоређења ради, занимљиво је поменути да почетна брзина гранате избачене из савременог оружја обично не прелази више од 2 км/сек.

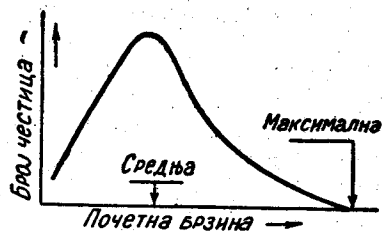
Кинетичка енергија α -честица је неколико милиона пута већа од енергије молекуле гаса под обичним условима. Када α -честица не би наилазила на отпор, она би за 2 секунде облетела земљину лопту. Међутим, уствари, на свом путу она претрпи велики број судара са молекулима ваздуха. Услед ових судара настаје јонизација десетина хиљада молекула, а сама α -честица нагло губи своју брзину. Као што се види из слике 437 она врши највећу јонизацију ваздуха на крају свог пута.

Оглед показује да нормална дужина д о м е т а α -честице у ваздуху је 2,6—8,6 см



Сл. 437. Јонизација ваздуха α -честицом

Врло је важна чињеница да је за огромну већину α -честица које испушта нека одређена радиоактивна материја дужине домета практично стална величина. То пружа могућност да се ова особина искористи за карактеристику радиоактивних елемената. На пример, радијум се може окарактерисати дужином домета својих α -честица једнаком 3,30 см, торијум — једнаком 2,59 см итд. У густим срединама домет α -честица обично није већи од 0,1 мм.⁹



Сл. 438. Расподела брзина β -честица

Завршивши свој лет, хелијумово језгро, избачено као α -честица, привлачи себи два електрона и прелази у неутрални атом. Сваки грам радијума (заједно са производима свог распадања) произведе годишње око 0,16 см³ хелијума. Према томе, радиоактивни минерали обично садрже хелијума, каткад у знатним количинама (до неколико литара по килограму).

Зраци β су сноп електрона које избацују језгра радиоактивних атома. Супротно α -зрацима, они, чак и кад произиђу од једног истог радиоактивног елемента, имају различиту почетну брзину (сл. 438), почев од релативно малих па до неке максималне коју може бити врло велика (скоро до 300 000 км/сек). Дужина домета у ваздуху β -честица избачених при радиоактивном распадању достиже до 100 см.

Слично β -зрацима, γ -зрачење радиоактивног атома такође није хомогено. Сами γ -зраци су сасвим слични рендгенским зрацима (III § 3), али обично имају још мање таласне дужине. Они се бројно често окарактерисавају тзв. X-јединицама. Свака од таквих икс-јединица једнака је 10^{-11} см, тј. хиљадити је део онгстрема,^{10,11}

Као основна јединица мерења енергије радиоактивног зрачења је електрон-волт (ев), тј. енергија коју добија електрон када пролази кроз убрзавајуће поље напона од 1 волта. Електронволт одговара $1,6 \cdot 10^{-12}$ ерга на једну честицу или фотон и 23,06 ккал на њихов грам-молекулски број ($6,02 \cdot 10^{23}$). Много чешће се употребљава милион пута већа јединица — мегаелектрон-волт (меВ).

Већ ускоро после проналаска радијума примећено је да су све материје које су се налазиле у његовој близини и саме постале радиоактивне. Појава ове „индуковане“ радиоактивности постала је јасна тек када је утврђено да се распадање радијума врши по збирној схеми $Ra = He + Rn$ и да се један од тих инертних гасова — радон — и сам даље распада. Продукти овог распадања, таложећи се на све материје с којима је радон могао доћи у додир, проузрокује појаву индуковане радиоактивности.

Као што је већ поменуто (III § 2), скоро једновремено са радијумом М. Складовска-Кири је открила и други радиоактивни елемент — полонијум, окарактерисан дужином домета својих α -честица једнаким 3,84 см и по својим хемиским особинама аналоган је телуру. Најисцрпније проучавање индуковане радиоактивности показало је да се Po налази међу производима распадања радона. Са друге стране, било је познато да се радијум налази увек у урановим рудама, при чему ове све без изузетка садрже и један нерадиоактиван елемент — олово. Отуд је природно поникла мисао да поменути елементи — U, Ra, Rn, Po, Pb, без обзира на разлику у атомским тежинама и хемиским особинама, морају на неки начин стојати у вези један са другим.

Даља разгада питања потпуно је потврдила ову претпоставку, показало се да су сви они доиста чланови једног радиоактивног реда, који почиње ураном и завршава се оловом. Овакви редови познати су са актинијумом и торијумом. Сви су они изнети у приложеној табци (стр. 680—681).

У својству примера размотримо мало исцрпније уранов ред. Сам уран избацује α -честицу и прелази притом у такозвани UX_1 . Пошто α -честица носи позитивни набој 2 и има масу 4, то је атомска тежина UX_1 мања од уранове за четири јединице, а позитиван набој његовог језгра мора бити једнак 90. Због тога UX_1 по хемиским особинама није више сличан урану већ торијуму.

Даље распадање UX_1 бива са избацивањем β -честица из језгра. Пошто ова има врло малу масу ($1/1820$ у јединицама атомских тежина) и један негативан набој, то се атомска тежина притом практично не мења, а позитиван набој језгра повећава се за јединицу. Због тога UX_2 по својих хемиским особинама није сличан торијуму већ протактинијуму. Одговарајућим распадањем самог UX_2 постаје UII , који је по својим хемиским особинама потпуно сличан обичном урану (каткад такође названом UI) и од овог се разликује само величином атомске тежине.

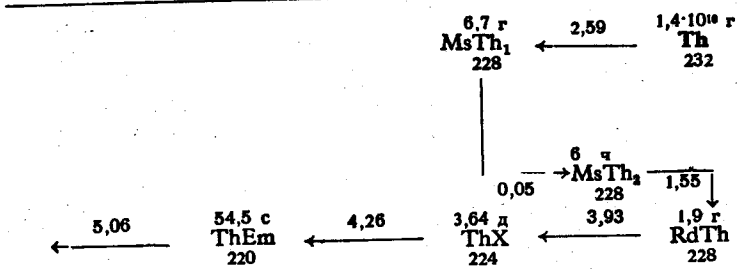
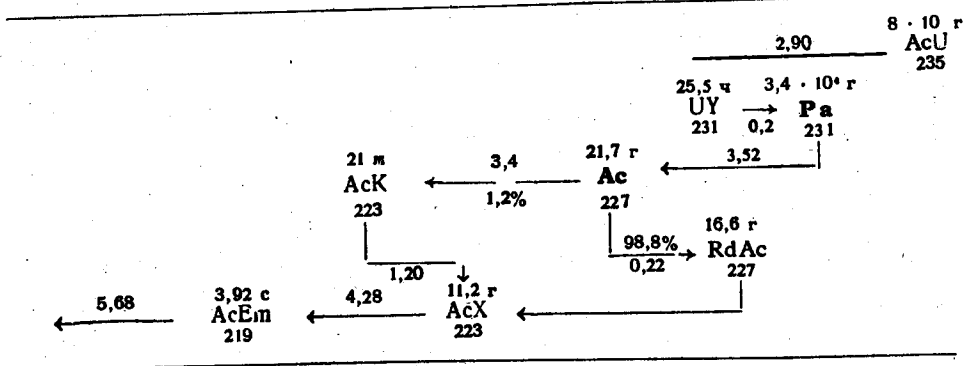
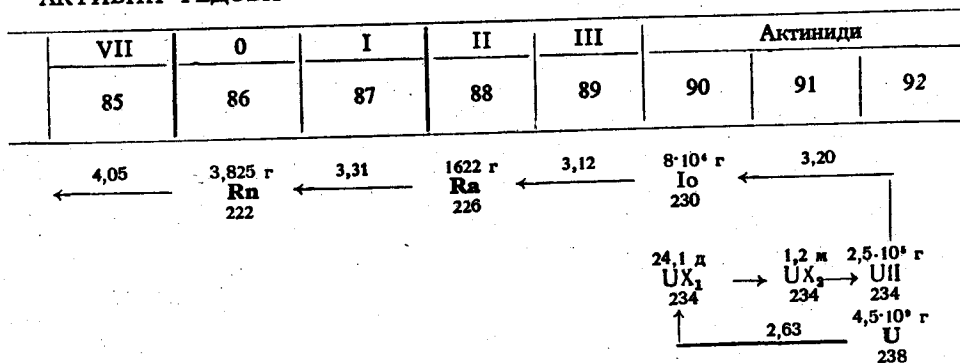
Већ овај преглед само једног малог дела уранова реда показује да радиоактивна трансформација бива са откидањем или α -честице или β -честице из језгра датог атома (понекад уз истовремено издвајање γ -зракова). Избацивање α -честице праћено је накнадним откидањем два електрона спољњег омотача, а избацивање β -честице — везивањем једног електрона за спољњи омотач. У првом случају производ распадања прелази за два места у лево у периодном систему, а у другом — за једно место у десно (закон йомерања). Са губитком α -честице (α -трансформација) везано је притом смањење атомске тежине за 4 јединице, док β -трансформација не проузрокује никакву приметну промену у атомској тежини.

Даље распадање UII бива с поступним избацивањем пет α -честица из језгра, при чему као интермедијарни производи постају јонијум, радијум, радон, RaA и RaB . Овај последњи, откидајући β -честицу прелази у RaC који се може даље распасти на два разна начина. Већи његов део избацује најпре β -честицу, па затим α -честицу (прелаз преко RaC'), а мањи — најпре α -честицу, па затим β -честицу (прелаз преко RaC''). У оба случаја постаје RaD који, избацујући поступно две β -честице, прелази затим у полонијум (преко RaE). Најзад, Po , избацујући α -честицу, прелази у олово, којим се и завршава уранов ред. Аналогно иде и распадање у актинијумову и торијумову реду при чему су оба по свом општем карактеру врло слични уранову реду.

Захваљујући разлици у хемиским особинама чланова једног истог радиоактивног реда, они се понекад могу лако одвојити један од другог. На пример, на плочици од металног бакра умоченој у раствор смеше RaD и RaE таложи се само RaE , док RaD остаје у раствору. Исто тако струја ваздуха пролазећи преко радијумова препарата, односи са собом гасовит радон, одвајући га самим тим од радијума.

Проучавање радиоактивности ваздуха који садржи радон показало је, да се даље његово распадање, уколико се смањује (услед распадања) целокупна количина радона, све више и више успорава, као што се то види из криве на слици 439. Доцније се показало да се по потпуно сличним кривим (само са другим размерама на апсцисној осци) распадају и друге радиоактивне материје. Значи да у основи свих ових процеса лежи један исти закон. Суштина тог закона радиоактивног распадања састоји се у томе да је б р о ј

АКТИВНИ РЕДОВИ

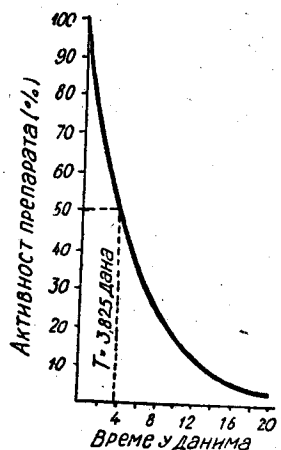


ПЕРИОДИ ПОЛОВИНЕ РАСПАДА

- г — година
- д — дана
- ч — часова
- м — минута
- с — секунси

атома радиоактивног елемента који се распадају у јединици времена пропорционалан целокупној количини присутних атома тога елемента.¹²

Крива на слици 439 показује да се радон (и друге радиоактивне материје) може потпуно распасти тек после бескрајно много времена. Због тога се, за карактеристику постојаности радиоактивног елемента користимо обич-



Сл. 439. Крива смањивања активности срадона

но периодом половине распадања (T), тј. временом које је потребно да се распадне половина првобитно узете количине. За сам радон овај период распадања износи око 4 дана (тачније — 3,825 дана). Као што се види из података изнетих у табlici, величине T других радиоактивних елемената крећу се у веома широком интервалу, од милијарде година до делова секунде.¹³

Из закона радиоактивног распадања изводи се важан закључак који се тиче квантитативног односа између појединих чланова радиоактивног реда. Доиста, претпоставимо да имамо извесну количину (на пример, 1 гр) потпуно чистог радијума. При његовом распадању постаје радон који се опет са своје стране даље распада. Пошто брзина распадања како радијума тако и радона зависи од њихових постојећих количина, то у првим тренуцима, док је радона још мало, он ће се у много већој коли-

чини стварати (из радијума) него што ће се распадати. Али, уколико се радон нагомилава, утолико ће се и његово распадање убрзавати, и најзад ће наступити равнотежа стање, када ће се исто толико атома радона распасти колико их се за исто време и створиле. Али је број посталих атома радона једнак броју распаднутих радијумових атома. Отуда следује да се у равнотежном стању у јединици времена распадне једнак број атома Ra и Rn .

Очигледно је да се аналогно расуђивање може у потпуности применити и ма на какав други пар суседних чланова датог радиоактивног реда (на пример, RaA и Rn , Ra и Io итд.). Према томе, између свих њих мора на крају крајева настати *радиоактивна равнотежа*, окарактерисана тиме што тада број у јединици времена распаднутих атома мора бити једнак за све чланове реда (сем последњег).

Међутим просечна дужина живота радиоактивних елемената може бити веома различита. Уколико је већа периода половине распадања неког од њих, утолико већи број његових атома мора бити присутан при даном броју атома распаднутих у јединици времена. Због тога ће се у равнотежи једних са другим налазити разне количине појединих чланова реда, утолико веће уколико је већа одговарајућа периода половине распадања. Означујући бројеве атома који се налазе у равнотежи, редом са A_1 , A_2 итд., имамо:

$$\frac{A_1}{T_1} = \frac{A_2}{T_2} = \frac{A_3}{T_3} = \dots$$

у целом низу датог радиоактивног реда.¹⁴

Наведени однос допушта да се изврше нека важнија израчунавања. Нека је, например, потребно да се одреди периода половине распадања урана. Узимајући радијум као други члан реда, имамо:

$$\frac{A_U}{T_U} = \frac{A_{Ra}}{T_{Ra}}, \text{ одакле } T_U = \frac{A_U}{A_{Ra}} \cdot T_{Ra}$$

Хемиске анализе уранових руда показују да у њима, срачунато на број атома (сагласно радиоактивној равнотежи), урана увек има приближно $2,8 \cdot 10^6$ пута више него радијума. Отуда $T_U = 2,8 \cdot 10^6 \cdot T_{Ra} = 2,8 \cdot 10^6 \cdot 1622 = 4,5 \cdot 10^9$ година. На тај начин, овај број, који се иначе не би могао установити на основу непосредног посматрања распадања у току времена, лако се изналази помоћу хемиске анализе и простог рачуна.^{15,16}

Као што се из овога види, радиоактивност је типична само за релативно мали број елемената окарактерисаних највећим позитивним набојима језгра. Намеће се природно питање: да ли ову особину немају и неки други лакши елементи. На ово питање оглед даје позитиван одговор: присуство радиоактивности (у врло слабом степену) засад утврђено је код самаријума, ренијума, лутецијума, рубидијума и калијума. Први од ових елемената испушта α -зраке (прелазећи у Nd), остали — β -зраке (прелазећи у Os, одн. Hf, одн. Sr, одн. Ca). Постоје такође знаци радиоактивности код лантана и цезијума.

Узроци који непосредно изазивају радиоактивно распадање нису засада утврђени. Напротив карактер овог распадања, као и производи који притом постају, проучени су већ доста добро. Притом се показало да од свих чланова три поменута природна радиоактивна реда само 8 заузимају одређено место у периодном систему, док за остале нема у истом празних места. Тешкоће које су се појавиле у вези с тим уклоњене су тек новом теоријом о и з о т о п и м а.

Допуне

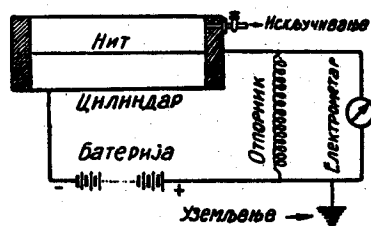
1) По питању о узроцима самог порекла радиоактивног распадања постоје два главна гледишта. Према једном од њих оно настаје дејством зрачења које продире из свемира, чија је енергија, апсорбована од стране радиоактивних атома, већа од оне која се издваја при њиховом распадању. Цео процес је у целини, према томе е н д о т е р м а н, а радиоактивни атоми, су, уствари, само „трансформатори енергије“.

Ова хипотеза је веома занимљива и без сумње има у себи поједине елементе истине. Међутим у целини она није потврђена огледом, већ му пре противуречи. Донста, сви покушаји да се убрза природно радиоактивно распадање завршили су се неуспехом. Уједно с тим смањење активности радиоактивних препарата не примећује се чак и када су они колико год је могуће потпуније изоловани од свих спољњих утицаја. Са принципиелне стране, разматрана хипотеза не може се сматрати као задовољавајућа, јер покушава да се распадање сведе на дејство с а м о с п о љ н и х узрока. Међутим „свака је појава противуречна у том смислу, да она сама собом развија оне елементе, који ће раније или касније допринети завршетку њеног постојања“ (П л е х а н о в).

Према другом гледишту које је данас усвојено од стране огромне већине научњака, радиоактивно распадање условљено је особинама с а м о г система језгра одговарајућих елемената. Пошто се слично распадање врши у скоковима, потребно је да њему претходе неке досад непознате унутарње измене у језгру радиоактивног атома услед којих оно прелази у „надражено“ стање. „Скокови претпостављају непрекидну промену, а непрекидна промена неизбежно води скоковима. То су два неопходна момента једног истог процеса. Замислите да сте отстранили један од њих, и сав процес постаје немогућ и нестваран“ (П л е х а н о в). Очигледно је да стварање таквих услова надражаја у језгру утолико је вероватније, уколико је сложенија његова структура. Према томе радиоактивни су искључиво најтежи елементи.

2) На искористићавању светлуцања изазваног радиоактивним материјама заснована је израда маса које могу стално да светле. То је у основи прах кристалног ZnS помешан са врло малим количинама (0,01—0,1 гр за килограм масе соли каквог радиоактивног елемента (најчешће — мезоторијума). Скоро се увек додају и примесе других елемената (Bi, Cu и т.сл.) које су кадре да повећају јачину светлуцања или да промене њихову боју. Са тако добивеним масама израђују се боје којима се покривају предмети које треба видети у мраку (делови инструмената за мерење, разни сигнални уређаји и т.сл.). Треба приметити да дејством радиоактивног зрачења светлећа маса се постепено разара и интензивност светлуцања се смањује. Време трајања таквог састава обично је мање од 10 година.

3) Електрични апарат који се највише употребљава за роучавање радиоактивних процеса јесте *јонизациони бројач* (Гајгер, 1908 год.). Његова схема приказана је на слици 440. Сам бројач састоји се од металног цилиндра напуњеног разређеним ваздухом (или другим гасом), у чијој оси је затегнута танка метална жица. Између ње и зидова цилиндра стави се високи напон, скоро довољан да би наступило електрично пражњење. Када у цилиндар доспе радиоактивно зрачење (кроз отворе у зидовима покривени танким металним листићима), оно јонизује ваздух и настаје појава пражњења које се одмах убележава одговарајућим електричним справама. Јонизациони бројач је толико осетљив да региструје сваку поједину α -или β -честицу. Додатком појединих делова конструкцији апарата може да се постигне аутоматско убележавање његовог рада.



Сл. 440. Схема јонизационог бројача

На тај начин, радиоактивно распадање од великог је значаја за топлотни биланс земљине лопте.

6) Дејство радиоактивног зрачења на околне материје врло је јако. Тако, у многим случајевима оно изазива обојење различитих безбојних соли, стакла, минерала итд. Као најпознатији пример може послужити плава комена со, на коју се каткад nailази у природи. Неутрални атоми натријума који словљавају боју соли, постају из оговарајућих јона под дејством углавном β -зракова суседних радиоактивних минерала који се распадају. Ово објашњење порекла плаве боје $NaCl$ потврђује се тиме што се под дејством радиоактивног зрачења она појављује у безбојној каменој соли и под лабораториским условима.

Кварцно стакло под утицајем радиоактивног зрачења постепено постаје крто, бели фосфор прелази у црвен, дијамант по површини прелази у графит, ваздушни кисеоник у озон итд. Вода се под утицајем радиоактивног зрачења разлаже по схеми $H_2O \rightarrow H + OH$, при чему делимично постају H_2 , H_2O_2 и O_3 . Гасови као што су CO , CO_2 , NH_3 , H_2S , HCl итд. распадају се на саставне елементе, а са друге стране, поново се стварају из њих. Многе радијумове соли распадају се под дејством сопственог зрачења. На пример, $RaBr_2$ постепено издваја бром и на ваздуху прелази у $RaCO_3$. При свим тим хемиским реакцијама највеће дејство показују α -зраци, мање β -зраци, а још мање γ -зраци.

7) Примећено је да под јаким дејством радиоактивног зрачења семе губи способност за клијање, док мале дозе, напротив, поттичу растење биљака и повећавају принос. Отуда је поникла мисао о примени радиоактивног „ђубрења“ у пољопривреди (у облику танано самлевених руда, или воде која садржи растворен радон итд.), које засада још није практично остварено.

8) На човечји организам радиоактивно зрачење у великим дозама делује штетно. Са друге стране оно се може успешно искористити при лечењу рака. То је омогућено тиме што се злоћудни отоци (и уопште болесна ткива) радиоактивним зрачењима лакше разарају него нормална. Међутим, као што се види из слике 441, само одређене дозе зрачења корисно утичу при лечењу. Бављење у просторијама у којима се налазе радиоактивне материје изазива, умор, сањивост, главобљу, несвестицу и повећану раздражљивост. При раду са радиоактивним препаратима морају се одржавати потребне мере предострожности.

4) Занимљива модификација јонизационог бројача за β -зракова може се конструисати на бази дијаманта. Кристал дијаманта стиснут између две електроде (са разликом потенцијала од око 1000 волта), под дејством β -зрачења даје низ врло јасних електричних пражњења који врло брзо следеју једно за другим.

5) Радиоактивно распадање је екзотерман процес. На пример, грам радијума (заједно са производима његовог распања) даје 136 ккал на сат. Ако се узме у обзир целокупна количина радиоактивних елемената у земљиној кори, онда се констатује да свака тона коре прими услед тога просечно око 8 малих калорија годишње.

9) Поред α -честица које су за дати радиоактивни атом окарактерисани нормалним дужинама домета, понекад се примећује да он избацује α -честице са већом дужином домета. На пример, у случају ThC' на сваки милион случајева нормалног домета (8,53 см) постоји 34 случаја домета од 9,69 и 190 случајева домета од 11,54 см. Постојање таквих честица са већом дужином домета условљено је неким нарочито надраженим стањима језгра у моменту њиховог избацивања. Из чињенице, да интермедијарне дужине домета не постоје, произилази да су за језгро карактеристични само неки одређени енергетски нивои.

10) Однос између дужине таласа γ -зрака (λ у X-јединицама) и енергије зрачења (E у mev) дат је једначином $\lambda E = 12,4$. Ова важи не само за γ -зраке, већ и за све остале облике зрачне енергије (рендгенске зраке, зраке видљиве светлости итд.)

11) Осим γ -зракова које избацује језгро самог радиоактивног атома, при радиоактивном распаду често се опажа више или мање јако секундарно зрачење које настаје при узajамном дејству γ -честица са електронским омотачима суседних атома. Овај последњи процес потпуно је аналог процесу рендгенској цеви. Са своје стране полазећи од језгра, γ -зраци могу проузроковати откидање једног дела спољашњих електрона од атома и самим тим изазвати стварање секундарних β -зракова.

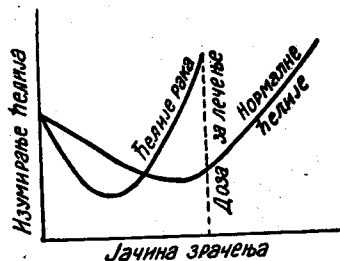
Друга врста секундарног зрачења, које се јавља при радиоактивном распаду, углавном је у вези са α -честицама. Ако језгро радиоактивног атома и избачену α -честицу упоредимо са топом и танетом, онда је очигледно да у тренутку „окидања“ мора настати и устук оружја“. Услед тога, избацујући α -честицу атом сам отскаче у супротном правцу доста знатном почетном брзином (уколико већом уколико је мања његова маса). Сударајући се на свом путу са молекулима, он може из њих да избацује електроне, а такође да притом губи један део својих сопствених, постајући самим тим привремено позитивно наелектрисан. Радиоактиван устук постоји (ма да у несравњено слабијем степену) и при избацивању β -честица и при испуштању γ -зракова.

Најзад, као секундарно зрачење могу се сматрати и електрони које су избили примарни зраци из молекула са којима су се сударили (такозвани делта-зраци) и који при поновном сједињавању производе рендгенске зраке. Све ове поменуте врсте секундарног зрачења при даљем излагању материјала о радиоактивности неће се узимати у обзир.

12) Ако број атома који се распадају у јединици времена (једној секунди) означимо са P , а њихову присутну целокупну количину са A , онда се закон радиоактивног распадања може изразити односом: $P = \lambda A$. Коefицијент пропорционалности (λ) зове се константа распадања и има за сваки радиоактивни елемент потпуно одређену, за елемент карактеристичну величину. Ову је лако наћи ако је из огледа (помоћу бројања сцинтилације) познат број атома који се распадају за једну секунду. На пример, према последњим подацима за грам радијума $P = 36 \cdot 10^9$. Са друге стране, целокупан број атома који се налази у 1 грам радијума износи $6,02 \cdot 10^{23} : 226,05$ (атомска тежина Ra) $= 2,66 \cdot 10^{21}$. Отуда $\lambda = P : A = 36 \cdot 10^9 : 2,66 \cdot 10^{21} = 1,353 \cdot 10^{-11}$. За израчунавање λ постоји такође метода која се служи дужинама домета α -честицама избачених из одговарајућих радиоактивних материја. Константа распадања претставља однос броја атома распаднутих у јединици времена (у једној секунди) према целокупном броју присутних атома, а његова реципрочна вредност показује од колико се атома датог елемента један распадне у једној секунди. Ова реципрочна вредност ($\tau = 1/\lambda$) карактерише просечну дужину живота атома датог радиоактивног елемента.

13) Периода половине распадања везана је са константом распадања за све радиоактивне материје заједничким простим односом: $\lambda T = 0,693$ (где је $0,693 = \ln 2$). Знајући једну од тих величина, може се лако израчунати друга. На пример, за радијум добијамо: $T = 0,693 : 1,353 \cdot 10^{-11} = 5,12 \cdot 10^{10} = 5,12 \cdot 10^{10}$ сек. Пошто година има 31,56 млн. секунди, ово износи 1622 године. Просечна дужина живота атома радиоактивног елемента скоро је један и по пута већа од његовог периоде полураспадања ($\tau = 1,44T$).

14) У главном тексту наведена зависност може се лако извести из оног што је раније речено. Пошто је $P = \lambda A$ под условима радиоактивне равнотеже једнако за све чланове датог реда, то имамо: $\lambda_1 A_1 = \lambda_2 A_2 = \lambda_3 A_3 = \dots$. Али, са друге стране, $\lambda T = 0,693$. Комбинишући оба израза, долазимо на тај начин до односа између присутног броја атома радиоактивног елемента и његове периоде половине распадања.



Сл. 144. Утицај радиоактивног зрачења на ћелије.

15) На основу периода полураспадања појединих чланова радиоактивног низа, могу се израчунати њихове релативне количине које се налазе у равнотежи једни са другима. На пример, полазећи од периода полураспадања радијума и радона ($3,825$ дана $= 0,0105$ година), налазимо да број атома другог увек мора износити само $0,0105 : 1622 = 6,5 \cdot 10^{-6}$ од броја атома првог. Знајући атомске тежине Ra (226) и Rn (222) лако се може прећи и на тежинске односе. Тако се добија да се у равнотежи са 1 гр Ra мора налазити $6,5 \cdot 10^{-6} \cdot 222 : 226 = 6,4 \cdot 10^{-6}$ гр Rn, тј. количина која се не може непосредно мерити на обичним хемиским теразијама.

16) Ове чињенице, које стоје у вези са радиоактивном равнотежом, јесу основа за израчунавање времена постанка појединих минерала и самог стварања земљине коре, за израчунавање врло важна у геологији. У донекле упрошћеном облику, овај рачун се може извести, на пример, на овај начин. Полазећи од периоде половине распадања урана, налазимо да је његова константа распадања (срачуната на годину као јединицу времена) $\lambda = 0,693 : 4,5 \cdot 10^9 = 1,5 \cdot 10^{-10}$. Отуд следује да из једног грама урана годишње постаје $1,5 \cdot 10^{-10} \cdot 206 : 238 = 1,3 \cdot 10^{-10}$ гр крајњег производа његовог распадања — олова. Претпоставимо сада да имамо ма какав уранов минерал и да хемиском анализом нађемо колико грама олова (атомске тежине 206) долази на сваки грам урана. Онда ћемо, делећи тај број са $1,3 \cdot 10^{-10}$, наћи одмах и време, које је протекло од почетка распадања урана датог минерала, тј. време постанка самог минерала.

Одређивање старости разних минерала, извршена на основу радиоактивних појава, дала су бројеве који су достигли скоро 4 милијарде година. Ако претпоставимо, да су најстарији минерали постали При самом стварању земљине коре, онда њихова старост одређује и старост земљине коре.

§ 2. **Изотопи.** Без обзира на то што су многи производи радиоактивног распадања били познати већ одмах после открића саме радиоактивности, питање о њиховој припадности једној или другој групи периодног система остајало је у прво време потпуно отворено. Узрок томе био је углавном непознавање хемиских особина интермедијарних чланова радиоактивних редова.

Тек око 1910 године утврђена је потпуна идентичност хемиских особина торијума, јонијума (Io) и радиоторијума (RdTh) с једне стране, радијума и мезоторијума (MsTh₁) — са друге, итд. Скоро у исто време, било је утврђено да су крајњи производи распадања сва три реда по хемиским особинама практично идентични како једни са другима тако и са обичним оловом. Када је 1911 године био пронађен закон померања, он је био експериментално проверен и потврђен одређивањем атомске тежине олова разног порекла. Показало се, да Pb из најчистијих (који нису садржавали Th) примерака уранова смолинца има атомску тежину 206,05, а из најчистијег торита (скоро без икаквих примеса U) — атомску тежину 207,9: дакле, онако као што се морало и очекивати на основу закона о померању ($U^{233} - 8He^4 = Pb^{206}$ и $Th^{232} - 6He^4 = Pb^{208}$). Обично олово атомске тежине 207,2 је, према томе, с м е ш а бар најмање две врсте олова са различним атомским тежинама, али практично потпуно истоветним хемиским особинама.

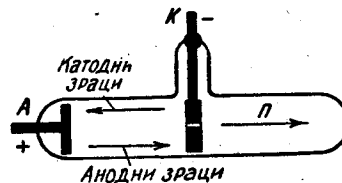
Пошто је 1912 године периодни закон добио нову основу — позитивни набој језгра — то различите атомске тежине крајњих производа распадања U и Th нису више могле бити сметња да се ови ставе на једно исто место периодног система. Имајући једнак позитиван набој језгра, али различите атомске тежине, ураново и торијумово олово морају бити на тај начин *изојоји* („који заузимају исто место“).

Увођењем појма о изотопима уклоњене су и тешкоће око размештања производа радиоактивног распадања у периодном систему. Доиста сви чланови реда са позитивним набоем језгра, на пример ⁹⁰(Io, UX₁, UY, RdAc, RdTh), морају се ставити без обзира на атомску тежину на једно исто место, заједно са Th, сви чланови редова са позитивним набоем језгра ⁸⁸(AcX, MsTh₁, ThX) су изотопи Ra итд. Такав распоред био је опште примењен

око 1915 године, али изотопија сама по себи у то време није сматрана као општа појава већ као неразумљив изузетак, карактеристичан само за радиоактивне елементе.

Такав став према овом питању био је условљен укореењом претставом о апсолутном идентитету свих атома једног истог елемента. Иако су идеје о могућности делимично неједнакости атома већ изнели поједини научници, ипак њиховим савременицима она је изгледала фантастична и потпуно неоснована и није се налазила у складу са стеченим хемиским искуством.

Проналазак изотопије нерадиоактивних елемената учињен је поводом детаљног проучавања процеса насталих при електричном пражњењу. Још 1886 године било је примећено да истовремено са катодним зрацима (III § 2), у евакуисаној цеви постаје још једно зрачење које је управљено од аноде ка катодни. Примењујући катоду са отвором (К, сл. 442), пошло је за руком да се снап тих зракова (П, сл. 442) уведе у закатодни простор и да се проучи њихова природа. Показало се, да је то снап позитивно наелектрисаних јона који су постали под дејством катодних зракова из атома или молекула гаса који се налази у цеви. Због тога су анодни зраци названи позитивни. Слично катодним зрацима, они дејствују на фотографску плочу, која се обично и искористићује за њихово проучавање.



Сл. 442. Схема Голдштајнове евакуисане цеви

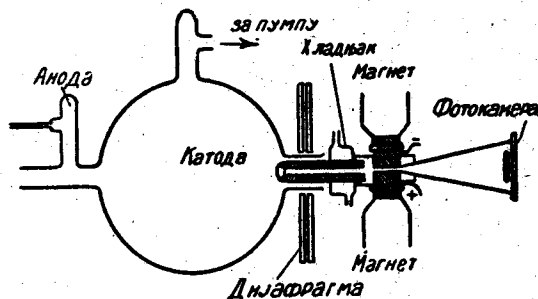
Под разним условима добијени позитивни зраци разликују се међу собом брзином кретања честица, својим набојем и масом. Брзина зависи углавном од тога на којем је отстојању од катоде настала јонизација и за поједине честице може бити врло различита. Набој је одређен бројем електрона отргнутих при јонизацији. Пошто се од неутралне честице први електрон откнда знатно лакше но други итд., то се позитивни јони с једноструким набојем налазе увек у далеко већој количини него јони са двоструким набојем итд. Најзад, маса таквог позитивног јона практично је једнака маси атома или молекула гаса (или паре), који се налази у цеви.

Под дејством електричног или магнетног поља јони који сачињавају позитивне зраке скрећу са свог праволиниског пута. Ово скретање у константним пољима углавном је веће уколико је брзина јона мања и уколико је већи карактеристичан однос набоја према маси. Ако су оба поља постављена на одређен начин (перпендикуларно на правац зракова), то сви јони разних брзина, али с једним истим карактеристичним односом набоја према маси (e/m), дају заједно на фотографској плочи једну грану параболе. Изменивши правац оба поља, може се добити и друга грана исте параболе. Схема апаратуре за испитивање позитивних зрака по методи параболе (Томсон, 1913 год.) дата је на слици 443, а фотографска добивена по тој методи на слици 444.

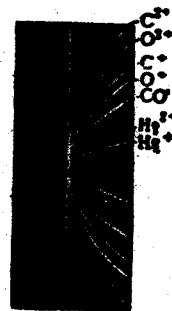
Полазећи од карактера добијених параболо и знајући јачину постављених поља, може се за сваки тип јона који се стварају у цеви израчунати однос набоја према маси. Одатле је лако наћи масу сваког појединог јона, што је немогуће учинити помоћу обичних хемиских метода испитивања, које дају само средње величине.

Како, пак, испитивању у евакуисаној цеви могу бити подвргнути гасови и паре најразличитијег састава, то је област анализе позитивних зракова врло велика. Али у исто време тачност методе параболо није релативно велика.

Помоћу ове методе било је показано да обичан неон (ат. теж. 20,2) даје параболое које одговарају масама 20 и 22. Ово је био први рад којим је било експериментално показано да постоји изотопија и код нерадиоактивних елемената. Али овај рад је у току неколико идућих година остао усамљен и није привукао на себе никакву нарочиту пажњу.



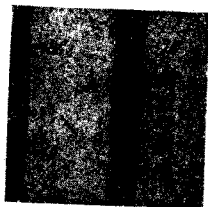
Сл. 443. Схема апаратуре за испитивање позитивних зракова



Сл. 444. Јонске параболое

Даља обрада овог питања постала је могућа тек после знатног усавршавања методе параболоа. На одговарајући начин измењујући релативне правце електричног и магнетног поља, пошло је за руком да се учини да сви јони с једним истим односом набоја према маси независно од своје брзине падну у једну тачку на фотографској плочи (Естн 1919 године). Замењујући целе гране параболое једном осредњом тачком, постигнуто је изванредно велико повећање осетљивости методе. Уједно је достигнута тачност одређивања масе појединих честица помоћу нове апаратуре (*масени спектрограф*) од 0,1%.

Принципијелно важан резултат испитивања помоћу масеног спектрографа био је утврђивање чињенице да су релативне тежине појединих атома ако се за основу узме кисеоник ($O=16,000$) у границама тачности мерења цели бројеви. Што обичне практичне атомске тежине многих елемената нису цели бројеви, објашњава се сада тиме што су ти елементи само меша изотопа. Једини изузетак од тог општег правила је водоник, чија атомска тежина у сагласности са резултатима добијеним обичним методама износи 1,008.



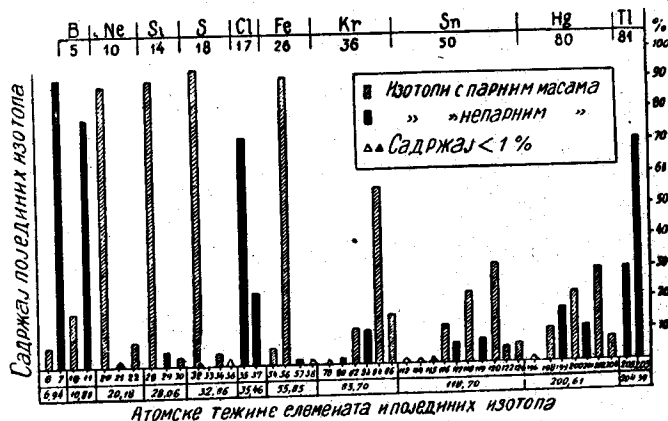
Сл. 445. Масени спектри аргона и криптона

Као пример, на сл. 445 показани су „масени спектри“ аргона и криптона. Као што се из слике види, обичан аргон је меша два изотопа са масама 40 и 36. Знајући његову практичну атомску тежину (39,94) може се приближно израчунати да он садржи 98,5% атома Ar^{40} и 1,5% Ar^{36} . Том знатном преовлађивању првог изотопа и одговара његова знатно тамнија мрља на фотосграфји.

Случај криптона је већ знатно сложенији, јер се овај гас састоји из 6 изотопа. Релативне количине сваког од њих могу се оценити на основу поређења интензитета обојења одговарајућих мрља. Тако се из сл 445 види да се изотопи Kr могу по све мањим и мањим количинама у меши поређати у овај ред: 84, 86, 82, 83, 80 и 78. Брижљивим проучавањем оваквих фотографија

омогућено је да се доста тачно одреди изотопни састав елемената. Један део на тај начин добијених резултата дат је на слици 446.

Испитивања помоћу масеног спектрографа показали су да су елементи у већини случајева смеша неколико изотопа. Највећи број изотопа — десет — констатован је код калаја (практична атомска тежина 118,70), чији најтежи изотоп има масу 124, а најлакши 112. На тај начин, у обичном калају



Сл. 446. Изотопни састав неких елемената

постоје истовремено атоми који се по атомској тежини разликују један од другог за 12 јединица, тј. за 10%. Од других „мешовитих“ елемената занимљиво је поменути неон, за који је доказано да не постоји само атоми масе 20 и 22, већ је нађен и изотоп Ne^{21} (0,3% у смеси).²

Са усавршавањем експерименталне технике нађени су нови изотопи код низа мешовитих елемената. На пример, нађен је трећи изотоп аргона — Ar^{38} (0,06%), а код урана осим раније познатих U^{233} (99,3%) и U^{235} (0,7%) нађен је изотоп U^{234} (0,005%). Уједно број „чистих“ елемената (који се састоје из атома једнаких маса) на тај начин се смањило. Тако, код хелијума нађен је изотоп He^3 чија релативна количина износи свега десетохиљадити део процента.³

Постојање изотопије је такође утврђено и код кисеоника, азота, угљеника и водоника. Њихови релативни тежински односи изотопа су:

$$O^{16} : O^{18} : O^{17} \quad N^{14} : N^{15} \quad C^{12} : C \quad H^1 : H^2$$

$$2670 : 5 : 1 \quad 270 : 1 \quad 90 : 1 \quad 5000 : 1$$

Тешки изотоп водоника (H^2) добио је посебан назив — деутеријум (D). За лак изотоп (H^1) био је предложен назив протијум. Овај се врло ретко употребљава.⁴

При упоређивању података о изотопији, пада у очи велика разлика између елемената са непарним и парним бројем позитивног набоја језгра. Шта је узрок овој разлици, засада није јасно, али само његово постојање захтева, да се „парни“ елементи одвојено проучавају од „непарних“.

Од „непарних“ елемената многи (F, Na, Al, P и др.) припадају „чистим“ елементима, остали се углавном састоје само од два изотопа. Ови последњи, по правилу, имају непарне атомске тежине (изузетци — H^2 , Li^6 , B^{10} и N^{14}).

Сви „парни“ елементи су „мешани“ (изузети — Ве и Th). По правилу, сваки од њих има више од два (просечно пет) изотопа. Међу овим последњим преовлађују изотопи са парним атомским тежинама. Као лепа илустрација овог може послужити слика 446. при упоређењу набоја језгара и маса појединих изотопа разних елемената добија се следећа таблица њихове релативне распрострањености у земљиној кори (у атомским %):

Набој језгра	паран	непаран	паран	непаран
Маса	парна	непарна	непарна	парна
Целокупна количина	73,17	25,77	1,03	0,03

Као што се види из ових података атоми чији набоји и масе имају карактеристику истог типа, распрострањени су много више него они са карактеристичком различитог типа. Условљено је ово, изгледа, различитом постојаношћу одговарајућих атомских језгра.

Услед једнакости позитивног набоја језгра и структуре електронских омотача, хемиске особине изотопа су толико сличне, да се у већини случајева могу сматрати као практично идентичне. Због тога је одвајање изотопа могуће само на основу оних њихових физичких особина, које непосредно зависе од масе атома. Најпотпуније такво одвајање постиже се у самом масеном спектрографу, али помоћу којег могу да се одвоје само сасвим незнатно количине материје (реда десетмилионитих делова грама за час).⁵⁻⁸

Важне особине имају изотопи H^1 и H^2 , код којих је разлика у маси између оба језгра релативно толико велика да се огледа не само у физичким већ и у хемиским особинама.

Као што оглед показује, при електролизи обичне воде првенствено се разлажу на водоник и кисоник молекула H_2O ($M = 18$), док се молекули 2H_2O ($M = 20$), нагомилавају у остатку. Због тога је течност електролитичких купатила која су дуже време радила обogaћена молекулима 2H_2O . Ако се електролиза ове течности продужи и даље, онда се дестилацијом остатка може добити „тешка вода“ у практично чистом стању.

По својим особинама тешка вода се приметно разликује од обичне. Њена тачка мржњења је $+3,8^\circ$, тачка кључања $101,4^\circ$ и специфична тежина 1,1059 на 20° . Растворљивост соли у њој мања је него у обичној води. Тешка вода не подржава живот животињских и биљних организама.

Пошто је разлика хемиског карактера атома H^1 и H^2 доста велика, то релативне количине оба изотопа у природним једињењима разног састава и порекла нису сасвим једнаке. Полазећи од тешке воде, лако се могу добити друга једињења деутеријума. Карактеристичне константе неких од њих упоређене су у табlici са одговарајућим вредностима за аналогна водонична једињења:

Материја	H_2	D_2	NH_3	ND_3	C_2H_4	C_2D_4
Температура топљења ($^\circ C$)	-259,2	-254,6	-78	-74	5,5	6,6
Температура кључања ($^\circ C$)	-252,8	-249,7	-33,4	-30,9	80,1	79,4

Као што се из овог упоређења види, разлика ових констаната у свим случајевима сасвим је приметна, али није велика.⁹⁻¹³

Ова чињеница, да се већина елемената састоји устварн из смеше изотопа, морала је да се испољи на низу њихових физичких особина, чинећи мање јасним правилности у њиховим променама у односу на периодни систем. Исто тако обичне атомске тежине већине елемената треба сматрати као просечне величине, које саме по себи не одговарају некој одређеној врсти

атома. Отуда постаје појмљиво што није пошло за руком да се нађу прости бројни односи међу атомским тежинама. Ипак је оглед показао да поједини изотопи улазе у састав датог елемента у практично и с т и м односима (ако се не узму у обзир поједини изузеци у вези са радиоактивним процесима). Због тога остају константе и обичне атомске тежине, које за п р а к т и ч н а израчунавања у хемији задржавају своје пуно значење.¹⁴⁻¹⁶

После открића изотопије било је потребно тачније одредити и сам појам „хемиски елеменат“ (I § 3). У самој ствари, на пример, шест изотопа крп-тона могли бисмо сматрати или као шест посебних елемената или као шест врста једног истог елемента. Али пошто за све хемиске особине није карактеристична атомска тежина већ н а б о ј језгра, то је друго схватање рационалније. Уносећи под појам атома и одговарајуће елементарне јоне, можемо хемиски елемент дефинисати као врсту атома о карактерисану одређеном величином позитивног набоја језгра¹⁷

Због велике распрострањености изотопије код хемиских елемената природно је претпоставити да могу постојати атоми, различити по набоју језгра, али једнаки по маси. Такви *изобари* („који имају исту тежину“) стварно постоје. То су Ar^{40} , K^{40} и Ca^{40} , Cr^{54} и Fe^{54} , Zn^{70} и Ge^{70} итд. У неким случајевима два елемента дају два, три и чак четири пара изобара. На пример, атоми са масама 124, 126, 128 и 130 познати су за Те и за Хе. Постојање изобара нарочито јасно показује да маса атома није пресудна за његове хемиске особине.

Допуне

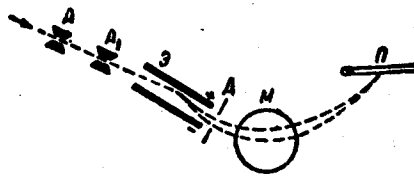
1) Конструкција масеног спектрографа је врло сложена и на сл. 447 показана је само схема његова функционисања. Изилазећи из канала катодe, позитивни зраци пролазе најпре кроз дијафрагме A и A_1 које пропуштају само танак сноп зракова. Али, пошто овај сноп садржи честице разних брзина, то он у електричном пољу Z прелази у равну траку. Један део ове траке, издвојен дијафрагмом D улази затим у магнетно поље M , које мења правац лета честица и поново их скупља у једну тачку на згодно постављеној фотографској плочи P .

2) У вези са неједнакошћу атомске тежине Рб различитог порекла, интересантни су резултати проучавања изотопног састава обичног олова: 1,37% Pb^{204} , 25,15% Pb^{206} , 21,11% Pb^{207} и 52,37% Pb^{208} . Од сва ова четири изотопа услед радиоактивног распадања урана, актинијума или торијума није могао да настане само Pb^{204} чија је количина релативно мала. Треба да се подвуче, да је испитани углед непознатог порекла.

3) Хелијум из гасних извора садржи отприлике 8 пута мање He^3 , него атмосферски. Интересантно је да при хлађењу He^3 до -272° код њега се не примећује појава супертељивости која је толико карактеристична за обичан хелијум (XV § 1 доп. 7).

4) Са открићем кисеоникових изотопа настало је питање о употребљивости тог елемента као базе за одређивање атомских тежина. Заиста, ако се пође од O^{16} , онда атомска тежина обичног кисеоника (с примесама O^{16} и O^{17}) није више тачно једнака 16. Али пошто је разлика врло мала, то се засада за обична хемиска израчунавања може задржати ранија база $O_{\text{смеша}} = 16,0000$. Напротив, при израчунавањима у атомској физичи полази се већ од O^{16} . Прерачунавање атомских тежина, израчунатих на ранијој (A_x) и новој (A_f) бази може се извршити помоћу односа: $A_f = A_x \cdot 1,000275$.

5) Метода раздвајања изотопа помоћу *центрифугирања* може да се принципијелно примени на све изotope, јер при томе на поједине честице делују нешто различите силе услед разлике у њиховим масама. Иако постоје нарочито конструисане супербрзе центрифуге, дата метода није нашла широке практичне примене.



Сл. 447. Схема рада масеног спектрографа

6) Ефективнија се показала метода раздвајања изотопа заснована на неједнакој брзини њихове дифузије. Пошто је ова брзина под иначе једнаким осталим условима утолико већа уколико је мања маса честице то ће лакши атоми каква гасовитог елемента проћи кроз различите, танано порозне преграде нешто брже него тежи. Услед тога ће се простор и с п р е д такве преграде временом обогатити тежим изотопом, а простор и з а преграде — лакшим. Вишеструким понављањем дифузионог процеса полази најзад за руком да се постигне потпуно одвајање изотопа из којих се састојао полазни гас. На пример, из обичног неона (атомска тежина 20,2) добијене су на овај начин фракције Ne^{20} и Ne^{22} , скоро без примеса другог изотопа. Описана метода може се применити не само на гасовите елементе већ и на испарљива једињења осталих.

7) Велике могућности за одвајање изотопа пружа у низу случајева искоришћавање појаве *термодифузије*. Ова се састоји у томе да када постоје температурне разлике, у запремини коју заузима смеша гасова (или течности), једна врста молекула тежи да се концентрише у хладном делу простора, друга — у врућем. Али пошто проста дифузија дејствује супротно промени релативних концентрација, то ова и није врло велика. Но помоћу специјално конструисане апаратуре ефикасност одвајања може се јако повећати. Тако је, на пример, први пут било остварено практично потпуно одвајање изотопа хлора.

8) У појединим случајевима показало су се ефективним и хемиске методе делимичног одвајања изотопа. На пример, обичан азот садржи 99,6% N^{14} и само 0,4% N^{15} . Проучавање расподеле N^{15} између гасовитог NH_3 и јона NH_4^+ (раствореног амонијумнитрата) при реакцији по схеми $^{15}\text{NH}_3 + ^{14}\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons ^{14}\text{NH}_3 + ^{15}\text{NH}_4^+$ показало је да је равнотежа нешто померена удесно ($K = 1,03$). Вишеструким понављањем процеса успело је да се количина N^{15} у NH_4NO_3 повећа на 73% од целокупне количине азота амонијака.

9) Елементарни деутеријум (D_2) знатно се разликује од обичног водоника (H_2) не само температурама топљења и кључања, већ и низом других особина. На пример, његова критична температура виша је за 5° а термичка дисоцијација молекула иде нешто теже. Таласне дужине деутеријума у видљивом делу спектра су мало веће: (приближно за 0,3 Å), него код обичног водоника. Равнотежни однос између орто- и пара-облика код њега је не 3 : 1 (сл. 416), већ 2 : 1. С ураним прахом деутеријум реагује приближно 4 пута спорије од протијума, а термичка постојаност UD_3 је мања од UH_3 .

Водоник мешаног типа HD (т.к. $-251,0^\circ$) може да се добије дејствујући на D_2O са LiAlH_4 . Занимљиво је, да термичка постојаност молекула HD је нешто већа, него молекула H_2 и D_2 .

10) Тешка вода се такође приметно разликује од обичне по многим својим особинама (осим оних наведених у главном тексту). Тако, она има нешто мање вредности диелектричне константе, површинског напона, индекса преламања и јонског производа ($[\text{D}^+][\text{OD}^-] = 2 \cdot 10^{-15}$), али већи вискозитет. Температура максималне густине тешке воде лежи на $11,6^\circ$.

Од хемиских реакција тешке воде најпростија је измена јона са обичним водом по схеми: $\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HDO}$. Равнотежа ове реакције померена је удесно ($K = 3,3$). У молекулу HDO јон D^+ је јаче везан са кисеоником, него јон H^+ . Овим је, изгледа, и условљено нагомиланавање деутеријума у обичној води при њеној електролизи.

Сам процес електролизе иде уз велики утрошак енергије: за добијање 1 кг D_2O потребно је утрошити више од 60 хиљада *квп*. час електричне енергије, тј три пута више, него при добијању тоне алуминијума. У вези с тим од великог интереса је метода производње D_2O на бази измене деутеријума између гасовитог водоника и воде (у присуству катализатора). Показало се да је, када се успостави равнотежа, концентрација деутеријума у води приближно три пута већа него у гасу. Вишеструким понављањем процеса у специјалним инсталацијама, може се на тај начин добити тешка вода у индустријским размерама.

11) Дејство киселина и база на тешку воду састоји се у делимичној замени водоника деутеријумом, при чему се равнотежа успоставља брже или спорије. То исто се дешава и са амонијумовим солима и амонијаком (и комплексно везаним). При додиру са тешком водом органска једињења замењују деутеријумом (до успостављања равнотеже) по правилу само оне водонике који су непосредно везани за атоме кисеоника и азота, који улазе у структуру молекула. Напротив, атоми H , везани за угљеник, обично не ступају у реакцију измене. На пример, у случају HCOOH замењује се деутеријумом само водоник карбоксилне групе, што доказује да код мравље киселине не постоји тауомерија по схеми: $\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{C}(\text{OH})_2$. Водоничи толуола ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) не замењују се деутеријумом, чак ни при дужем загревању са D_2O до 170° у присуству киселина или алкалија.

12) Од великог значаја постала је тешка вода за решавање разних биолошких проблема. Тако, стављајући привремено златне рибице у суд са разблаженом D_2O утврђено је да се потпуна измена воде између организма рибе и околне средине изврши већ за 4 часа.

Одређујући систематски количину деутеријума у мокраћи човека који је пре тога попио знатну количину разблажене D_2O , могло се утврдити да молекули воде пробаве у човечјем организму просечно 14 дана. Овај резултат указује на то да се попијена вода потпуно измењује са свом осталом водом организма (чија количина превазилази 60% од његове целокупне тежине). Огледима на мишевима било је доказано да се као храна у организам унесена маст (која у свом саставу садржи деутеријум) не потроши одмах, већ прелази у резерву организма, док се истовремено троши она маст која се већ као резерва налазила у организму. На сличан начин помоћу тешког изотопа азота N^{15} доказана је способност живог организма да за синтезу молекула беланчевине искористи азот амонијумових једињења.

13) Поред тешког водоника за објашњење различитих хемиских проблема могу се искористити и изотопи других елемената. На пример, помоћу HCl^{35} било је утврђено, да измена хлора између хлороводоника и хлорида других елемената иде брже са $AsCl_3$ и PCl_3 , спорије са $POCl_3$, врло споро са $SiCl_4$ и S_2Cl_2 и никако не иде са CCl_4 . Постојање брзе измене по схеми $^{14}NO + ^{15}NO_2 \rightleftharpoons ON^{14} - O - ^{15}NO \rightleftharpoons ^{14}NO_2 + ^{15}NO$ била је доказана тачношћу обичне структурне формуле анхидрида азотасте киселине (IX § 3 доп. 19).

Низ важних и занимљивих испитивања извршен је помоћу тешког изотопа кисеоника (O^{18}). На пример, реакција добијања естара (X § 2) може, уопште говорећи, да тече уз стварање воде по двама схемама: а) из водоника киселине и хидроксилне групе алкохола, б) из хидроксилне групе киселине и водоника алкохола. Ако је тачна прва схема, онда при сапонификацији естара кисеоник воде треба да уђе у састав створеног алкохола, а ако је тачна друга — у састав киселина. Када је била извршена реакција сапонификације са водом, обогашеном молекулима H_2O^{18} , утврђено је да се дешава ово друго, тј. да је правилна друга схема. У реакцији са анхидридом сирћетне киселине, етилалкохол делује такође као киселина а не као база.

При сличном проучавању хидролизе триметилортофосфата примећен је јак утицај реакције средине на карактер процеса: у алкалним растворима кида се углавном веза $P-O$, у киселим или неутралним — веза $O-CH_3$. Слична испитивања са неорганским кисеоничним киселинама утврдила су да је измена кисеоника могућа само под таквим условима (довољно слаба киселина или јако кисела средина) када је могуће делимично стварање у раствору одговарајућег слободног анхидрида. Проучавање процеса фотосинтезе (X. § 3 доп. 1) показало је, да кисеоник који се враћа у атмосферу настаје не из угљене киселине, већ из воде.

14) Као добар пример смањења јасно изражених особина због постојања изотопије може да послужи упоређење резултата испитивања живиних пара електронографском методом (XII. § 2 доп. 15), приказано на слици 448. Левни део се односи на посебан изотоп Hg^{198} , десни — на обичну живу (тј. смешу изотопа).

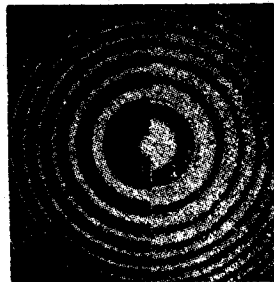
15) Изгледа да обично констатована практична независност изотопног састава елемента од места и облика налажења не важи само за земљину кору. Тако за гвожђе из земље и из метеорита утврђен је потпуно исти изотопни састав.

16) Постојање изотопије даје делимично објашњење за оне случајеве „неправилног распореда елемената по њиховом атомским тежинама (Ag и K, Co и Ni, Te и J, Th и Ra), који су раније били потпуно необјашњиви. Када постоји изотопија код оба елемента сваког узетог пара (или бар код једног од њих), онда пресудан утицај на величину просечне атомске тежине има релативан однос количине појединих изотопа. Расмотримо као пример случај аргона (ат. тежина 39,9) и калијума (ат. тежина 39,1), од којих сваки има три изотопа. Количине ових последњих (по броју атома) одређене су овим односима:

$$5Ar^{36} : 1Ar^{38} : 1580Ar^{40} \quad \text{и} \quad 7820K^{39} : 1K^{40} : 580K^{41}$$

У првом случају јако преовлађује тежи изотоп, у другом — лакши. Зато аргон и има већу просечну атомску тежину од калијума.

17) Из у главном тексту наведеног следује да свако место у периодном систему (бар код мешовитих елемената) садржи „плејаду“ атома који имају различиту атомску тежину. Смешити такву плејаду у једну ћелију периодног система, а да се притом не наруши општи карактер система, могуће је само у случају ако систем претставимо не у равни већ у простору. Очигледно је, да је овај прелаз са дводимензионалног претстављања на тродимензионалан важан корак на путу даљег развитка периодног закона.



Сл. 448. Електронограми Hg^{198} и обичне живе

§ 3. **Састав атомских језгара.** Пошто је маса електрона врло мала (0,00055-у јединицама атомских тежина), то практично сва маса атома мора бити усредсређена у његовом језгру. Према томе, величине релативних атомских тежина су карактеристичне управо за језгра одговарајућих атома.

Чињеницу да језгра неких тежих атома (U, Th итд.) имају сложену унутрашњу структуру показују већ радиоактивне појаве. Очигледно је, да не постоје никакви разлози да се осталим језгрима припише принципијелно различита структура, утолико пре што међу релативно лаким елементима постоје такође поједини претставници радиоактивних (Sm, Re, Lu, Rb, K). Напротив, водониково језгро могло би се сматрати као најпростије.

Још 1815 године Праут је поставио хипотезу, да сви хемиски елементи воде порекло од водоника. Сагласно овој водоничној хипотези, различити атоми морали би бити састављени из већег или мањег броја водоникових атома. А како је тежина сваког од њих узета за јединицу, то бисмо по томе имали очекивати да ће све атомске тежине бити цели бројеви.

При постављању своје хипотезе Праут се ослањао на тада познате, веома нетачне вредности атомских тежина, при чему је отступања од целих бројева приписивао грешкама огледа. Како су се доиста могле чинити такве грешке, а сама Праутова хипотеза претстављала је покушај врло занимљиве теорије, то је она у прво време после свог објављивања имала много присталица. Али уколико се експериментална техника усавршавала, утолико је постојало све јасније и јасније да су атомске тежине већине елемената доиста разломци. Дефинитивно је ово било доказано сасвим прецизним радовима Стаса (1865 год.), који је на овај начин формулисао свој став према хипотези Праута: „Дошао сам до апсолутног убеђења и пуног уверења, колико је већ могуће људском бићу да стекне уверење по стварима овакве врсте, да Праутов закон није ништа друго до илузија, чиста спекулација, одлучно противоречна огледу.“

Огромна већина научњака без икаквог приговора прихватила је такву оцену водоничне хипотезе. Међутим А. М. Бутлеров је био другог мишљења: „После класичних радова Стаса мора се примити чињеница да се атомске тежине не могу изразити целим бројевима (у односу на водоник), али се истовремено оне толико приближују целим бројевима, да се то не може сматрати као случајност, а тешко је сложити се са тим да Праутова хипотеза нема никакве реалне основе“. „Ја постављам питање: да није Праутова хипотеза под извесним условима потпуно тачна? Поставити такво питање — значи одлучити се негирати сталност атомских тежина, а ја мислим, доиста, да нема разлога унапред прихватити такву сталност.“

Као што се даље показало, тачно је било баш мишљење А. М. Бутлерова (1882 год.). Већ прва испитивања помоћу масеног спектрографа показала су да су хемиски одређене атомске тежине само просечне вредности и да су оне за поједине изотопе приближно цели бројеви. Самим тим отклоњен је био главни разлог против водоничне хипотезе.

Свако атомско језгро има две основне карактеристике — набој и масу. Пошто су најпростији структурни састојци водоникова атома протон и електрон, то би најприродније било претпостављати да из тих ис их састојака морају бити саграђена атомска језгра и тежих елемената. Са овог гледишта маса карактеристична за једно или друго језгро потиче само од протона које је језгро „сабрало“ а маса сваког протона приближно је једнака јединици атомских тежина. Отуд следује да број протона који се налазе у језгру сваког тешког атома мора бити једнака његовој атомској тежини (A).

Али такво нагомилавање протона дало би језгру позитиван набој (Z), који би такође бројно био једнак атомској тежини. Међутим, уствари пози-

тивни набоји атомских језгара су знатно мањи. Према томе, један део протона морао би бити неутрализован електронима, који би се налазили у самом језгру. Број таквих електрона језгра (E) једнак је разлици између атомске тежине и позитивног набоја језгра, тј. $E = A - Z$. Очигледно је да је такво протонско-електронско тумачење састава атомских језгара потпуно у складу са идејама водоничне хипотезе. Оно се одржало у науци све до 1932 године, када је, захваљујући открићу нових елементарних честица, постало могуће тумачење овог питања на сасвим други начин.

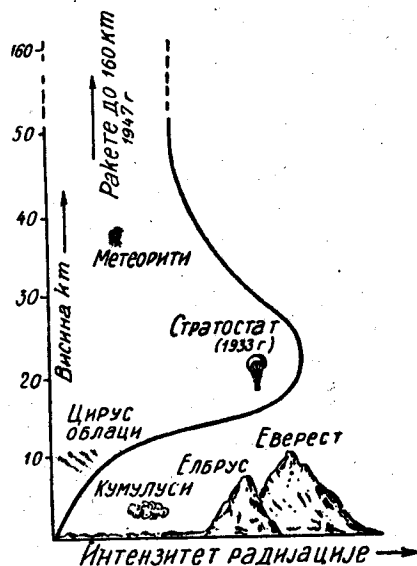
Још је 1930 године било примећено да се при бомбардовању берилијума α -честицама издваја неко зрачење, које лако пролази кроз слој олова од неколико сантиметара дебљине. Првобитно се претпостављало да њега чине врло тврди γ -зраци. Међутим, на основу низа огледа било је доказано (Чедвик, 1932 год.) да „берилијумово зрачење“ претставља уствари сноп честица масе приближно једнаке јединици и набоја једнаког нули. Ове честице назване су *неутрони*.

Немајући електричног набоја, неутрон не скреће са свог праволинијског пута, при сусрету с језгрима атома (једино ако се непосредно не судари са њим) и пролази слободно кроз електронске омотаче. У вези с тим стоји и сасвим слаба апсорпција неутрона од стране разних материја. С друге стране, из истих разлога јонизационо дејство неутрона на атоме и молекуле са којима се сусреће сасвим је незнатно, и због тога се његове путање не могу непосредно фотографисати помоћу кондензационе коморе.

Што се тиче природе неутрона то су га после открића сматрали као производ тесне везе протона са електронима. Са тог гледишта неутрон би био сложена честица састављена из две простије. Али већ годину дана касније показало се да је могућа и друга једна претстава о њему.

При раду са кондензационом комором примећено је да се понекад у њој појављују трагови путања некаквих честица чак и онда када је намерно искључено свако спољашње зрачење. Помоћу специјално разрађене методе аутоматског фотографисања било је снимљено више од 500 таквих спонтано насталих трагова (Блекет и Окиалини, 1933 год.). Показало се да већина од њих одговара путањима појединих брзих електрона. Међутим на неким фотографијама биле су читаве групе таквих трагова, које су се гранале из појединих тачака које су лежале обично у материјалу коморе. Такви „млазеви“ (а и путања појединих електрона) по правилу су управљени одозго надоле.

Појава млазева настаје под дејством *космичких зракова* који стално падају на земљу долазећи из васионе. Резултати испитивања ових зракова показали су да с надморском висином расте њихов интензитет по кривој претпостављеној на слици 449.



Сл. 449. Крива промене интензитета космичких зракова са висином

Што се тиче порекла космичких зракова засада још не постоји једно одређено схватање. Они су нехомогени по саставу и располажу огромним резервама енергије, због чега је способност разних материја да задрже ову радијацију веома мала. Тако је непосредним огледом било доказано да ни слој воде дебљине једног километра није у стању потпуно да их задржи.



Сл. 450 Траг пара: електрон-позитрон

Дејствујући на језгра атома, космички зраци проузрокују поменућу појаву „млазева“ која се понекад опажа у кондензационој комори. Подвргнувши ову дејству магнетног поља, Блакет и Окналини опазили су на неким фотографијама „виле“, које су се састајае из две путање приближно једнаке по свом карактеру и дужини, али скренуте у супротном правцу (с. 450). Пошто један од тих трагова, несумњиво, припада електрону, други би морао одговарати честици која има приближно исто такву масу као и електрон, али супротан набој. Самим тим била је убедљиво потврђена претпоставка о постојању *позитрона*, учињена већ раније.²

Трајање живота позитрона (у ваздуху) мери се величином реда милионитих делова секунде. Оно је доста велико да би се могло посматрати у кондензационој комори, али у исто време и доста мало да би се могло објаснити зашто позитрон није био раније откривен другим методама. Пошто комбинација позитрона са неутроном мора очигледно дати протон, овај се може сматрати као сложена честица која се састоји из две простије.³⁻⁵

Сва ова сад поменута открића дала су нам *четири* „просте“ структурне јединице атомског језгра: електрон, протон, неутрон и позитрон. Од сложенијих творевина нарочити значај за нуклеарну хемију имају језгра хелијума (α -честице) и језгра деутеријума — деутрони (деутони). Набројане честице окарактерисане су следећим подацима:

Име	електрон	протон	неутрон	позитрон	α -честица	деутрон
Ознака	β	p	n	e^+	α	d
Набој	1 -	1 +	0	1 +	2 +	1 +
Маса	0,00055	1,00757	1,00893	0,00055	4,00280	2,01416

Масе су изражене у такозваним атомским јединицама и свака од њих представља $1/16$ масе атома O^{16} (и једнака је $1,66 \cdot 10^{-24}$ *г*р).

Раније набројаним честицама потребно је додати још једну, чије је постојање засада није потврђена непосредним огледом, али је ван сумње. Ова честица — *неутрино* (ν) — окарактерисана је нултим набојем и изванредно малом масом.⁶

Сам по себи сумарни састав језгра уколико је одређен вишком позитивног набоја (Z) и атомском тежином (A), може се изразити — не помоћу четири већ само помоћу две од поменутих „простих“ честица. По овом питању могућа су, уопште говорећи, три разна гледишта, која схематски можемо овако претставити:

I	II	III
Протони (A) и електрони ($A-Z$)	Неутрони ($A-Z$) и протони (Z)	Неутрони (A) и позитрони (Z)

Опште признато је друго гледиште, према којем се *ајџомско језгро* састоји од Z протона и $(A-Z)$ неутрона. Другим схемама противуречи низ

теориских схватања, која не допуштају да у језгру буду наелектрисане честице мале масе. Према протонско-неутронској теорији структуре језгра као елементарне сматрају се о б е честице. Притом се допушта могућност прелаза једне у другу:

$$\begin{aligned} \text{неујрон} &\rightleftharpoons \text{јројон} + \text{елекјрон} \\ \text{јројон} &\rightleftharpoons \text{неујрон} + \text{јозийрон} \end{aligned}$$

Овај прелаз се врши уз учешће неутрина.

Са овога гледишта електрон или позитрон не налазе се првобитно у тешкој честици и „рађају“ се тек при њеној трансформацији (слично фотону при прелазу надраженог атома у нормално стање). Такво „рађање“ електрона дешава се на пример, при радиоактивном β -распадању.

Честице (неутрони и протони) које улазе у састав атомских језгара често се зову заједничким именом *нуклеона*. Схематски приказ састава атомских језгара различитих елемената дат је шрафираном површином на слици 451. Као што се из њега види, однос између броја неутрона ($A-Z$) и броја протона (Z) са повећањем редног броја (Z) повећава се од јединице приближно до 1,6. Друкчије речено, језгра тешких атома су релативно богатији неутронима. Ова чињеница, да је састав језгра изражен не линијом већ једном равни условљена је изотопијом.

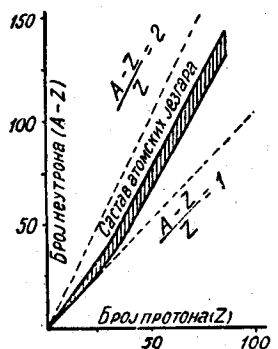
Што се тиче узајамног распореда појединих саставних делова језгра, засада још није ништа одређеније познато. Постављање ма какве теорије у том правцу наилази пре свега на тешкоће у вези са изванредном густином структуре језгра. Тако, радијус уранина језгра цени се на 10^{-12} см, што је пет хиљаду пута мање од радијуса водоникова атома. Међутим, у врло малој запремини тог језгра треба на неки начин сместити 92 протона и 146 неутрона.⁸⁻¹⁰

Упркос оваквог нагомилавања истоимено наелектрисаних честица (протона) у атомском језгру, оно се по правилу, не само не распада спонтано већ је веома постојано. Очигледно је да таква постојаност може да настане само услед тога да се између саставних делова атомских језгара јављају неке моћне силе привлачења. Природа ових сила засада још није разјашњења.^{11,12}

Постојање моћних сила привлачења у језгру непосредно се потврђује даље изложеним схватањима, заснованим на тачним вредностима атомских тежина. Усавршавање метода масене спектрографије омогућило је да се утврди да масе појединих изотопа показују отстапања од целих бројева. Мада су ова мања за 0,1% од величине масеног броја (тј. атомске тежине изражене целим бројем), ипак она донста постоји, као што се види из ових примера:

Тип атома ...	H ¹	He ⁴	Cl ³⁵	Cl ³⁷	Sn ¹²⁰	Hg ²⁰⁰	O ¹⁶
Тачна атомска тежина ...	1,00812	4,00390	34,9787	36,9775	119,912	200,016	16,00000

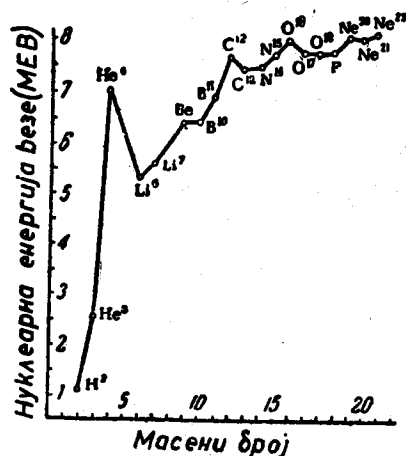
За израчунавање масе атомских језгара потребно је да се од ових маса одузме маса спољњих електрона. На пример, за језгро хелијума (α -честице) добија се $4,00390 - 2 \cdot 0,00055 = 4,00280$.



Сл. 451. Схема састава атомских језгара

Са гледишта претстава о синтези језгра из елементарних честица, стварање језгра хелијума може да се замисли да тече по схеми: $2p + 2n = \alpha$. Али се притом јавља приметно неслагање у величини маса. Према схеми постајања, требало би очекивати да ће маса α -честице бити једнака $2.1,00757 + 2.1,00893 = 4,03300$, док је уствари она једнака $4,00280$. Разлика износи свега $0,03020$, али би њу требало на неки начин објаснити.

Пут ка овоме објашњењу први је показао Д. И. Менделјејев (1872 год.): „Нема разлога мислити, да n тежинских делова једног елемента или n његових атома, дајући један атом неког другог тела, дају исто n тежинских делова, тј. да ће атом другог елемента тежити тачно n пута више него атом првог. Ја сматрам да је закон о одржању тежине само један облик закона о одржању сила или кретања. Све зависи, дабоме, од нарочите врсте кретања материје и нема никаквог разлога негирати могућност трансформације овог кретања у хемиску енергију или неки други вид кретања“.



Сл. 452. Енергија везе код лакших језгра

није наведено, стварање хелијумовог језгра из елементарних честица у вези је са приметним смањивањем масе (тзв. дефектом масе). Ово значи да се овај процес дешава са огромним енергетским ефектом. Пошто атомској јединици масе одговара енергија од 931 мев , то потпуна једначина стварања четири грама хелијумовог језгра добија облик:

$$2p + 2n = \alpha + 931 \cdot 0,03020 = \alpha + 28 \text{ мев}$$

При срачунавању на 4 грама хелијумових језгара ово даје 646 млн. ккал. За добијање исте количине енергије на рачун сагоревања каменог угља, посебно је око 85 *м* угља. Ово упоређење јасно показује да се енергетски ефекти код нуклеарних процеса не могу упоређивати са ефектима обичних хемиских реакција.

Ако се целокупна енергија стварања неког од језгра из елементарних честица (такозвани ефект паковања) подели са његовом масом, онда се резултат таквог делења назива „нуклеарна енергија везе“ и даје релативну карактеристику постојаности одговара-

Квантитативна веза између масе и енергије била је пронађена знатно касније (Ајнштајн, 1905 год.). Ако се маса (m) изрази у грамовима, а енергија (E) у ерговима, онда ће једначина *узајамне везе* имати облик $E = mc^2$, где је c — брзина светлости ($3 \cdot 10^{10} \text{ см/сек}$).

Према овој једначини, свакој промени енергије одговара промена масе и обратно. Због тога се, на пример, маса једног тела у кретању већа од масе тог тела у миру, врелог — већа него хладног итд. Али услед огромне бројне величине множитеља c^2 , сличне промене масе код свих обичних процеса сасвим су незнатне и зато се не могу приметити.¹³⁻¹⁵

Друкчије стоји ствар код нуклеарних трансформација. Као што је ра-

јућих језгара. Код лаких атома ова се енергија мења неправилно (сл. 452), а затим се благо повећава до пљоснатог максимума (око 8,6 мев) који обухвата елементе 4 и 5 периоде. Даље се енергија везе постепено смањује, долазећи у 7 периоди до 7 мев. Слично смањење постојаности језгара добро се слаже са постојећом јасно израженом радиоактивношћу код најтежих елемената.¹⁶

Допуне

1) Постојање космичких зракова било је откривено 1912 године. Дуго време они су се сматрали као необично тврдо γ — зрачење, али се затим показало да се у саставу п р и м а р н и х космичких зракова углавном налазе протони, донекле хелијумова језгра и у врло малој количини — језгра тежих атома. Све ове позитивно наелектрисане честице имају огромну енергију реда милијарда мев и они се крећу у васонни с огромним брзинама.

Улазећи у земљину атмосферу, оне већ на висини од око 50 км почињу приметно да реагују са језгрима атома које сусрећу услед чега се углавном стварају мезотрони (мезонни). То су „полутешке“ честице са масама реда 0,15 (у јединицама атомских тежина) и јединичним негативним или позитивним набојем. Ове честице су врло непостојане (у стању мрровања они могу постојати не дуже од милионитог дела секунде) и лако се распадају стварајући електроне односно позитроне.

У слоју атмосфере од 50 до 20 км скоро сви примарни космички зраци потпуно утреше своју енергију, која се преноси на секундарно космичко зрачење које су они изазвали. Ово се углавном састоји од мезотрона, електрона, позитрона и — зракова. Као што се види из слике 449, целокупна јонизацијна способност космичког зрачења (мерена помоћу јонизационог бројача) је максимална на висини од 22 км, а са даљим смањењем висине брзо опада.

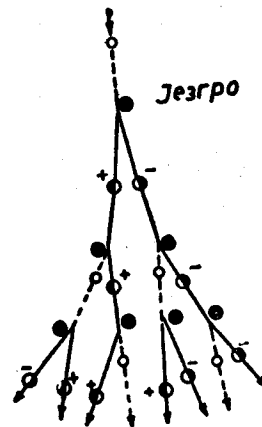
Космички зраци који достижу земљину површину могу се поделити на „меке“ и „тврде“. Први се апсорбују слојем олова дебљине од 10 см и састоје се углавном од електрона и позитрона. Други се састоје углавном од мезотрона и имају много већу моћ продирања. Сваки квадратни сантиметар земљине површине на нивоу мора добија у једном минути 1—2 честице космичког зрачења, а на висини од 5 км — 15 честица. Енергија већине од њих достиже хиљаде мев (док код најтврђих зракова радиоактивног порекла она је свега око 9 мев).

2) Д. В. Скобелцин (1929 год.) је први приметио трагове које би одговарали позитронима у кондензационој комори која се налази под дејством магнетског поља, али су се они сматрали као трагови електрона који су доспели у комору одоле. Објашњење ових трагова, као припадајућим позитронима, дао је Андерсен (1932 год.), а тачност овог објашњења је дефинитивно утврђен у главном тексту наведеним огледима Блекета и Окиалинија.

3) На слици 450 приказан пар постаје путем једновременог „рађања“ електрона и позитрона по схеми: $\gamma = \text{електрон} + \text{позитрон}$. Овај процес дешава се при пролазу фотона са енергијом већом од 1,02 мев у близини језгра неког атома (његова вероватноћа је пропорционална енергији фотона и квадрату набоја језгра). Сувишна енергија фотона (већа од 1,02 мев) прелази при томе у кинетичку енергију језгра и „новорођених“ честица. Напротив, при дејству позитрона на електрон они се претварају у два супротна усмерена фотона, енергија сваког од њих износи 0,51 мев (плус половину збирне кинетичке енергије обе честице). Тиме позитрон и завршава своје кратко битисање на земљи.

Треба приметити, да за сличне трансформације наелектрисаних честица у фотоне (и обратно) не постоје никакве принципијелне примедбе.

4) Када довољно брзи електрон или позитрон пролети близу атомског језгра, он губи један део енергије путем испуштања фотона. Вероватноћа стварања овог „зрачења услед кочења“ пропорционална је брзини честице и квадрата набоја језгра. Енергија насталог фотона може бити веома различита, али је увек једнака кинетичкој енергији коју је изгубио електрон или позитрон.



Сл. 453. Схема развоја млаза.

Пошто је способност честице за „зрачење услед кочења“ обрнуто пропорционална квадрату њене масе, то за мезотроне оно је неупоредљиво мање карактеристично. Знатно већа „тврдоћа“ мезотрона у поређењу са електронима и позитронима условљена је наглим смањењем губитака на зрачење услед кочења.

5) Комбинација зрачења услед кочења са „рађањем парова“ управо и омогућује стварања млазева на рачун космичких зракова. На слици 453 показана је схема развоја таквог млаза, у чијем се почетку налази фотон велике енергије (као што се из схеме види такав почетак може да буде и довољно брзи електрон или позитрон). Брзо повећање броја честица праћено је одговарајућим смањењем њихове енергије. Зрачење врло великих млазева који понекад настају у атмосфери, показало је да енергија њиховог првобитног извора може да има огромне вредности реда од десетине милијарда *мег*.

6) Потребе постојања неутрина произилази пре свега из теоретског схватања. На пример енергија β -распадања неког радиоактивног елемента требало би да буде стална, а уствари електрони излећу са врло различитим брзинама, тј. енергијама (види сл. 438). Ова противречност отпада, ако се претпостави да истовремено излеће и неутрино чија се енергија одређује разликом између максимално могуће и карактеристичне за дати електрон. Распадање космичких мезотрона такође мора стајати у вези са стварањем не само електрона или позитрона, већ и неутрина.

Због одсуства набоја и због мале величине масе, неутрино је сличан фотонима, али продорна способност једних и других врло је различита; док многе материје више или мање лако апсорбују фотоне (тј. они предају своју енергију материји), дотле су све материје практично прозрачне за неутрино. Због тога се неутрино не може непосредно посматрати. Међутим, реалност његовог постојања потврђује се на основу огледа у вези са пажљивим проучавањем неких нуклеарних ефеката типа радиоактивних емитавања.

7) Занимљиве резултате даје упоређење релативне распрострањености у земљиној кори атома са различитим бројем протона и неутрона у језгру (дато је у атомским %):

Број протона	парни	непарни	парни	непарни
Број неутрона	парни	парни	непарни	непарни
Целокупна количина ...	73,17	25,77	1,03	0,03

Ако се из прве рубрике изузме кисеоник (52,3%), онда постаје нарочито очигледно, да парни или непарни број протона има релативно мали значај. Напротив, зависност распрострањености атома у природи од парног или непарног броја њихових нуклеарних *неутрона* изражена је врло оштро. Чиме је условљена ова зависност засад није познато.

8) Радијуси (r) појединих атомских језгара могу се приближно изразити формулом $r = 1,5 A^{1/3} \cdot 10^{-13}$ *см*. Отуд следује, да је запремина језгра управо пропорционална његовој маси (A) и да је густина свих језгара приближно једнака. Ова се може изразити огромном цифром реда 10^{14} *г/см³*, тј један кубни сантиметар нуклеарне материје треба да тежи око 100 *млн. ш*.

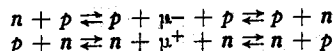
9) Постојање неких одређених правилности у унутрашњој структури атомских језгра очигледно показује *изомерија језгра*. Ова се последња испољава различитим понашањем у погледу распадања појединих језгара који имају исте главне карактеристике — набој и масу. На пример, код језгара са набојем 83 и масом 212 (ThC) који се налазе у радиоактивном низу торијума, може да настане α -распадање и β -распадање, при чему се 1/3 свију језгара распада по првом типу, а 2/3 — по другом. Отуд следује, да ова језгра могу имати најмање две различите унутрашње структуре (од којих се једна сматра као нормална, а друга — као одговарајућа надраженом стању језгра).

10) Нормалне стање атомског језгра одговара случају када се нуклеони налазе на најнижим могућим енергетским нивовима. Постепено попуњавање ових последњих води вероватно, слојастој структури тешких језгара, која је донекле аналогна структури електронских омотача атома. По другим претставама језгро нема сличне структуре (јер не постоји центар привлачења) и кретање нуклеона је у њему више или мање хаотично. Могуће је, да је прво гледиште правилније у односу на нормална језгра, а друго — на јако надражена.

Интензивност кретања честица у језгру треба да је врло велика: просечно време пролаза нуклеона кроз јединицу нуклеарног отстојања ($1 \cdot 10^{-13}$ *см*) — нуклеарна јединица времена — може да се оцени на око 10^{-21} *сек*. Ако се прерачуна на температуру (II § 1 доп. б) ово одговара 40 милиона степена.

11) Главне особине *нуклеарних сила* јесу њихова знатна величина и врло мали радијус дејства. Овај последњи износи свега око $2 \cdot 10^{-13}$ *см*, тј. нуклон може да реагује само са својим *најближим* суседима.

Природа сила привлачења неутрона и протона тумачи се као ефекат настао услед измене мезотрона (μ) по схемама:



Ова теорија је била разрађена још пре проналаска мезотрона и тачно је претсказала његове особине. Силе привлачења између нуклеона истог типа она не објашњава, али оне могу бити изгледа, објашњење помоћу неутралних мезотрона — неутрета (чије је постојање било недавно доказано). Друге неке разрађене теорије о нуклеарним силама не постоје.

12) Различито од сила привлачења, узајамно одбијање делује између s и x појединих позитивних набоја језгара. Због тога се оно брзо повећава са повећањем целокупног нуклеарног набоја. Услед извесног, разблаживања неутронима јако наелектрисаних језгара настаје повећање њихове постојаности, јер јаче слаби кулоновско одбијање, него нуклеарне силе привлачења. Овим је и условљен, општи карактер промене нуклеарног састава (види сл. 451).

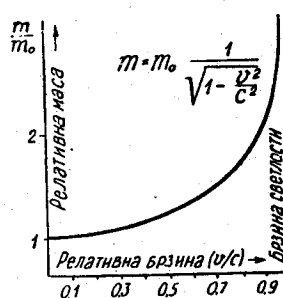
13) Зависност масе честице (m) од њене брзине (v) приказана је на слици 454, из које се види да приметно повећање масе настаје само код врло великих брзина. Тако, чак за 100 хиљаду km/sec , прираст је само 12%, а маса се удвостручи тек код 260 хиљада km/sec . Напротив, код још већих брзина она се врло брзо повећава и асимптотички се приближује бесконачности за брзину једнаку брзину светлости у вакууму ($3 \cdot 10^{10} cm/sec$). Из овог следује, да се ова последња не може постићи ни за какву честицу која има масу мировања различиту од нуле (m_0).

Само мировање честице треба да се схвати као да нема механичког премештања. „Свако мировање, свака равнотежа су релативни, они имају смисао само у односу на један или други одређени облик кретања“ (Е н г е л с).

14) При прелазу од вакуума ка другој прозачној средини, брзина светлости се смањује пропорционално повећавању индекса преламања средине. Према томе кретање честица брзином која је једнака или чак и већа од брзине светлости (у датој средини) постаје понекад могућа. Сличан случај је посматран за кретање врло брзих електрона у неким течностима, при чему се показало да постаје карактеристична светлост.

15) Из изложеног у главном тексту следује да закон о одржању тежине при хемиским реакцијама (§ 2) није сасвим тачан. Пошто се скоро свака оваква реакција дешава са издвајањем или апсорбовањем енергије, морала би се у одговарајућој мери мењати и маса реагујућих материја. Али енергетски ефекат од 1 $kcal$ одговара приближној промени масе за свега $5 \cdot 10^{-11} gr$. Ако се резултати сведу на један грам реагујућих материја, онда од свих обичних хемиских реакција термичка дисоцијација водоникова молекула претставља реакцију највећег енергетског ефекта. Енергија те реакције за 1 gr износи око 50 $kcal$, што би одговарало промени масе од свега $2,5 \cdot 10^{-9} gr$. С обзиром да ова величина лежи далеко испод границе тачности мерења, поменути закон практично задржава за обичне хемиске реакције сав свој значај.

16) Као што је раније примећено, поједини случајеви природне радиоактивности примећени су и код лакших елемената. Међутим, они се односе не на елементе у целини, већ на поједине изотопе. Од њих Sm^{147} (15,1% у изотопној смеси) о карактерисан је α -распадањем са дужином домета од 1,12 cm и периодом полураспадања од $2 \cdot 10^{11}$ год. За β -радиоактивне изотопе карактеристичне су ове процентне количине и полупериоде распадања: Re^{187} — 62,9% и $4 \cdot 10^{12}$ год., Lu^{176} — 2,5% и $7 \cdot 10^{10}$ год., Rb^{87} — 27,2% и $6 \cdot 10^{10}$ год. K^{40} — 0,011% и $1 \cdot 10^9$ год. Радиоактивно распадање K^{40} игра велику улогу у топлотном билансу земље (§ 1 доп. 5).

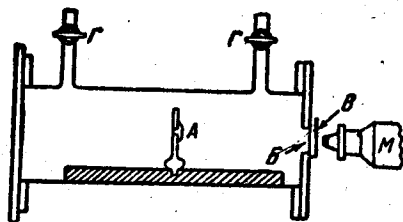


Сл. 454. Зависност масе од брзине

§ 4. Трансмутација елемената. Први радови *вештачке* трансмутације елемената извео је 1919 године Редерфорд, искоришћујући за остваривање овог процеса радиоактивне материје које испуштају α -зраке. Већ је раније било познато да при сударима са молекулима водоника α -честице кад-кад избацују из њих протоне, који имају знатно већу брзину и дужину до-

мета него саме полазне α -честице. Ова појава може да се проучава помоћу апаратуре показане схематски на сл. 455.

Апаратура се састоји од херметички затвореног месинганог сандучета у чијој се унутрашњости налази радиоактиван препарат, нанесен на плочицу А. На једној челној страни сандучета налази се мали отвор Б, покривен танком металном плочицом. Одмах иза плочице стављен је картон са сулфидом цинка В, на коме се сцинтилације могу посматрати помоћу микроскопа М. Славине Г служе за пуњење сандучета гасом који се испитује и за стварање смањеног притиска (у циљу повећања дужина домета честица).



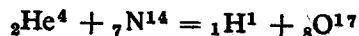
Сл. 455. Схема апаратуре Редерфорда.

Мењајући растојање између А и Б или стављајући између Б и В танке листиће лискуна, могуће је регулисати задржавање честица на њиховом путу до картона и тако издвојити брже честице од спорих. На тај начин је било утврђено да се чак и при потпуном задржавању α -честица ипак на картону с времена на време појаве слаби одблесци, проузроковани ударом протона избачених из водоникових молекула. Дужина домета ових (срчунато на кретање у ваздуху) износила је 28 см.

Очигледно је да избацивање протона из молекула водоника не значи још трансмутацију елемената. Али замењујући у апарату водоник азотом, Редерфорд је такође приметио сцинтилације проузроковане ударима брзих протона о картон. Максимална дужина домета ових достиже 40 см, тј. била је друкчија но у случају водоника. Ближе проучавање питања показало је, осим тога, да избацивање протона бива у свим правцима у приближно једнаким износима (ма да са различитим дужинама домета). Све је несумњиво указивало на то да они постају из самих језгара азота под утицајем α -честица које су на та језгра налетала. Са таквом претставом лепо се слаже и релативна реткост протонских сцинтилација на картону. Бројање ових сцинтилација показало је да један избачен протон долази приближно на 50.000 α -честица.

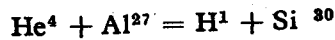
Употреба кондензационе коморе за фотографска снимања путања судара α -честица са језгрима, омогућила је да се дубље уђе у суштину самог процеса. Показало се да се путања α -честица после судара дели на две гране (сл. 456). То показује да α -честица која разбија језгро бива од овог ухваћена, а не одбијена, јер бисмо у противном случају морали имати три гране (једну која одговара истргнутом протону, другу — остатку језгра и трећу — самој α -честици). Истом резултату води однос дужине домета протона и остатка језгра, који мора бити утолико већи, уколико је последњи тежи. Тачна мерења обеју грана добијених на фотографијама јасно говоре за то да маса остатка језгра азота не треба да буде 13 већ 17. Цео процес је, према томе, нуклеарна реакција измене.

Пошто се при прелазу од полазних атома ка завршним мора очувати не само збир масених бројева, већ и збир редних бројева (тј. набоја језгара), то ова реакција може да иде само са стварањем изотопа кисеоника по схеми:



Као што рачун заснован на дужинама домета показује, целокупна кинетичка енергија производа створених из азотовог језгра мања је од енергије налетеле α -честице.

У вези са једначином, енергетски ефект нуклеарне реакције одређује се разликом тачних маса почетних и крајњих производа. За дати случај имамо: $14,00751 + 4,00390 = 18,01141$ и $17,00450 + 1,00812 = 18,01262$, тј. завршни производи су тежи од почетних. То значи да ова трансмутација елемената бива са апсорпцијом енергије ($1,1$ мев). Напротив, сличан процес по схеми:



иде са издвајањем енергије ($2,3$ мев). Уједно с тим, трансформација Al још је ређа него што је био случај код азота; од сваких 125 хиљада α -честица само једна у датом случају избацује протон.

Трансмутоване количине елемената у оба случајева су сасвим незнатне. На пример, за добијање једног кубног милиметра водоника из алуминијума потребно је било подвргнути овај за време од 6 година дејству α -зракова добивеном од 1 килограма радијума. Очигледно је да овакви процеси не могу бити практично искоришћени.

Овоме је у знатној мери узрок и то што се бомбардовање α -честица радиоактивног порекла не може ни на који начин регулисати. Са једне стране, нема могућности да се произвољно мења број „метака“ и сила дејства сваког од њих, а са друге стране — и сам правац његова излетања остаје изван наше контроле. Број успешних погодака је, према томе, сасвим незнатан у поређењу са бројем испалених метака и само једна α -честица од неколико десетина или стотина хиљада успева да изврши трансмутацију језгра.

Несравњено веће перспективе ствара метода бомбардовања атомских језгара вештачки добивеним снопом наелектрисаних честица — протона, деутрона или хелијумових језгара. Ове честице се лако стварају дејством електричног пражњења на одговарајући разређени гас (водоник, деутеријум или хелијум), при чему се из једног литра таква гаса може, уопште узевши, добити више „метака“ него што даје за недељу дана једна тона чистог радијума. Подвргавајући добијене честице комбинованом дејству електричног и магнетног поља, постиже се да се оне скупе у узан сноп и да им се да жељена брзина и одређени правац. Такав сноп наелектрисаних честица је, према томе, у великом степену већ стављен у нишан, чиме се ова метода принципијелно разликује од методе бомбардовања α -честицама радиоактивног порекла.

Практично најупотребљивији апарат за добијање моћних снопова брзих наелектрисаних честица је такозвани *циклотрон* (Лауренс, 1930 год.) чији је општи изглед приказан на слици 457. Његов главни радни део састоји се из две половине металних полудиска, смештене у вакууму на извесном одстојању једне од друге (Д, сл. 458). Оне су обе везане за генератор наизменичне струје високе фреквенце и налазе се под утицајем јаког магнетног поља управљеног нормално на њихове површине.

Сноп наелектрисаних честица који долази из централног дела апарата (К) у простор између оба полудиска (дуанта) под утицајем магнетног поља прелази у кружно кретање. Фреквенца наизменичног електричног поља изабрана је тако да кад год се честице налазе између оба полудиска, оне добијају убрзање. Захваљујући постепеном његовом убрзању, путања снопа добија облик спирале. На крају пута сноп честица одбија се од



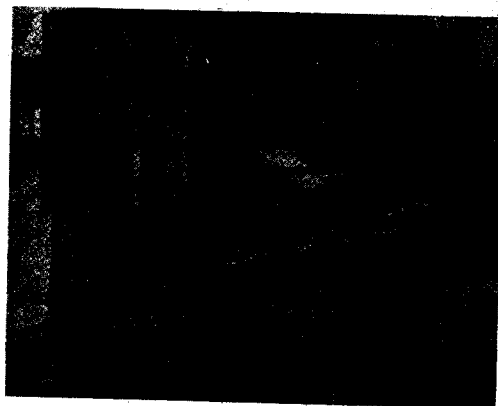
Сл. 456. Судар α -честице с азотовим језгром

негативно наелектрисане плочице (Π) и изилази из апарата са брзином која одговара датим условима.¹⁻³

Још пре дефинитивне израде конструкције циклотрона (1932 год.) великих број нуклеарних трансмутација био је проучен употребом α -честица радиоактивног порекла као „метцима“. Међутим присуство два позитивна набоја на самој α -честици ограничавало је примену ове методе на релативно лаке елементе: при прелазу на атоме са језгрима који имају велико позитивно наелектрисање, знатно се повећава одбијање α -честица од стране ових атома тако да вероватноћа продирање честица у језгро брзо постаје сасвим незнатна.

Због тога трансмутације дејством α -честица радиоактивног порекла опажене су само код елемената који имају редни број приближно испод двадесет.⁴

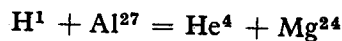
Док је максимална енергија α -честица радиоактивног порекла 8,8 *меv* (ThC'), дотле помоћу савремених циклотрона могу да се добију снопови наелектрисаних честица усмерених у одређеном правцу са енергијом до хиљаду *меv* и таквом моћности која превазилази број α -честица који за то исто време даје један килограм чистог радијума. Тим самим примена дејства α -честица је знатно проширена.



Сл. 457. Општи изгледи циклотрона

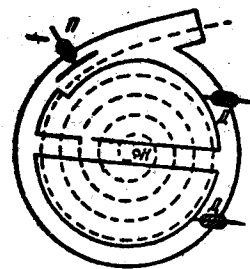
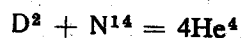
Међутим још веће перспективе пружа примена протона и деутрона. Као што се из сл. 459 види, њихова продорна моћ, при истој кинетичкој енергији, је много већа него код α -честица. Ово је у вези са двоструко већом набојем ових последњих, услед чега је јонизација молекула с којима се сусрећу знатно већа, при чему се губи енергија. Уједно с тим мањи набој протона и деутона знатно олакшава њихово приближавање атомским језгрима.

Помоћу протона и деутрона извршена је трансмутација већине хемиских елемената. Као пример дата је нуклеарна реакција настала при бомбардовању алуминијума протонима:



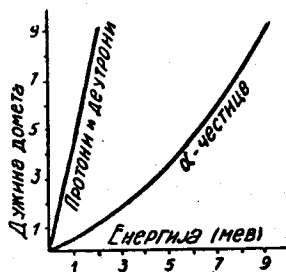
Овај процес иде са релативно незнатним издвајањем енергије (1,6 *меv*). У суштини он је обрatan онима који обично настају при бомбардовању са α -честицама: док се тамо ствара сложеније језгро, овде се, напротив, ствара простије.

На слици 460 приказан је резултат бомбардовања азота са деутронима, забележен у дебелом слоју фотографског филма и који се може изразити реакцијом по схеми:

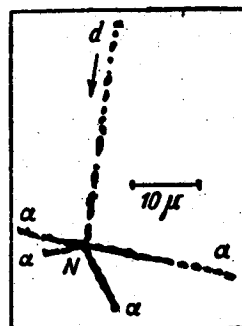


Сл. 458. Схема рада циклотрона

Ова реакција тече уз знатан енергетски ефект (6,2 мев), што објашњава велику кинетичку енергију створених α -честица. Као што се на слици види, дужине домета наелектрисаних честица у фотографском слоју једнаке су свега неколико десетина микрона, тј. не могу се упоредити са дужинама њихових домета у ваздуху.⁵⁻⁷



Сл. 459. Енергија и дужина домета у ваздуху



Сл. 460. Траг трансмутације азота и хелијум

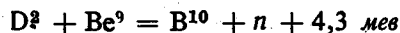
Најефективнији „метак“ за остварење нуклеарних трансмутација је н е у т р о н. Отсуство набоја знатно олакшава продирање неутрона у атомска језгра при чеоном судару. Због тога је вероватноћа да ће се под дејством неутрона остварити трансмутација језгра далеко већа него што је случај с α -честицама, деутронима или протонима под једнаким условима.

Најпростији извор неутрона је стаклена ампула, у којој се налази берилијумов прах помешан са радијумовом соли. Ако је количина ове последње 0,1 гр, реакција иде по схеми



и даје неколико стотина хиљада неутрона у секунд.

Много интензивнији њихови снопови могу се добити помоћу циклотрона бомбардовањем плочице металног берилијума деутронима:



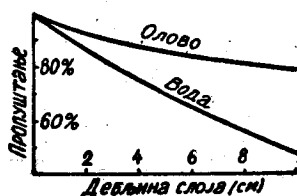
Неутрони почињу да се јављају када је енергија деутрона око 5 мев и њихов принос се брзо повећава са повећавањем енергије деутрона. Мада циклотрон средње величине може дати 10^{12} неутрона у секунди, за нуклеарне трансмутације може да се искористи само њихов мали део.

Неутрони добијени на један или други начин, обично имају велику кинетичку енергију и огромну почетну брзину. Као што је раније наведено, такви брзи неутрони лако пролазе кроз доста дебеле слојеве разних материја. Битна је чињеница, да зависност „прозрачности“ ових последњих од њихове приходе у односу на неутроне има потпуно други карактер него у осталим случајевима. На пример, олово боље задржава све врсте радиоактивног зрачења него што то чини вода, док код неутрона постоји обратна појава (сл. 461).

Ово је условљено тиме, што успоравање брзих неутрона настаје углавном због тога што они губе брзину при судару са језгрима атома који сусрећу. Пошто предаја кинетичке енергије неутрона језгру које он сусреће настаје утолико ефективније уколико је ово језгро лакше, то, при свим осталим

истим условима, највеће успоравајуће дејство има средина створена од најлакших атома.

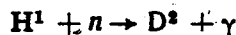
Услед губитка брзине при сударима кинетичка енергија неутрона постаје на крају крајева упоредљива са кинетичком енергијом молекула обичног гаса. Ови неутрони се зову „топлотни“. Из изложеног следује да ако је потребно успорити неутроне, довољно је њихов снаг пропустити кроз дебљи или тањи слој материје богате лаким атомима (обично се узима графит, парафин или вода).⁸



Сл. 461. Прозирност за брзе неутроне

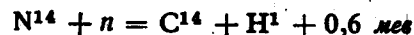
Карактер тока неутронских реакција веома зависи од брзине неутрона. После захвата брзог неутрона језгро обично избацује или α -честицу или протон. Напротив, захват спорог неутрона обично изазива само γ -зракове при чему се ствара тежи изотоп полазног елемента. Тако се понаша, на пример, кадмијум чији слој дебљине од 1 мм скоро потпуно задржава топлотне неутроне.

Најпростији пример нуклеарне реакције која иде уз учешће неутрона, пружа протијум (H^1), који пошто захвати спори неутрон, прелази у деутеријум:



Издвојени фотон (γ) има енергију од 2,2 мев. Ова реакција делимично настаје при бомбардовању парафина или воде са неутронима и у принципу може послужити као метода синтетичког добијања тешког водоника. Различито од обичне, тешка вода (D_2O) скоро не захвата неутроне.⁹

Од многобројних других неутронских реакција размотримо у својству примера узајамно дејство неутрона са језгрима N^{14} , које се може десити на четири различита начина:



Могућност тока прве реакције (најобичније) релативно лако обезбеђује кинетичка енергија апсорбованог неутрона. Напротив, две последње реакције изискују већи утрошак енергије и зато могу настати само дејством доста брзих неутрона. Један од производа треће реакције је изотоп водоника са масом 3 — тзв. тритијум (Т), чија је распрострањеност у природи саввим мала (један атом тритијума долази на 10^4 атома обичног водоника). У четвртој реакцији дешава се као неко „размножавање“ неутрона.¹⁰⁻¹²

Помоћу у овом параграфу размотрених метода дејства на атомска језгра може се вештачки извршити трансмутација свих елемената. Међутим, различито од природних радиоактивних трансмутација, описане нуклеарне реакције теку само дотле, док постоји спољно дејство. Проналазак вештачког радиоактивности био је мост који је повезао једне и друге процесе.

Допуне

1) Да би се обезбедио правилан рад циклотрона, поље убрзавања мора се налазити у резонанси са обртајима честица, који зависе од њиховог набоја и масе. У случају с м е ш е и з о т о п а услови резонанце биће испуњени за сваки од њих посебно. Циклотрон може на тај начин да послужи као масени спектрограф. Маса сваког од изотопа, израчунава се притом из напона магнетног поља и фреквенце електричног, која омогућава излетање непрекидног снопа честица. На тај начин, на пример, био је откривен изотоп хелијума масе 3. За раздвајање електрона са одређеним датим брзинама, конструисан је апарат у принципу сличан циклотрону — тзв. *вейшайрон*.

2) Примена циклотрона и бетатрона ограничена је брзим порастом масе честица при њиховим врло великим брзинама (сл. 454), што нарушава услове резонансе. Ови услови могу да се очувају употребом принципа *синхрофрона*, тј. убрзивача који узима у обзир промене масе честица. Ово се може остварити путем одговарајуће промене било фреквенце наизменичног електричног поља, било напона магнетног, било и једног и другог заједно. Различите варијанте синхротрона зову се синхроциклотрони, фазотрони, синхрофазотрони итд. Помоћу ових убрзивача могу се добити честице енергије реда хиљада *меВ*.

3) Честице тако велике енергије могу се већ упоредити својом моћношћу са космичким зрацима које стижу до земљине површине. Њиховом помоћу се могу, на пример, испитачки добити мезотрони. Могуће је, да ће се моћи добити такође и пар протон-антипротон. Честица овог типа (са јединицом масе и негативним наелектрисањем) засада није позната.

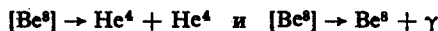
4) Применљивост главног закона електростатике на узајамно дејство наелектрисаних честица експериментално је потврђена све до отстојања од 10^{-18} *см*. На сл. 462 дата је схема енергетске баријере урана за α -честице, тј. крива појачања одбијања при њиховом приближавању језгру. На отстојањима мањим од $1 \cdot 10^{-13}$ *см* нуклеарне силе привлачења постају јаче.

5) Пошто разлагање деутрона на неутрон и протон изискује релативно мали утрошак енергије (2,2 *меВ*), оно може да настане дејством поља сила атомских језгара. При томе језгро одбацује протон, а захвата неутрон. Услед тога настаје нуклеарна реакција, која се у свом првом стадијуму одиграва не у језгру, већ око њега. Очигледно је, да је сличан ток процеса немогућ за протоне, а за α -честице је његова вероватноћа врло мала због њене велике енергије (види сл. 452).

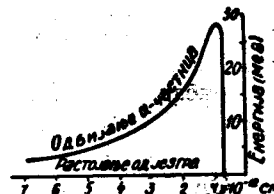
6) Обично је први стадијум нуклеарне трансмутације дејством честице која долази споља, захват ове услед чега у језгру настаје метастабилно стање окарактеристисано вишком унутрашње енергије. Ово стање може да се прегледно опише помоћу престава о „температури“ језгара. Са овог гледишта захват честице настаје уз нагло повећање температуре језгара. Просечно време његовог битисања у надраженом („загрејаном“) стању је изгледа око 10^{-14} *сек*, тј. врло је велико у сравњењу са нуклеарном јединицом времена (10^{-21} *сек*). Ово значи, да прегруписавање енергије између саставних делова надраженог језгара може да се деси више пута.

Према томе други стадијум трансмутације — стабилизација језгара, тј. његово ослобођење од сувишне енергије са прелазом у постојаније стање — непосредно не зависи од првог и може, уопште говорећи, да настане на различите начине. Отуд следе, да дејством једних истих „метака“ могу да настану истовремено различите трансмутације датог језгара. Ако се вероватноће ових трансмутација не разликују много међу собом, онда њихово паралелно остварење, треба да је приступачно директном експерименталном посматрању.

Тачност такве претставе о току нуклеарних процеса била је више пута доказана. На пример, при бомбардовању Li^7 са протонима прво се стварају метастабилна језгара $[\text{Be}^8]$, код којих затим настану паралелно две врсте трансмутација:



Код првог, обичнијег пута, метастабилно језгро $[\text{Be}^8]$ распада на две α -честице (са енергијом од 8,6 *меВ*), код другог — оно прелази у стабилно језгро Be^9 , издавајући фотон енергије 17,2 *меВ*. Ради упоређења занимљиво је приметити, да енергија најтврђих γ -зрака радиоактивног порекла је само 2,6 *меВ* (ThC^{\prime}).



Сл. 462. Енергетска баријера урановог језгара

7) Дејством довољно тврдиh γ -зрака могу да настану нуклеарне трансмутације, које обично теку с издвајањем неутрона (ређе — протона). Ови процеси добили су име н у к л е а р н о г ф о т о е ф е к т а . Као најпростији примери дате су реакције:



Обе су оне везане за релативно малу апсорпцију енергије (2,2, одн. 1,6 *меv*), тј могу настати дејством γ -зракова радиоактивног порекла. Много веће могућности пружају тврди фотони, који се могу вештачки добити помоћу савремених синхротрона. Данас је проучено већ много реакција типа нуклеарног фотоэффекта.

8) Број судара потребан за успоравање неутрона од енергије 1,75 *меv* до топлотне (реда 0,03 *ев*), мења се у зависности од промене масе језгра-успоривача на следећи начин:

Језгро-успоривач ...	H ¹	D ²	He ⁴	Be ⁹	C ¹²	O ¹⁶	U ²³⁸
Број судара	18	24	41	50	110	145	2100

Ови бројеви прегледно допуњују оно што је наведено у главном тексту.

9) Вероватноћа захвата неутрона (као и ток других нуклеарних процеса) обично се може проценити на основу величина такзованих е ф е к т и в н и х п о п р е ч н и х п р е с е к а (σ) одговарајућих атомских језгра. Пошто су њихови радијуси реда $\times 10^{-13}$ *см*, то површина коју заузима само језгро није већа од 10^{-24} *см*². Ова се величина и узима за јединицу попречног пресека (барн²). Врднос σ у односу на један или други нуклеарни процес израчунава се на основу експерименталних података.

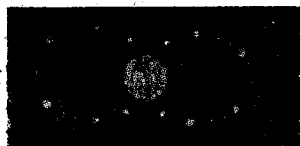
Целокупни ефективни попречни пресек језгара обично је једнак збиру пресека захвата (σ_z) и пресека расејавања (σ_p), тј. $\sigma = \sigma_z + \sigma_p$. За брзе неутроне он је релативно мали и довољно правилно се повећава са повећањем димензија је. гра. Као пример овде су упоређене вредности σ за неутроне енергије од 90 *меv*.

Језгро	H ¹	D	Be	C	N	O	Al	Cl	Cu	Sn	Pb	U
σ	0,08	0,12	0,43	0,55	0,66	0,77	1,12	1,38	2,22	3,28	4,53	5,03

Специфичне особине језгара у случају брзиh неутрона скоро се не јављају. Напротив, у случају врло спорих (топлотних) неутрона оне играју главну улогу, при чему се различито јављају у односу на пресеке захвата и расејавања:

Језгро	H ¹	Be	B	C	N	O	Al	Cd	Pb	Bi	Th	U
σ_z	0,30	0,009	700	0,0045	1,75	0,0016	0,23	2500	0,17	0,016	6	3,3
σ_p	20	6,1	3	4,8	10	4,1	1,5	5,3	13	9,2	10	8,2

Најактивнији је у погледу захвата топлотних неутрона гадолинијум ($\sigma_z = 38\ 000$), а најмање су активни хелијум ($\sigma_z = 0$) и деутеријум ($\sigma_z = 0,00065$). Колико зависе вредности σ_z од суптилних особина језгра, види се по томе што висока активност кадмијума у погледу хватања топлотних електрона искључиво зависи од изотопа Cd¹¹³ (12,3% у изотопној смеси).



Сл. 463. Неутронограм кристала NaCl

10) Велики значај за идентификацију неутрона (наточито — спорих) има нуклеарна реакција која лако иде по схеми: $\text{B}^{10} + n \rightarrow \text{Li}^7 + \alpha$. Пошто је овај процес екзотерман (2,8 *меv*), настала језгра имају кинетичку енергију довољну за јонизацију суседних молекула. Ако се у кондензациону комору или јонизациони бројач стави извесна количина BF₃, онда на рачун раније наведене реакције оба апарата постају способни да региструју неутроне који њима долазе. На сличан начин може се учинити осетљивим према неутронима и фотофилм.

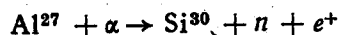
11) Пошто су просечне брзине спорих неутрона реда 10^5 — 10^6 *см/сек*, њихове одговарајуће таласне дужине износе неколико онгстрема или њихових десетих делова (IV § 2 доп. 9). Према томе на површинама кристала усмерени снап спорих неутрона трпи правилну дифракцију (различито од рендгенских зракова и електрона чија дифракција зависи само од атомских језгара). Ово је омогућило да се разради *неутронографска* метода испитивања структура која је у принципу слична електронографској (XII § 2 доп. 15). Као пример дат је на сл. 463 неутронограма кристала NaCl (непокретно учвршћеног).

Неке особине неутронографије су веома важне и пружају велике перспективе. Тако, јака дифракција неутрона од стране водоника омогућује да се непосредно одреди просторни

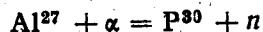
распоред његових језгра (што није могуће помоћу других метода, а нарочито је важно за органска једињења). На основу у неким случајевима битно различите дифракције спорих неутрона од стране метала блиских по атомском броју, могуће је било проучавање унутрашње структуре њихових легура итд.

12) Пошто је човече тело изграђено углавном од лаких атома, неутрони који стижу у њега брзо губе своју енергију. Ефекти који притоме настају су слични по карактеру са дејством рендгенских или γ -зракова, али се концентришу не у тешком (коштано), већ у лакој ткиву организма. Ова чињеница може да послужи као основа за м е д и ц и н с к о искоришћавање снопа неутрона.

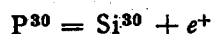
§ 5. Вештачка радиоактивност. При ближњем проучавању процеса дејства између алуминијума и α -честица полонијума примећено је (Кири и Жолио, 1934 год.), да овај процес може да иде по схеми:



Ако се удаљи извор α -зракова одмах престаје емитовање неутрона. Напротив, емитовање позитрона продужује се, при чему његов интензитет опада по закону о радиоактивном распадању. Отуд се закључило да у самој ствари ова реакција тече у две фазе: најпре, го схеми:



постаје радиоактивни изотоп фосфора („радиофосфор“), који се затим спонтано распада по схеми:



За периоду половине распадања P^{30} нађене је да је једнака 2,5 мин.

Откриће вештачке радиоактивности показало је да поред α -распадања и β -распадања може да постоји и позитронско распадање. Пошто је испуштање позитрона праћено смањењем позитивног набоја језгра за јединицу, то по закону померања у датом случају производ распадања мора доћи у претходну групу периодног система у л е в о (без промене атомске тежине). По карактеру расподеле брзина позитрони су потпуно слични β -зрацима (сл. 438).

После радова Кириеве и Жолиа, примећен је низ других случајева стварања вештачке радиоактивности. Данас је познато више од 600 радиоактивних изотопа, при чему су ови последњи добивени са свима хемиским елементима.

Периоде половине распадања већине вештачких „радиоелемената“ релативно су мале — већином неколико секунда, минута, часова или дана. Само у релативно ретким случајевима, оне су веће од године дана, а радиоизотопи са периодом половине распадања већим од хиљаду година су изузетци. Због тога у природним смешама изотопа и нема „радиоелемената“.

За добијање радиоактивних изотопа обично се употребљава бомбардовање атомских језгара са позитивно наелектрисаним честицама (p , d , α) или неутронима. Ређе се искоришћавају такође врло тврди γ -зраци. Један исти радиоелеменат често се може синтетизовати на неколико различитих начина. На пример, „радиоазот“ N^{13} ствара се по следећим схемама:

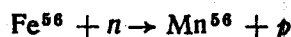


Његова трансформација се врши по схеми $\text{N}^{13} \rightarrow \text{C}^{13} + e^+$ са периодом половине распадања од око 10 минута.

По правилу, вештачки радиоелементи распадају се уз издвајање електрона или позитрона. При томе се обично опажа следећа правилност: релативно тежи (при упоређењу са просечном атомском тежином датог елемента) радиоактивни изотопи испуштају електроне, релативно лакши — позитроне. Врло често истовремено настаје и издвајање γ -зракова. α -Распадање толико типично за чланове природних радиоактивних редова среће се у овом случају само као релативно редак изузетак. Друга важна особина огромне већине вештачких радиоелемената јесте распадање у једној фази (тј. непосредни прелаз од радиоактивног почетног ка нерадиоактивном крајњем производу).¹⁻⁵

При вештачком добијању „радиоелемената“ ови се обично стварају у сасвим малим количинама и при томе су расподељени у целој маси полазног материјала. У вези с тим врло велику улогу при проучавању вештачке радиоактивности играју хемиске метоге испитивања. Само помоћу њих могуће је да се реше два да дати случај основна задатка — идентификација природе носилаца активности и концентрисање одговарајућег радиоелемента.

Пошто су хемиске особине изотопа практично исте (§ 2), то се сваки „радиоелемент“ понаша у хемиском односу исто као и одговарајући обични изотоп. На овом се и оснива решење оба постављена задатка. Ако се, на пример, гвоздена плочица која је претходно изложена бомбардовању са неутронима, раствори у азотној киселини, затим се раствору дода мало манганове соли и затим се на њега делује одговарајућим оксидационим средством (KClO_3), онда се таложи MnO_2 а гвожђе остаје у раствору. Посебно испитивање раствора и талоба показује, да је радиоактивност концентрисана у овом последњем, тј. да је њен носилац „радиоманган“. Одатле пре свега произилази сама схема нуклеарне трансформације.



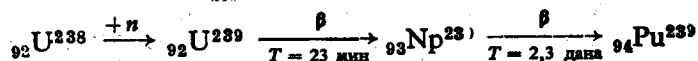
Уједно с тим, показало се да је добијени „радиоманган“ (β — распадање, $T = 2,6$ часа) концентрисан у релативно малој количини талоба MnO_2 .

Са друге стране исте хемиске особине изотопа омогућују да се помоћу „радиоелемената“ добије директно и убедљиво решење многих важних хемиских и биолошких питања. Дроста, делимична замена обичног елемента са његовим радиоактивним изотопом у једном или другом једињењу, не мења хемиске особине овог једињења, али једињење постаје радиоактивно. Према томе, све даље трансформације датог једињења (тачније радиоактивног изотопа који се у њему налази) могу да се прате помоћу нарочито осетљивих метода идентификације радиоактивности. Као што је раније било примећено, радиоактивни изотопи су вештачки добијени за све постојане елементе. Тим самим ради о б а к т и в н а и н д и к а ц и ј а постаје метода која се може у принципу универзално применити за експериментално испитивање хемиских проблема.⁶⁻¹⁰

Као важно достигнуће опште хемије показало се попуњавање празних места периодног система Д. И. Менделеејева путем синтезе у земљиној кори непостојећих елемената — *тешнецијума* (Tc), *прометијума* (Pm) и *аситија* (At). За сваког од њих је добијено по неколико радиоактивних изотопа. Као атомска тежина ових, у стабилном стању непознатих елемената условно се узима масени број изотопа који има најдужи живот (различито од обичне атомске тежине овај се ставља у гласу).^{11,12}

Од огромног значаја је синтеза *трансуранских* елемената, тј. елемената који имају редни број 93 и даље. Дејством спорих неутрона на

U^{233} настаје U^{239} , који при даљем распадању даје два прва члана трансуранског низа — нептунијум (Np) и плутонијум (Pu) по схеми:



На тај начин створени Pu^{239} окарактерисан је α -трансформацијом (са прелазом у U^{235}) и периодом половине распадања од 24400 година.

Идући трансурански елементи — америцијум (${}_{95}Am$), керијум (${}_{96}Cm$), берклијум (${}_{97}Bk$), калифорнијум (${}_{98}Cf$), ајнштајнијум (${}_{99}Es$) и фермијум (${}_{100}Fm$) — били су синтетизовани углавном бомбардовањем са врло брзим α -честицама одговарајућих атома са мањим редним бројем. Сви су они јако радиоактивни и добијени у сасвим малим количинама.¹³⁻¹⁵

Као што се из раније изложеног види, проучавање нуклеарних трансформација урана и елемената који за њим следе, има велики принципијелан значај не само по себи, већ и са гледишта периодног закона у целини. Још је много важнија чињеница, да је на основу ових испитивања било могуће добити прво решење по питању практичног искоришћавања унутрашње енергије атома.

Допис

1) Најпростији „радиоелемент“ је слободни неутрон, који се може спонтано разложити по схеми: $n = p + \beta + 0,24 \text{ мев}$. Период половине распадања која карактерише овај процес није засада тачно одређен, али се налази у границама од 10—25 мин. Пошто је ово време релативно велико, под једним или другим условима настали неутрон бива обично захваћен од стране неког језгра још пре свог распадања.

2) Типични примери нуклеарних трансформација које воде стварању радиоелемената наведени су у таблицаи. Паралелно са главном једначином дат је и скраћени облик њеног убележавања који се често употребљава.

$S^{32} + \alpha \rightarrow Cl^{34} + d$	$S^{32} (\alpha, d) Cl^{34}$	$Cl^{34} \rightarrow S^{34} + e^+ + \gamma$	$T = 33 \text{ мин.}$
$Si^{29} + \alpha \rightarrow P^{32} + p$	$Si^{29} (\alpha, p) P^{32}$	$P^{32} \rightarrow S^{32} + \beta$	$T = 14,3 \text{ дана}$
$Fe^{54} + \alpha \rightarrow Ni^{57} + n$	$Fe^{54} (\alpha, n) Ni^{57}$	$Ni^{57} \rightarrow Co^{57} + e^+$	$T = 1,4 \text{ дана}$
$S^{32} + d \rightarrow P^{30} + \alpha$	$S^{32} (d, \alpha) P^{30}$	$P^{30} \rightarrow Si^{30} + e^+$	$T = 2,5 \text{ мин.}$
$Si^{30} + d \rightarrow Si^{31} + p$	$Si^{30} (d, p) Si^{31}$	$Si^{30} \rightarrow p^{31} + \beta$	$T = 2,8 \text{ часа}$
$Ca^{42} + d \rightarrow Sc^{43} + n$	$Ca^{42} (d, n) Sc^{43}$	$Sc^{43} \rightarrow Ca^{43} + e^+ + \gamma$	$T = 3,9 \text{ часа}$
$N^{14} + p \rightarrow C^{11} + \alpha$	$N^{14} (p, \alpha) C^{11}$	$C^{11} \rightarrow B^{11} + e^+$	$T_{\text{п}} = 20,4 \text{ мин.}$
$Zn^0 + p \rightarrow Ga^{70} + n$	$Zn^{70} (p, n) Ga^{70}$	$Ga^{70} \rightarrow Ge^{70} + \beta + \gamma$	$T = 20,3 \text{ мин.}$
$Cr^{50} + p \rightarrow Mn^{51} + \gamma$	$Cr^{50} (p, \gamma) Mn^{51}$	$Mn^{51} \rightarrow Cr^{51} + e^+$	$T = 4,6 \text{ мин.}$
$Mn^{55} + n \rightarrow V^{52} + \alpha$	$Mn^{55} (n, \alpha) V^{52}$	$V^{52} \rightarrow Cr^{52} + \beta + \gamma$	$T = 3,7 \text{ мин.}$
$Y^{89} + n \rightarrow Sr^9 + p$	$Y^{89} (n, p) Sr^9$	$Sr^{89} \rightarrow Y^{89} + \beta$	$T = 54,5 \text{ дана}$
$Au^{197} + n \rightarrow Au^{198} + \gamma$	$Au^{197} (n, \gamma) Au^{198}$	$Au^{198} \rightarrow Hg^{198} + \beta + \gamma$	$T = 2,7 \text{ дана}$
$Mg^{25} + \gamma \rightarrow Na^{24} + p$	$Mg^{25} (\gamma, p) Na^{24}$	$Na^{24} \rightarrow Mg^{24} + \beta + \gamma$	$T = 15,0 \text{ часа}$
$F^{19} + \gamma \rightarrow F^{18} + n$	$F^{19} (\gamma, n) F^{18}$	$F^{18} \rightarrow O^{18} + e^+$	$T = 1,8 \text{ часа}$

Неки типови нуклеарних трансмутација — (α, γ) , (d, γ) , (p, d) , (n, d) , (γ, α) , (γ, d) — или се никако не дешавају или се срећу изванредно ретко. С друге стране, помоћу брзих неутрона може се често изазвати реакције типа $(n, 2n)$, услед којих настају лакши изотопи датог елемента.

У процесу бомбардовања полазног материјала са једним или другим честицама, радиоактивност се постепено повећава достижући кроз извесно време (реда три периоде половине распадања) свој практични максимум. Даље бомбардовање је затим бесцелно, јер знатно не повећава принос радиоелемената. Ако се расголаже ампулама са радијум-берилијумовим извором неутрона, онда се многи радиоелементи могу добити у свакој лабораторији.

3) Занимљив је случај неутронске радиоактивности примећен при проучавању радиоизотопа N^{17} ($T = 4,1 \text{ сек}$). Језгро овог последњег испуштајући β -честицу прелази у надражено језгро (O^{17}) које се одмах стабилизује избегавањем неутрона: $N^{17} \rightarrow \beta + (O^{17}) \rightarrow O^{16} + n$.

4) Осим раније рассмотрених трансформација радиоелемената, за неке од ових је доста карактеристичан прелаз језгра у постоећано стање путем захвата електрона из K -слоја с т в е н о г електронског омотача. Пошто се обично захвата електрон из K -слоја који је најближи језгру, то се слична трансформација назива K -захват. Поред рендгенског зра-

чења које настаје услед преграђивања електронског омотача, К-захват је често праћен нуклеарним γ -зрачењем.

Услед К-захвата редни број елемента се смањује за јединицу. На пример, Ag^{37} прелази у Cl^{37} ($T = 34$ дана), V^{49} у Ti^{49} ($T = 1,6$ год.) итд. Једном од таквих трансформација — прелазом La^{131} (0,09% у изотопној смеси) у Ba^{130} са $T = 10^{11}$ год. — условљена је слаба природна γ -радиоактивност лантана.

Треба нарочито истакнути „радиоживу“ која настаје по реакцији $\text{Hg}^{196} (n, \gamma) \text{Hg}^{197}$, чија трансформација путем К — захвата у Au^{197} настаје са две различите периоде половине распадања — 25 часова и 64 часа. На основу овог јасно се показује постојање нуклеарне изомерије код Hg^{197} која је доста распрострањена између „радиоелемената“ и која је први пут откривена при проучавању Br^{80} . Посматрана реакција је занимљива и са другог гледишта — као принципијелно остварење маштања алхемичара о добијању злата из живе.

5) Због постојања нуклеарне изомерије К — захват је често један од могућих начина стабилизације језгра. На пример, K^{40} са 88% трпи β -распадање (прелазећи у Ca^{40}), а са 12% настаје К-захват са прелазом у Ar^{40} .

У вези са овим процесом који је настао већ после стварања земљине коре, и налази се, изгледа, велико преовлађивање у атмосфери Ar^{40} у поређење са другим његовим изотопима и осталим инертним гасовима. Радиоактивно порекло главне масе атмосферског аргона потврђено је, на пример, на основу резултата испитивања калијумових минерала: показано је, да 1 кг KCl садржи $0,5 \text{ cm}^3 \text{ Ar}^{40}$ слободног од примеса других изотопа.

6) Већ су извршена многа испитивања на бази радиоактивне индикације. На пример, помоћу „радиосумпора“ S^{35} , који је окарактерисан релативно спорим β -распадањем ($T = 87$ дана), успело је да се непосредно докаже неједнакост оба атома сумпора у тиосулфат-јону, одсуство пуног заокружавања сумпора у сулфит-јону, пуног заокружавања у сулфат-јону итд. На сличан начин непосредно је доказана размена јонских аденада у комплексима платине. Интересантно је је, да код јона типа PtX_4 паралелно са повећањем постојаности унутрашње сфере у низу аденада $\text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{CN}^-$ брзина измене се не смањује, већ се повећава.

При радовима по методи радиоактивне индикације са халогенима обично се употребљавају изотопи Cl^{38} ($T = 38$ мин.), Br^2 ($T = 34$ часа) и I^{131} ($T = 8$ дана), који су окарактерисани β , γ -распадањем. Утврђено је, на пример, да у воденим растворима између слободних халогена и одговарајућих халогенских јона измена настаје практично тренутно. Ни једни, ни други под обичним условима не ступају у измену са алкилхалогенидима у воденим растворима, али таква измена постоји у другим растварачима (алкохол, ацетон). Имена брома са AlBr_3 брзо се врши у случају алкилбромида, а када се бром налази у бензолу језгру реакција иде споро. Скоро у свим случајевима изотопне измене атома ови процеси теку као мономолекулске реакције.

Помоћу C^{11} било је утврђено, да између CO и CO_2 измена угљеника на настаје чак ни на 200° . На сличан начин, на релативно ниским температурама нема измене сумпора у гасној фази између SO_2 и SO_3 . У воденим растворима не настаје измена атома фосфора између фосфата и фосфита или хипофосфита, и атома As између арсената и арсенита. Напротив, измена Mn између манганата и перманганата иде веома брзо. Вероватно је, да уствари овде процес иде услед измене не атома, већ електрона. Постојање врло брзе измене овог типа било је, на пример, утврђено помоћу Fe^{59} (β , γ -распадање, $T = 46$ дана) за смеси јона Fe^{2+} и Fe^{3+} у јако киселој средини.

Метода радиоактивне индикације може с успехом да се примени за мерење напона паре тешко испарљивих материја, растворљивости тешко растворних једињења, апсорпције малих количина гасова у чврстим телима итд. Помоћу ње је врло zgodно контролисати крај таложења и одвајања у аналитичкој хемији итд. Као једна од првих примена ове методе било је искоришћење радиоактивних особина торијума при проучавању растворљивости његових једињења.

7) Занимљиву примену имају вештачки радиоелементи у биологији, јер се помоћу њих може непосредно пратити измена материје у организмима. Ако се, на пример, раствори у води кухињска со која садржи малу количину „радионатријума“ Na^{24} а затим се овај раствор да да испије човек чија рука лежи на јонизационом бројачу, онда овај последњи почиње да региструје радиоактивност већ кроз неколико минута. Ово значи, да јони Na^+ после увођења у органе за варење, одмах прелазе из њих у крв која га и разлики по целом телу. На аналогни начин утврђено је, да јони халогена прелазе у крв скоро исто тако брзо, док јони K^+ — приближно два пута спорије. Огледи са P^{32} показали су да организам животиња добро асимилира из органа за варење неорганске фосфате. На сл. 464 дат је снимак пресека парадајза направљен на рачун сопственог зрачења радиоцинка који је биљка асимиловала из хранљивог раствора. Снимак јасно показује, да се цинк концентрише у семену.

Помоћу N^{13} било је показано, да у процесу свог рашћења јечам може да фиксира мале количине слободног азота. Примена радиоугљеника" омогућила је да се утврди, да метанске бактерије издвајају CH_4 на рачун потпуне редукције CO_2 , а не органских једињења. Ово испитивање извршено је са изотопом C^{11} кратког века. Знатно веће могућности за биологе даје изотоп C^{14} окарактерисан β -распадањем и вредношћу T од око 6000 година.

Помоћу реакције (n, γ) или (d, p) из обичног Co^{59} добивени радиокобалт Co^{60} (β, γ — распадање, $T = 5$ година) је добар заменик радијума у циљу медицинског искоришћавања при лечењу рака и сл. Исто важи за Na^{24} , који се може лако добити по реакцији (d, p) путем бомбардовања кухињске соли деутронима. Захваљујући његовом брзом распадању он се може непосредно унети у организам без опасности каквих дуготрајних, штетних последица. Од нарочитог интереса су радиоактивни изотопи оних елемената, које посебно апсорбују поједини делови организма (X § 2 доп. 39). У медицини већ постоје успешни покушаји примене ових „радиоелемената“.

Треба приметити, да извесна радиоактивност постоји у самом човечјем организму. Доиста тело човека садржи око 0,003 μg K^{40} и $6 \cdot 10^{-9}$ Ra. Само ова два облика природно-радиоактивних атома сваке секунде дају око 6 хиљада β -распадања и 220 α -распадања. Осим тога, у човечје тело стално продиру космички зраци, чији један део утиче на стварање вештачких радиоелемената. Од ових последњих око 2500 β -распадања у секунди даје сам радиоугљеник (чија количина у односу на обичан износи $1 : 10^{12}$). На тај начин, целокупан број радиоактивних атома који се у току једне секунде распадају у човечјем телу износи не мање од 10 хиљада.

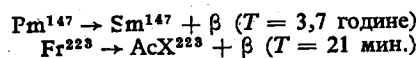
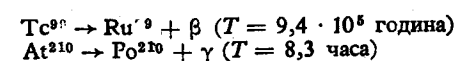
8) Због велике распрострањености водоничних једињења велики значај за хемију и биологију има радиоактивност најтежег изотопа водоника — тритијума (T). Он се распада по схеми $H^3 \rightarrow He^3 + \beta$ са периодом половине распадања од око 12,5 година, тј. он је доста дугог века. Главне тешкоће за његову примену као радиоактивног индикатора је врло мала енергија β -зрачења (не више од 0,011 *мег*).

Познато је више од десет нуклеарних реакција за добијање тритијума. Најпростија од њих је бомбардовање деутронима једињења деутеријума, при чему истовремено теку два процеса: $D^2 (d, n) He^3$ и $D^2 (d, p) T^3$. Ако постоји интензиван извор спорих неутрона може бити употребљива реакција $Li^6 (n, \alpha) T^3$. Слични процеси који настају дејством космичких зракова, обезбеђују стално присуство незнатних количина тритијума у обичној води (а такође присуство He^3 у атмосфери).

9) Код другог за хемију и биологију веома важног елемента — кисеоника — познати су само радиоактивни изотопи са веома малим временом живота. Периоде полураспадања $O^{14} (e^+, \gamma\text{-распадање})$, $O^{15} (e^+)$ и $O^{16} (\beta, \gamma)$ су 76, одн. 126, одн. 27 секунда.

10) Присуство три постојана кисеоника (O^{16} , O^{17} и O^{18}), поред постојања изотопије такође код водоника (H^1 , D , T) омогућује стварање молекула воде веома различитог састава. Од њих је „супертешка“ вода — T_2O^{18} — окарактерисана засада следећим константама: т.т. 9° , тк 104° , сп. теж. 1,33.

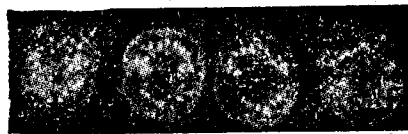
11) Радиоактивне карактеристике изотопа са најдужим животом Tc, Pm и At, као и Fr^{223} из истог низа урана, упоређене су у доњој табlici:



Астат се може добити реакцијом $Bi^{209} (\alpha, 3n) At^{210}$, прометијум — полазећи од неодиума: $Nd^{146} (n, \gamma) Nd^{147}$ и затим $Nd^{147} \rightarrow Pm^{147} + \beta$ ($T = 11,1$ дан.) Најсложенија је (преко интермедијарног надраженог језгра) синтеза техницијума: $Mo^9 (n, \gamma)$, Mo^{99} , затим $Mo^{99} \rightarrow (Tc)^{99} + \beta$ ($T = 6,7$ час) и најзад $Tc^{99} \rightarrow Tc^9 + \gamma$ ($T = 6,6$ час) Од могућих изотопа францијума максималну постојаност највероватније има Fr^{217} .

12) Чињеница да нису нађени постојани облици Tc и Pm слаже се са правилом изотопне статистике према којој не постоје два постојана изобара, чији се нуклеарни набоји разликују само за јединицу. Ма да да су позната три изузетка од овог правила (Cd^{113} и In^{113} , In^{115} и Sn^{115} , Sb^{123} и Te^{123}), ипак у целини оно тачно одговара општој правилности.

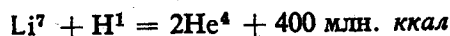
Код суседа техницијума (Mo и Ru) постоје сви стабилни изотопи са масама које се разликују за јединицу у интервалу од 94—102, а код суседа прометијума (Nd и Sm) — у интервалу 142—150. Пошто атомске тежине Tc и Pm треба да леже у овим интервалима, очекивати је да постојани облици ових елемената у природи уопште не постоје.



Сл. 464. Радиоаутограм пресека парадајза

§ 6. **Нуклеарна енергија.** Већ је проучавање природне радиоактивности показало, да су нуклеарне реакције праћене огромним енергетским ефектима. Тако, целокупна енергија трансформације 1 гр радијума у олово еквивалентна је количини енергије која се добија при сагоревању пола тоне каменог угља. Међутим, без обзира на цену радијума, ова се енергија не може практично искористити због изванредно спорог распадања.

У току даљих радова о вештачкој трансмутацији елемената откривен је низ нуклеарних реакција које теку са веома знатним издвајањем енергије. На пример, протонском бомбардовању литијума одговара следећа једначина:



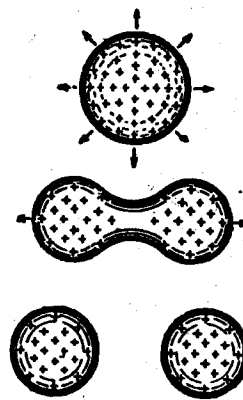
Трансформација 7 гр литијума, према томе, еквивалентна је сагоревању око 50 *и* каменог угља. Међутим, и овде као и код других сличних процеса трансформација настаје тако ретко (отприлике од сваког милијона честица које врше бомбардовање, једна честица), да је са економског гледишта потпуно неповољна.¹⁻³

Уопштавањем искуства добивеног у вези са трансформацијом елемената води до закључка да за енергетско искоришћавање може доћи у обзир само таква нуклеарна реакција која једном започета продужује да тече спонтано (слично продужује да гори једном запаљено гориво). Реалне перспективе у овом правцу појавиле су се тек после открића новог типа нуклеарног распадања. Овај је, као и природна радиоактивност, био први пут примећен при испитивању урана. Предсказивању Д. И. Менделејева да ће проучавање овог елемента „водити ка многим новим открићима“ обистинило се.

У теорији атомских језгара врло се често служе моделом који упоређује језгро са наелектрисаном капи течности. Израчунавање таквог система показује, да при довољном повећавању набоја капи постаје вероватна њена деоба на два *и*о димензијама више или мање једнака дела (сл. 465).⁴

Слична деоба атомских језгара била је експериментално утврђена при проучавању процеса узамног дејства урана са неутронима (Хан и Страсман, 1939 год.). Скоро истовремено било је показано да се уранова језгра могу делити и спонтано, али таква спонтана деоба дешава се врло ретко. На сл. 466 приказана је у кондензационој комори снимљена фотографија два супротно усмерена трага који пролазе из колоидалног филма покривеног слојем UO_3 . Ови трагови припадају језгрима насталим услед деобе језгра урана.⁵⁻⁹

Два главна уранова изотопа — U^{233} и U^{235} битно се разликују по њиховом понашању према неутронима. Ма да језгро првог од њих може да се дели под дејством брзих неутрона, за њега је много карактеристичнији прост *з а х в а т* неутрона са предазом у U^{239} . Напротив, услед дејства неутрона на језгро U^{235} , настаје деоба језгра (при чему су се у датом случају као најподеснији показали баш спори неутрони).¹⁰



Сл. 465. Схема деобе наелектрисане капи

Од изузетне важности је чињеница да је деоба језгра U^{235} праћена емитавањем неутрона (по 2—3 на сваку деобу), чијим дејством може настати деоба суседних језгара U^{235} . На тај начин постаје принципијелно могуће не само спонтано продужење једном започетог процеса, већ и његово спонтано убрзање слично лавини (сл. 467).¹¹



Сл. 466. Деоба урановог језгра

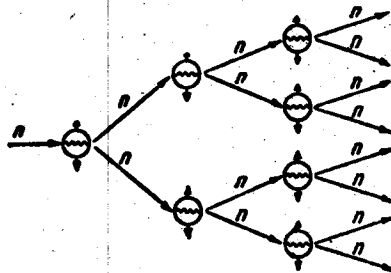
Деоба језгара U^{235} дешава се с издвајањем огромне количине енергије — око 18 млн ккал за сваки грам језгара које се деле. Овај енергетски ефекат је приближно једнак оном који настаје услед експлозије 18 *kg* обичне експлозивне материје. Из овог упоређења, а узимајући у обзир принципијелну могућност прогресивног убрзања процеса деобе, непосредно се јавила идеја о „атомској бомби“.

Проблем изградње ове био је, као што је познато, решен у току другог светског рата, снагама великог колектива научњака разних држава.

Да би се добио ефекат експлозије неопходно је потребно обезбедити довољну брзину ширења процеса разлагања по целој маси експлозива. У односу на атомску бомбу, ово значи да би за лавинско развиће деобе требало по могућству искористити сваки неутрон. Друкчије речено, треба да се сведе на минимум бескорисан (са гледишта експлозије) губитак неутрона услед простог захвата или избацивања из реакционог система без узајамног дејства са језгрима.

Први извор губитака може да се довољно смањи путем пажљивог пречишћавања „експлозивног материјала“ од примеса оних атома, чија су језгра способна за прост захват неутрона. Што се тиче избацивања ових из реакционе смеше без реаговања са језгрима, то такво избацивање постаје утолико мање вероватно, уколико је већа сама компактно концентрисана маса „експлозивног материјала“. Ако је ова мања од неке критичне масе, онда се губи сувише много неутрона и лавина уопште не расте. Ако је маса близу критичне, онда повећање лавине настаје релативно споро и бомба се просто распада без експлозије. Најзад, ако је маса већа од критичне, онда лавина нарасте тренутно (у току од неколико милијонитих дела секунди) и настаје експлозија. Из изложеног следује, да експлозија неће настати са два одвојена комада „експлозивног материјала“, од којих сваки има масу нешто већу од половине критичне. Обратно, ако се оба комада врло брзо споје, онда одмах настаје експлозија (јер поједини неутрони потребни за почетак стварања лавине увек постоје због спонтане деобе). Управо на овом принципу је и засновано само изазивање експлозије атомске бомбе: из једног њеног дела пуца се, као из топа у други део као у нишан.

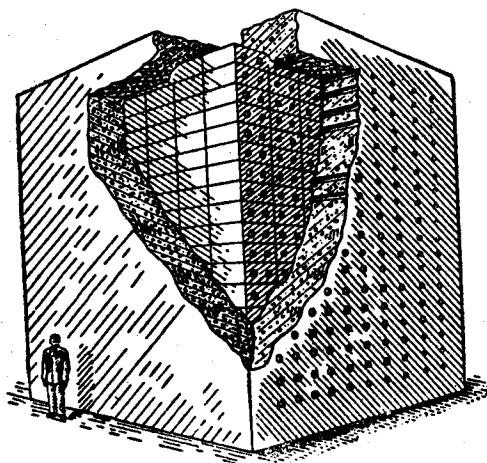
Принципијелна схема атомске бомбе дата је на сл. 468. Улога рефлектора састоји се у дифракцији неутрона који излећу из урана, услед чега се један знатан њихов део не губи, већ се враћа. На тај начин се битно смањује величина критичне масе урана.¹³



Сл. 467. Схема прогресивне деобе

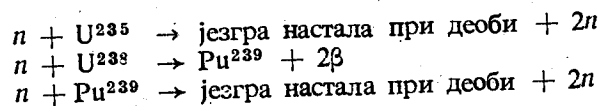
Од две остварене варијанте атомске бомбе прва је употребила U^{235} као „експлозивни материјал“. Количина овог изотопа у природном урану износи свега 0,7% при чему је U^{233} који количински преовлађује окарактерисан својом јасно израженом тенденцијом за захват неутрона. Необично тежак задатак издвајања потребних релативно врло великих количина U^{235} био је углавном решен помоћу специјално конструисаног електромагнетног одвајача изотопа, који ради на принципу масеног спектрографа.¹⁴

Могућност остварења друге варијанте атомске бомбе показала се тек онда када се открило да се Pu^{239} понаша у погледу деобе аналогно U^{235} . Пошто сам Pu^{239} настаје захватом неутрона од стране изотопа U^{238} то овај престаје да буде штетан баласт (случај прве варијанте) и постаје драгоцену полазна сировина. Узимајући у обзир да је он 139 пута распрострањенији од U^{235} ова чињеница већ сама по себи има огроман значај, јер омогућује потпуно искоришћавање природног урана.¹⁵



Сл. 469. Општа схема нуклеарног реактора

Главни процеси који настају у нуклеарном реактору могу се изразити следећим схемама:



Реактор је срачунат тако да може да обезбеди непрекидан ток прве реакције која је главни снабдевач неутрона. Захваљујући знатном количинском преовлађивању U^{235} друга реакција иде без тешкоћа. Најзад трећа реакција постаје приметна тек када се накупи довољно плутонијума, при чему се њеним збивањем компензира губитак језгра U^{235} .

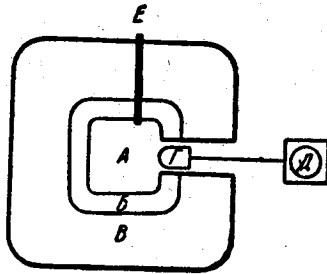


Сл. 468. Принципијелна схема атомске бомбе

Узимајући у обзир да је он 139 пута распрострањенији од U^{235} ова чињеница већ сама по себи има огроман значај, јер омогућује потпуно искоришћавање природног урана.¹⁵

Практично остварење друге варијанте захтевала је вештачко добијање знатних количина плутонијума. За ову сврху били су конструисани нарочити нуклеарни реактори (пећи) великих димензија који су се састојали од графита у чијој маси су биле распоређене шипке металног урана (сл. 469). Улога графита састоји се у успоравању неутрона који прелазе са једне шипке на другу у циљу њиховог максималног искоришћења за деобу језгара.

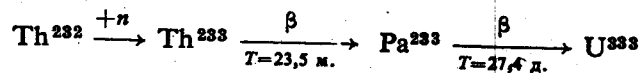
Принципијелна схема нуклеарног реактора показана је на слици 470. Око графитом и ураном напуњеног реакционог простора *A* налази се рефлектор неутрона *B* и дебели омотач *B* који служи као заштита од зрачења реактора. Контрола рада врши се помоћу јонизационе коморе *Г*, која преноси сигнале уређају за појачање *Д*. Овај аутоматски регулише рад реактора помоћу увлачења и извлачења шипке *Е* која врло јако апсорбује неутроне (направљена од кадмијума или борног челика).



Сл. 470. Принципијелна схема нуклеарног реактора

мањи, него они за издвајање еквивалентне количине U^{235} из изотопне смеше. Осим тога, сама производња плутонијума може да се врши у много већим размерама.^{18,19}

Ово последње односи се и на другу врсту нуклеарног „горива“ — на изотоп U^{233} (α -распадање, $T = 1,6 \cdot 10^5$ год), који се ствара по схеми



услед захвата спорог неутрона од стране торијума. У погледу деобе U^{233} се понаша слично U^{235} и Pu^{239} . Пошто је количина торнијума у земљиној кори три пута већа него урана, то искоришћавање U^{233} знатно повећава могућност добијања нуклеарне енергије.²⁰

Први пут ова енергија била је искоришћена при експерименталној експлозији атомске бомбе извршене 16 јула 1945 године у Њу-Мексико (САД).

Много је важније проналажење начина да се нуклеарна енергија искористи у производне сврхе.²¹

Велике перспективе у том погледу даје нам нуклеарни реактор. Ако је његова експлоатација оријентисана на максимално искоришћење издвојене енергије, онда би овакав реактор могао, вероватно, бити главни део енергетске централе која се не мора стално снабдевати горивом. Схема једног од предложених пројеката дата је на сл. 471.

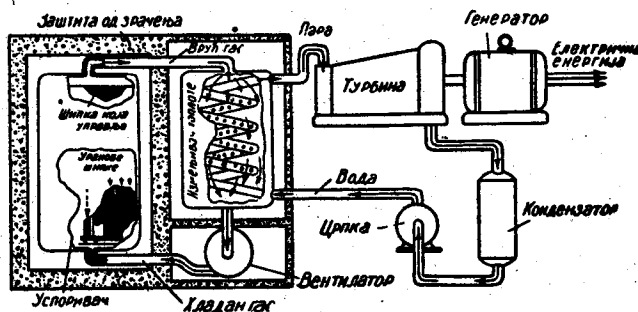
Атомска бомба као таква пружа ванредне могућности за рушење планинских масива (за отварање рудних лежишта, при грађевинским радовима итд). Ма да непосредно искоришћавање нуклеарне енергије у моторима разног типа сада није приступачна, ипак оно није немогуће. Суштина питања је у проналаску метода „дозирања“ ове енергије и нема основа мислити да ово питање неће бити повољно решено.²²

С друге стране нема разлога мислити да не постоје нове могућности самог добијања нуклеарне енергије. Ако се узме у обзир колико је много

Процеси који настају у реактору пратени су издвајањем огромних количина енергија услед чега настаје брзо повишење температуре. Пошто је ово са гледишта добијања плутонијума штетно, мора се вршити интензивно унутарње хлађење реакционог простора.^{16,17}

Уранове шипке се периодично ваде из реактора (заменеју се новим) и подвргавају се слојеној хемиској преради ради издвајања створеног плутонијума. Пошто је принос овога врло мали, његова цена коштања је врло велика. Ипак, трошкови око његове производње су знатно

ствари откривено последњих година, тешко се може сумњати у то да ми не стојимо на прагу још већих достигнућа. Треба се надати да ће нам они доиста



Сл. 471. Схема искоришћавања нуклеарне енергије

омогућити да потпуно овладамо трансмутацијом елемената и да практично искористимо колосалне количине енергије које се при неким реакцијама ослобађају.

Допуне

1) У енергетском погледу најпривлачнија је реакција стварања хелијумових језгара из протона по општој схеми $4p = \alpha + 2e^+ + 24,5 \text{ мев}$ (што би било еквивалентно 20 мг каменог угља на сваки грам трансформисаног водоника). Међутим њена директна реализација могућа је само при истовременом судару ч е т и р и честице, што се практично не може замислити чак и под најповољнијим условима реакције.

Много је стварнија могућност стварања хелијумових језгара из протона по поступним реакцијама за које је потребан судар само д в е честице. Могуће схеме екзотермних процеса овог типа дате су у табlici (словом t означена су језгра тритијума, а енергетски ефекти су изражени у мев):

$p(p, e^+)d$ 0,4	$d(p, \gamma)He^3$ 5,4	$d(p, e^+)t$ 4,4	$d(d, \gamma)\alpha$ 23,8	$d(d, p)t$ 4,0	$d(d, n)He^3$ 3,2
$t(p, \gamma)\alpha$ 19,7	$t(d, n)\alpha$ 17,6	$t(t, 2n)\alpha$ 11,4	$He^3(p, e^+)\alpha$ 18,7	$He^3(d, p)\alpha$ 18,3	$He^3(t, d)\alpha$ 14,3

Под обичним условима ни једна од ових реакција не тече спонтано. Међутим, на температурама од стотина хиљада или милиона степена овај спонтани ток постаје могућ. Исто то вреди и за у главном тексту наведену реакцију дејства између водоника и литијума. Према томе, нагло загревање LiH (такође и LiD или LiT) на неколико милиона степена могло би, у принципу, бити праћено огромним издвајањем енергије.

2) Од неких раније наведених нуклеарних процеса своје порекло воде енергије релативно хладних звезда. Основни ланац за њих карактеристичних реакција вероватно се развија по схеми: $p(p, e^+)d \rightarrow d(p, \gamma) He^3 \rightarrow He^3(p, e^+)\alpha$.

За топлије звезде карактеристичан је и други пут трансформације водоника у хелијум — тзв. угљенично-азотни циклус:

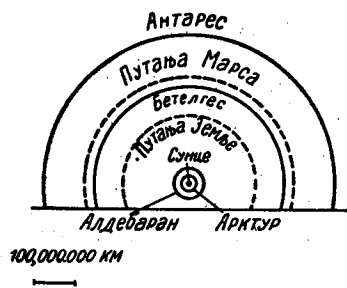
$C^{12}(p, \gamma)N^{13}$ 1,9	$N^{13}(e^+)C^{13}$ 1,2	$C^{13}(p, \gamma)N^{14}$ 7,5	$N^{14}(p, \gamma)O^{15}$ 7,3	$O^{15}(e^+)N^{15}$ 1,7	$N^{15}(p, \alpha)C^{12}$ 4,9
----------------------------------	----------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------	----------------------------------

Његов збирни резултат може да се изрази схемом $4p = \alpha + 2e^+ + 24,5 \text{ мев}$, а просечно време трајања целог циклуса износи око 5 милиона година.

3) Врло вероватно да је циклус угљеник-азот један од главних извора енергије с у и ц а, чија је централна област окарактерисана притиском реда милијарда атмосфера и температуром од око 20 млн. степена. Ма да је радијус сунца 695 хиљада км, његове димензије су мале у поређењу са највећим звездама (сл. 472). Ипак, и при површинској температури од око 6000°, њега враћа сваке секунде $8 \cdot 10^{22} \text{ кг}$ (што одговара губитку приближно

од 4 млн. \bar{m} масе). Полazeћи од спектралних података, било је израчунато, да је количина водоника у целокупној маси сунца ($2 \cdot 10^{27} \bar{m}$) довољна за одржавање енергије његовог зрачења на данашњем нивоу у току од 35 милијарда година.

Пошто је енергија зрачења загрејаног тела пропорционална четвртог степена његове апсолутне температуре, онда већ релативно мале осцилације на површини сунца могу створити приметне временске промене количине топлоте коју добија земља. Као други разлог ових временских промена може бити повећање или смањење концентрације космичке прашине на путу сунчевих зрака ка земљи (150 млн. км). Треба приметити, да кретање честица прашине дијаметра од 0,1 μ у свемиру зависи не толико од силе гравитације, колико од притиска светлости. Због тога, на пример, сунце не привлачи већ одбија такве честице



Сл. 472. Упоредне димензије неких звезда

4) Деоба наелектрисане капи настаје онда, када електрично одбијање постаје веће од површинског напона (у случају језгра веће од нуклеарних сила). Отуд слеђује, на пример, да под осталим једнаким условима из разних изотопа неког елемента лакше ће се десити деоба оних који садрже мањи број неутрона, тј који имају мању масу.

Као што показује приближно теориско израчунавање језгра „сличног капи“, његова деоба на два једнака дела енергетски је повољна само онда, када је набој језгра већи од 50, при чему са даљим порастом набоја износ енергије треба брзо да се повећава (сл. 473). Међутим, изузев најтежих језгра, за деобу је потребна велика енергија активације (IV § 3 доп. 8).

5) Као што је раније у главном тексту примећено, спонтана деоба дешава се веома ретко: полувремене распадања по овом типу је за U и Th $1 \cdot 10^{15}$, односно $4 \cdot 10^{17}$ година.

Вештачка деоба језгара може настати не само дејством неутрона, већ и врло тврђим γ -зрачењем. У овом случају непосредно се деле најнадраженија језгра, док је деоба услед захвата неутрона својствена, строго говорећи, ново створеном надраженом језгру. На пример, за U^{235} схема деобе је: $U^{235} + n \rightarrow (U^{236}) \rightarrow$ језгра настала при деоби. Време трајања интермедијарног надраженог језгра U^{236} цени се на 10^{-13} секунда.

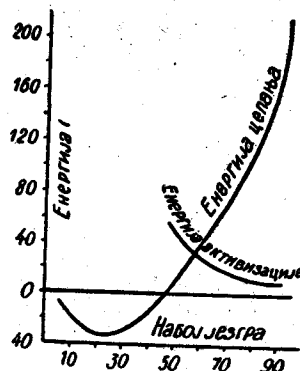
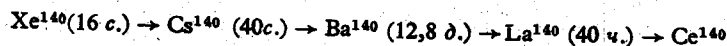
Поред обичне деобе на два велика дела, постоји ретко тројна а још ређе четворострука деоба. Тако, дејством неутрона на U^{235} на милијон двојних деоба долази свега 7 тројних са приближно упоредљивим масама. Нешто чешће су тројне деобе код којих је маса трећег комада много мања од масе два главна.

6) Хемиска природа језгара насталих при деоби може бити раличита, али збир њихових редних бројева је једнак редном броју урана. Обично једно од њих је знатно теже од другог. Карактеристичне комбинације су Ba+Kr, Cs+Rb, La+Br, Хе+Sr итд.

Општи карактер расподеле масе језгара насталих при деоби U^{235} показан је на сл. 474. Као што се из слике види, однос маса оба комада у већини случајева је близак 3 : 2, а симетрична деоба настаје само једном на сваких десет хиљада. Чиме је условљено јасно преовлађивање асиметрије деобе засада није јасно.

Оба комада имају првобитно велике јонске набоје (реда 20^+) и огромне брзине чије су просечне вредности за тежи и лакши део процењене на $9,3 \cdot 10^8$, односно $1,4 \cdot 10^9$ см/сек. Просечна дужина домета у ваздуху тешког комада је 19 мм, лаког — 25 мм. Слој алуминијума дебљине од 14 μ већ потпуно задржава оба дела распаднутог језгра.

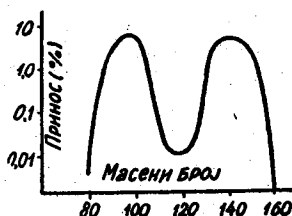
7) Језгра настала деобом садрже више неутрона, него што то одговара постојаним изотопима датих елемената (на пример, најтежи постојани изотопи баријума и криптона имају масе 138 и 86, што збирно даје свега 224). У вези с тим код сваког од њих настају поступно β -распадања, при чему се најзад ствара постојан изотоп одговарајућег елемента већег редног броја. Као пример може да послужи следећи ред (у заградама су дате вредности за T):



Сл. 473. Енергија деобе језгра

Деоба језгра урана везана је, на тај начин, са стварањем вештачке радиоактивности при чему се највише стварају радиоелементи окарактерисани периодима половине распадања реда минута, часова или дана. Као пример производа деобе који се често ствара и који је врло дугог века може са послужити Cs^{135} ($T = 2 \cdot 10^6$ год.). „Принос“ овог изотопа износи 6%, тј. његово стварање примећује се у 6% свих проучених случајева деобе.

8) Бомбардовањем честицама које имају енергију већу од десетина или стотина *мег*, успело је да се изврши деоба језгара бизмута, олова и низа још лакших елемената. Као



Сл. 474. Расподела маса језгара насталих при деоби



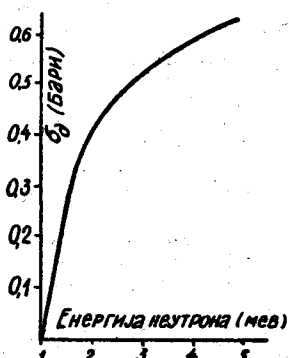
Сл. 475. Експлозивно распадање језгара

примери могу да послуже реакције по схемама $Cu^{63} + p \rightarrow Cl^{38} + Al^{25} + n$ и $Ag^{107} + p \rightarrow Co^{61} + Sc^{45} + 2n$, које настају дејством протона са енергијама већим од 60, односно 180 *мег*. Први од ових процеса је ендотерман, други — егзотерман (отприлике до 10 *мег*). Вероватноћа реализације обе реакције је крајње мала (попречни пресеци су реда 10^{-8} барна).

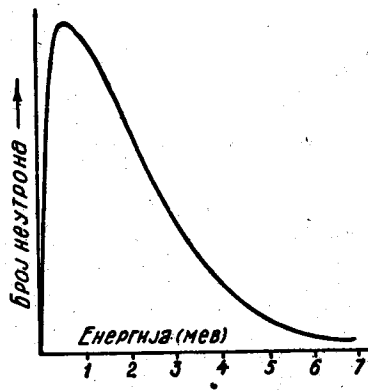
Оглед показује да је кинетичка енергија лакших честица издвојених при овим деобама недовољна да изазове деобу суседних језгара. У том се и састоји принципијелна разлика расмотрених процеса од деобе језгара урана.

9) Дејством врло тврдих космичких зракова може понекад да настане „експлозија“ своје врсте језгра са његовим потпуним распадањем. На сл. 475 показани су трагови сличног експлозивног распадања језгра *Ag* или *Bg*, које се могло фиксирати у дебелим слојевима фотографске емулзије изложене дејству космичких зрака.

10) Осим језгра U^{238} дејством брзих неутрона може да настане деоба и језгара Th^{232} , Ra^{226} и Io^{230} . Минималне енергије неутрона потребне за деобу сва четири језгара једнаке



Сл. 476. Пресеци деобе U^{238}



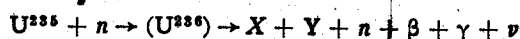
Сл. 477. Енергије неутрона деобе U^{238}

су, 1,0 *мег*, одн. 1,7 *мег*, одн. 0,1 *мег*, одн. 1,2 *мег*. Карактер зависности ефективног пресека (од) деобе U^{238} од енергије неутрона показан је на сл. 476. Деоба може да настане и дејством наелектрисаних честица али са енергијама много већим него код неутрона.

11) При деоби сваког језгра U^{238} издваја се просечно 2,5 неутрона. Огромна већина настаје у моменту деобе, али око 1% — са закашњевњем од делова секунда до неколико ми-

нута. Порекло ових „закаслених“ неутрона зависи од језгара насталих при деоби. Расподела енергија насталих при деоби U^{235} дејством неутрона показано је на сл. 477.

12) Процес деобе U^{235} може се у општем облику написати на следећи начин:



У овој једначини X и Y означавају тешко и лако језгро настало деобом а n , β , γ и ν — неутроне, електроне, γ -зраке и неутрине издвојени при деоби. Целокупна енергија деобе је утолико већа, уколико се масе комада налазе ближе један другом. Просечно је она једнака 180 *меv*, од којих се око 9 *меv* издваја при стварању језгра U^{236} , а остали део се распоређује између појединих производа деобе приближно на следећи начин:

Производи деобе	X	Y	n	β	γ	ν
Енергија (<i>меv</i>)	67	95	4	2	2	1

Даље радиоактивно распадање комада даје укупно још око 20 *меv* (од којих приближно половина долази на део неутрина).

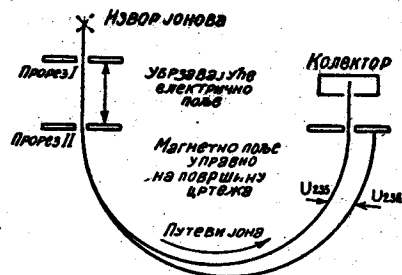
Полазећи од енергија делова деобе, може да се израчуна „кинетичка“ температура коју они дају (II § 1 доп. 6). Показало се да непосредно у зони деобе она износи 600 милијарда степена. Ако претпоставимо да је концентрација комада таква као и молекула идеалног гаса под обичним условима, онда се у зони деобе јавља притисак од око 2 милијарде атмосфера. Реалне вредности како температура тако и притиска морају бити много ниже од наведених бројева (због релативно мале концентрације комада и непокорављања законима идеалних гасова). Ипак су они веома велики, чиме је и условљен експлозивни ефекат атомске бомбе.

13) На сл. 468 показана принципијелна схема атомске бомбе, дата је на основу претпоставке да набој U^{235} у тренутку експлозије има облик лопте. Под овим условима критична маса U^{235} није већа од неколико килограма, а радијус лопте — неколико сантиметара.

Добри рефлектор треба да има велики пресек дифракције спорих неутрона (σ_p) при малом пресеку њиховог захвата (σ_a). Осим графита, ове захтеве задовољавају, на пример, метални берилијум и његов оксид. Набој U^{235} под осталим једнаким условима, може

утолико потпуније да се искористи за експлозију, уколико више времена стоји на расположењу развијању лавине (у датом случају важни су милионити делови секунде). Према томе омотач атомске бомбе направљен је од што је могуће јачег материјала. Моћност такве бомбе ограничена је доњом и горњом границом, јер целокупна маса U^{235} мора да се налази само између једне и друге критичне масе.

14) Схема рада инсталације за електромагнетно одвајање изотопа у великим размерама — такозваног калутрона — дата је на сл. 478. Она се састоји од извора јона урана, убрзавајућег електричног поља (у коме јони добијају веће брзине), необично јаког магнетног поља (у коме се јони крећу по полукругу са радијусима који зависе од њихове масе) и



Сл. 478. Схема рада калутрона

прихватног система. На електромагнетно раздвајање доводи се материјал који је претходно обогаћен U^{235} помоћу термодифузије UF_6 .

15) Ефективни пресек захвата спорог неутрона (σ_s) од стране изотопа U^{235} у опште је обратно пропорционалан његовој енергији (или брзини), при чему се резултати дају у јединицама барна или његовим деловима. Међутим, у малој области енергија неутрона око 5 *ев*, он се нагло повећава до неколико хиљада барна. Таква селекција и апсорпција појединих честица одређене енергије од стране језгара јавља се доста често и зове се *резонантним апсорпцијом*. Осим енергетског нивоа од око 5 *ев*, за U^{235} познат је и низ виших нивоа резонантног захвата неутрона. Само постојање ових нивоа показује да постоје неке одређене правилности у унутарњој структури атомских језгара.

16) Важан значај за пројектовање, изградњу и даљи рад нуклеарног реактора има величина названа *којфицијент размножавања* (k). Под овим се подразумева однос броја неутрона који изазивају деобу у датој фази процеса према њиховом броју у претходној фази.

Пошто деоба језгра U^{235} настаје дејством једног апсорбованог неутрона, а при деоби издваја се просечно 2,5 неутрона, максимално могућа вредност k је 2,5. Међутим, таква вредност је могућа само онда када нема никаквог губитка неутрона било услед њиховог излаза из реактора било њиховог захвата од стране језгара без даље деобе. У ствари

су ови губици тако велики, да се практично добијају вредности k , који су само мало већи од јединице (први реактор је имао максималну вредност $k = 1,0006$).

Губици услед изласка неутрона могу се смањити повећањем димензија реактора и употребом рефлектора, а захват неутрона од стране различитих страних језгара — великом чистоћом графита и урана. Ствар је сложенија код захвата без даље деобе од стране језгара U^{238} који у интервалу енергија неутрона од 1 *ев* до 5 *мев* имају низ резонантних нивоа са врло великим вредностима. Пошто скоро сви неутрони који се издвајају при деоби U^{235} имају енергије веће од 5 *ев* (сл. 477), а количина U^{238} је 139 пута већа, него U^{235} , то реактор од чистог природног урана уопште не би могао радити.

Из изложеног следује, да ради обезбеђења могућности пуштања у рад реактора ($k > 1$) неопходно је добити успоравање неутрона до енергија испод 5 *ев* без битног њиховог захвата од стране језгара. Ово се постиже смештањем уранових шипака у графитни блок. Успоравајући се при прелазу од једне шипке ка другој, неутрони се на свом путу не сусрећу са језгрима U^{238} , а неутрони успорени до енергија испод 5 *ев* апсорбују се релативно мало (за топлотне неутроне $\sigma_3 = 2,6$).

Различно од U^{238} (сл. 476), језгра U^{235} могу да се деле при апсорпцији неутрона свих енергија. Али деобу не изазива сваки апсорбовани неутрон, јер се првобитно створена метастабилна језгра U^{236} понекад стабилизују испуштањем γ -зракова. Вероватноћа како деобе, тако и обичног захвата повећава се са смањењем енергије неутрона (при њиховим топлотним брзинама $\sigma_3 = 550$, а $\sigma_3 = 100$ барна).

Реакциони простор уранско-графитних реактора обично има облик коцке са ивицама од једног до неколико десетина метара (*b* сл. 469). Димензије могу бити утолико мање, уколико је већа вредност k постигнута не узимајући у обзир запремински фактор, тј. уколико је чистији полазни материјал, бољи рефлектор и рационалније распоређене шипке у графитном блоку итд. С друге стране, димензије морају бити утолико веће, уколико се жели већа моћност реактора.

Ова моћност одређује се бројем деобе у јединици времена под условима нормалног рада реактора ($k = 1$). Тако, ако настаје $3 \cdot 10^{16}$ деоба у секунди, тј. ако настаје деоба једног грама језгара за 24 сата (од којих до 3% долази на U^{235}), онда реактор даје моћност од око 1000 киловата и производи приближно око 1 *гр* плутонијума за 24 сата. Савремени реактори могу имати знатно већу моћност од раније наведене.

При деоби сваког грама језгара ствара се скоро иста толика количина комада, од којих многи имају велики пресек захвата топлотних неутрона (на пример, Sm^{149} са приносом од око 1,4% има вредност $\sigma_3 = 53000$ барна, тј. скоро 100 пута већу него σ_3 за U^{235}). Тим самим у току рада реактора његова првобитна вредност k се непрекидно смањује. Ово се може компензовати (да би се очувала константност моћности) померањем регулишућих шипака, али само дотле док максимална вредност k не постане мања од јединице.

Као главна мера у борби да се спречи загађивање реактора остацима насталим при деоби, јесте стављање алуминијумових омотача око уранових шипака (уз доста честу промену шипака). Не пропуштајући делове деобе у графитни блок, слој алуминијума у исто време чува уран од корозије при унутарњем хлађењу реактора (што се врши обично пропуштањем великих количина воде кроз канале за шипке).

Због великог неутронског и радиоактивног зрачења реактора неопходно је опколити га заштитним омотачем. Избор материјала отежан је потпуно различитим карактером продорне способности неутрона и γ -зракова (§ 4). Главну улогу играју обично бетонски блокови од неколико метара дебљине.

17) Знатна преимућства над графитним имају у извесном погледу нуклеарни реактори, код којих се за успоравање неутрона употребљава тешка вода. Пошто D_2O успорава неутроне боље од графита, а мање их апсорбује, довољно велика вредност k достиже се са много мањом запремином реактора. Овај може да садржи урана не само у облику металних шипака, већ и у облику раствора њихових соли. Када је уран довољно обогаћен изотопом U^{235} реактор може да ради и са обичном водом.

18) Издвајање плутонијума из његове смеше са врло великом количином урана отежано је још и присуством свих могућих елемената насталих путем радиоактивних трансформација језгара деобе. Први разрађени поступак дат је на бази низа сукцесивних растварања и таложења упоредо с променом валентности Pu од 4 до 6 и обратно.

19) Услед врло штетног необично јаког радиоактивног зрачења које прати производњу плутонијума, управљање свим његовим фазама или је потпуно аутоматизовано, или се врши иза заштитних преграда. На овоме почива и могућност примене производа експлозије атомске бомбе у својству радиоактивних бојних отрова.

20) Трансформација торијума у Pa^{233} и U^{233} може да се изврши помоћу неутрона обичног урановог реактора. Због релативно велике периоде половине распадања Pa^{233} , екстракција U^{233} може се извршити кроз неколико месеци, после завршетка зрачења, што је врло zgodно. Када је торијум довољно обогаћен са U^{233} , он, слично урану, постаје полазни материјал са самосталне реакторе при чијем раду настаје повећање концентрације U^{233}

(јер се он више ствара него што се троши при деоби). По карактеристикама деобе U^{233} је веома сличан U^{235} .

21) Нуклеарни реактори, као моћни извори неутрона, служе за добијање различитих радиоелемената. Неки од њих налазе се у саставу „радиоактивног пепела“ реактора, тј они су језгра дугог века настала при деоби. На пример, при деоби сваког грама U^{235} ствара се просечно 0,025 g Tc^{99} и 0,016 g Pm^{147} — елементи који се у природи уопште не налазе. Слични остаци могу бити делимично издвојени при преради уранових шипака (и њихових алуминијумових омотача).

Много чешће се врши синтеза радиоелемената путем привременог смештаја у реактор (или између њега и заштитног омотача) специјално изабраног полазног материјала. На пример, полазећи од NH_4NO_3 или $Ca(NO_3)_2$ по реакцији $N^{14} (n, p) C^{14}$ добија се изотоп угљеника дугог века а који има велики значај за хемиска и биолонка испитивања.

22) Ма да је целокупна количина урана и торијума у земљиној кори по тежини приближно сто пута мања од количине угљеника, ипак деоба сваког грама атомских језгара може, говорећи у принципу, дати 2,5 млн. пута више енергије него сагоревање 1 грама угља. Отуда открићем деобе атомских језгара, енергетски извори човечанства су одједном огромно порасли. Испуњава се предвиђање В. И. Вернадског (1922 год.) да: „Није далеко време, када ће човек добити у своје руке атомску енергију, као извор снаге који ће му омогућити да створи свој живот онакав како он то хоће“.

РЕГИСТАР

- Авогадров број 45, 155
 Авограм 46
 Агрегатна стања 30, 37
 Аденди 611
 Адитивне величине 480
 Аеросоли 387
 Азбест 377
 — платинисан 611
 Азеотропне смеше 43, 187
 Азиди 263, 270
 Азот 258—259, 263, 307, 673
 — диоксид 276—278, 283, 284
 — изотопи 689, 709
 — једињења 258—263, 271—289
 — кружење 289—292
 — моноксид 276, 282, 283
 — пероксид 288
 — оксиди 276, 281, 282
 — оксисулфиди 289
 — радиоактивни 709, 711
 — субоксид 276, 282, 673
 — сулфиди 288, 289
 — халогениди 262, 268—269
 Азотага киселина 278—279, 284
 Азотасти анхидрид 278, 284, 693
 Азотизација челика 585
 Азотоводонична киселина 263, 270
 Азотна киселина 279—281, 286—287
 — пушљива 280
 Азотни анхидрид 281, 287—288
 Азобактерије 290
 Азурит 544
 Ајнштајнијум 450, 711, 714
 Акварин 461
 Аквокиселине 534, 663
 Активација молекула 96
 Активирање реакције 96
 Активност 135
 Актиниди 165, 172, 411, 450—458
 — радијус јона 479
 Актинијум 411, 441, 442
 — радиоактивни редови 680, 681
 — сулфид 444
 — флуорид 442
 — хидроксид 442
 Актор 206
 Акумулатори оловни 401—402
 — алкални 597
 Акцептор 206, 274
 Алабастер 495
 Албит 372
 Алдехид 348, 349, 357
 Алитирање 423
 Алкалије 38, 515
 Алкални метали 512
 Алкално-земни метали 485
 Алкили 347
 Алкохоли 348
 Алотропија 35
 Алуминати 421, 424
 Алуминијум 411, 419, 420, 422—423
 — једињења 420—422, 423—428
 — корозија 591
 — легура 419, 423
 — пасивност 591
 — триметил 659
 Алуминотермија 421, 423
 Алумохидрид литијума 428
 Алумосиликати 372, 377, 420, 424
 Алунд 424
 Алфа (α)-зраци (честице) 48, 49, 676—679,
 697, 698
 — трансформације 679
 Алхемија 1—4, 5, 6
 Амалгам 500, 505, 656,
 Америцијум 450, 451, 452, 711, 714
 — једињења 452, 454, 455, 457
 Аметист 374
 Амиди метала 262, 268
 Амидосулфонске киселине 269
 Амидофосфорне киселине 303
 Амини 347, 355
 Амино-група 348
 Аминокиселине 350, 358
 Аминосирћетна киселина 358
 Аминосулфинове киселине 269
 Амонал 267
 Амонијак 259—267, 279, 285, 365, 637, 690
 — јонизациони потенцијал 564
 Амонијак, јонизација 637
 Амонијакати 260, 626—628, 637
 Амонијум 260
 — амалгам 505
 — бихромат 255
 — ванадат 317, 319, 320
 — једињења 259—267
 — јон 261, 266, 275, 530, 657

- Амонијум
 — карбамат 333
 — карбонат 333
 — кисели амонијумфосформолибдат 302
 — нитрат 266, 267, 276
 — нитрит 259
 — оксид 266
 — оксалат 358
 — полихалогениди 527
 — роданид 340
 — соли 259—262, 266, 267, 298, 530
 — тиованадат 319
 — фосфат 305
 — формијат 338
 — хидроксид 128, 129, 260, 261, 266, 267
 — цијанат 340, 352
 Аморфне материје 465
 Аморфни талози 472
 Амофос 301
 Ампер, јединица мерења 154
 Амфотерна једињења 126, 127, 140, 143, 572
 Анализа 352
 — квалитативна 226
 — квантитативна 40
 — кристалохемијска 473
 — термичка 431, 433
 — физичко-хемијска 428—441
 Аналогије електронске 171—173
 Анизотропија поља 634
 Анилин 355
 Анјони 123, 150
 — радијуси 481
 Анода 150
 Анодни зраци 687
 Анортит 372
 Антагонизам јона 491
 Антидетонатори 368
 Антикатода 53
 Антимон 258, 306—307, 310, 311, 312
 — једињења 307—310, 311—316
 — оксиди 307, 308, 312—314, 318
 — селенид 314
 — сулфат 311, 313, 314
 — сулфиди 306, 309, 314
 — тиохалогениди 316
 — тиосоли 309, 314, 316
 — тиохлорид 316
 — триетил 659
 — халогениди 310, 314—316
 — хидриди 312
 — хидроксиди 308, 309, 314
 — оксихлорид 315
 Антимонаста киселина 308
 Антимонати 308
 Антимониди 307
 Антимонил 308
 Антимонит 306
 Антимонити 308
 Антимонова киселина 308, 309
 — анхидрид 308, 314
 Антипаралелни спинови 60
 Антипротон 707
 Антихлор 220
 Антрацит 364
 Анхидриди киселина 37
 Анхидрит 485, 495
 Анхидрон 464
 Апатит 292, 296
 Апарат за гашење пожара 332, 341
 Апарат Кипа 79
 Апсолутна нула 31
 Апсолутна скала температуре 31
 Адсорпција 192
 Аргентит 531
 Аргиродит 397
 Аргон 29, 30, 31, 32, 712
 — изотопи 688, 689, 693
 — једињења 649
 — јонизација 521
 Арсметар 43
 Армирани бетон 498
 Арсен 258, 306—307, 310
 — једињења 307—316
 — оксиди 307, 308, 311, 312—313
 — селенид 314
 — сулфиди 306, 309, 314
 — тиоједињења 309, 314
 — триметил 659
 — халогениди 310, 314—316
 — хидроксиди 307, 308
 Арсенаста киселина 307, 308
 Арсенасти анхидрид 307, 312—313
 Арсенати 309
 Арсенводоник 307, 312
 Арсениди 307
 Арсенити 308
 Арсенова киселина 308, 313
 Арсенови анхидриди 307
 Арсин 307
 Асоцијација молекула 97, 101
 Астат 175, 196, 199, 710, 713
 Атмосфера 25, 27
 Атом 8
 — апсолутна тежина 46
 — водоника 82—88
 — димензије 46
 — надражен 83
 — модели 49—51, 52—55, 85—86
 — радијуси 479
 — ефективно наелектрисање 64
 Атомска бомба 716—719, 722
 Атомска веза 56
 Атомско-молекулска теорија 6—18
 Атомске запремине 46
 — језгра, састав 694—701
 — проценти 32
 — скелети 651
 — тежине 9, 13—18, 691
 Атсорбент 190
 Атсорпција 190—192, 324
 — активирана 239
 Аурати 534, 546
 Ауригмент 306
 Аурихлорофодонична киселина 534
 Аурицијановодонична киселина 545
 Аустенит 583
 Аутокатализа 179, 239
 Аутокомплекси 508
 Афинажа 535

- Ахат 374
 Ацетати 357
 Ацетилен 328, 329, 344, 347, 354, 355
 Ацетон 344, 357
 Ацидо-комплекси 612
 — карбонатни 672
 — нитратни 673, 675
 — нитритни 675
 — сулфатни 671
 — сулфитни 674
 — халогенидни 664
 — цијанидни 666
 Ашарит 412

 Бабити 397
 Бадалеит 407
 Базе 38, 127, 131
 — ацидитет 38
 — дисоцијација 125—127, 133
 Базност киселина 38
 Бакар 512, 535—537, 630—632
 — једињења 532—535, 538—546
 — карбид 543
 — карбонат 544
 — легуре 531, 537
 — нитрат 544
 — нитрид 543
 — оксид 531, 532, 538, 543, 546
 — пероксид 543
 — рафинација 536
 — роданиди 542, 544
 — соли 533, 534, 538
 — сулфат 430, 544
 — сулфиди 542—543, 544, 599
 — халогениди 539, 540, 543
 — хидриди 543
 — хидроксиди 533, 534, 543
 — цијаниди 541, 544—545
 Балмерова серија 82, 84, 87;
 Барјум 459, 485, 486, 490
 — азид 270
 — амонијакат 492
 — бикарбонат 489
 — борид 492
 — имид 492
 — једињења 486—489, 491—497
 — једновалентан 494
 — карбид 492
 — карбонат 485, 488
 — карбонил 492
 — нитрат 487
 — нитрид 491
 — оксид 486, 496
 — пернитрид 492
 — пероксиди 486, 487, 493
 — перхлорат 495
 — платиноцијанид 607
 — полисулфиди 496
 — селенат 247
 — силицид 492
 — соли 487, 488, 493, 494
 — сулфат 488, 495
 — сулфид 495
 — телурат 243
 — титанат 4

 Барјум
 — ферат 580
 — флуоросиликат 381
 — флуоросулфонат 231
 — халогениди 487, 494, 495
 — хидрид 486, 491
 — хидроксид 487, 492—493
 — хидросулфид 496
 Барит 485
 Баритна вода 487
 Барн 708
 Барут, бездимни 288, 358
 — црни 287—288
 Беланчевине 289, 291, 350, 358, 359,
 361, 369
 Бели лим 397
 Бељење тканина 183, 187, 189
 Бемит 424
 Бензин 368
 Бензол 355
 — „неоргански“ 419
 Бентос 367
 Берил 459, 460
 Берилати 460, 463
 Берилијум 459—462,
 — базни ацетат 464
 — диметил 658
 — једињења 460—465
 — карбид 464
 — карбонат 464
 — легуре 462
 — нитрат 463
 — нитрид 464
 — оксид 460, 462
 — соли 460
 — сулфати 463
 — сулфид 464
 — халогениди 463
 — хидрид 464
 — хидроксид 460, 463
 Беркелијум 450, 451, 457, 711, 714
 Берлинско плаво 595
 Бертолеова со 33
 Бета (β)-зраци (честице) 48, 50, 51, 678
 — трансформација 679
 Бетатрон 707
 Бетон 497
 Бизмут 258, 306, 307, 310, 311, 312
 — једињења 307—310, 311—316
 — легуре 311
 — нитрати 308, 313
 — оксиди 307, 308, 312, 314
 — оксихлорид 315
 — сулфати 311, 313
 — сулфиди 306, 309, 314
 — халогениди 310, 315, 316
 — хидрид 312
 — хидроксид 308, 315, 395
 Бизмутати 309, 314
 Бизмутиди 307
 Бизмутил 308
 — карбонат 313
 — нитрат 313
 — тиохлорид 316

- Бизмутин 307, 312
 Бизмутова киселина 314
 Бикарбонати 325
 Бимолекулске реакције 95
 Бинарна једињења 467
 Бисулфати 221
 Бисулфити 219, 239
 Биурет 333
 Бихромати 249, 252
 Боја једињења 141, 555—556, 568—571
 Боје уљане 402
 — минералне 426, 510
 — осетљиве према топлоти 571
 Бојење тканина 400
 Боксит 420, 422
 Бор 411—412, 414
 — изополикиселине 415
 — једињења 412—419
 — карбид 416
 — кисеоничне киселине 412—413, 414, 415
 — нитрид 415
 — оксиди 412, 418
 — перкиселине 415
 — роданид 416
 — селенид 415
 — силициди 416
 — сулфид 415
 — тиокиселине 415
 — триметил 638
 — халогениди 413, 416
 — хетерополикиселине 415
 — хидриди 653
 — хидроксид 414
 Боракс 411—413
 — јувелирски 415
 Бораксова ђинђува 415
 Борани 413
 Борати 412
 Бориди 412, 414
 Борил 414
 Борна киселина 411, 412, 413, 414, 415
 Борни анхидрид 412—414
 Борохидриди 419
 Борофлуороводонична киселина 413, 416
 Бороводоници 413, 417—419
 Брзина реакције 90, 91, 96
 Бром 175, 192—194, 196
 — азид 270
 — оксид 198, 199
 — халогениди 197
 Бромати 196
 Бромиди 194, 197
 Бромна киселина 196
 Бромоводоник 194, 195, 196
 Бромочијанид 339
 Бромоводонична киселина 194
 Бронза 537
 Бубрење 392
 Бутан 346, 350, 359
 Бутерна киселина 358
 Бутлеров А. М., таутомерија 360
 — теорија хемиске структуре 18, 351
 — узајамно дејство атома 351
- Ваздух 25—29
 — влажност 25, 98, 103
 — кондиционирање 27
 — средња молекулска тежина 26
 — течан 26, 28
 — хелијумов 32
 Вазелин 368
 Вакум 27
 Вакум-пумпа 504
 Валентна веза 56—62
 Валентност 17, 642
 — карактеристична 172, 667
 — негативна 58
 — неполярна 59
 — позитивна 58
 — променљива 17
 — теорија спина 168, 169
 — усмерена 352, 620—622
 — хибридна 352
 Валентни електрони 54, 85
 Ванадати 317
 Ванадијум 258, 316—317, 318
 — једињења 317—318, 319—322
 — карбид 344
 — киселине 317, 319
 — нитрид 322
 — оксиди 241, 317, 318, 319, 321,
 — оксисулфат 319
 — оксихалогениди 320, 321
 — перкиселине 320
 — пероксидна једињења 320
 — роданиди 341
 — силицид 374
 — сулфат 322
 — сулфид 319, 322
 — тиосоли 319
 — флуороксид 321
 — халогениди 317, 320—322
 — хидроксиди 319
 — цијаниди 338
 Ванадијумова киселина 317, 319
 Ванадијумов анхидрид 317, 319
 — катализатор 234
 Ванадил 321
 Ванадити 321
 Ват, јединица мерења 154
 Веза
 — атомска 58
 — валентна 56—62
 — водонична 101, 657
 — вишеструка 347
 — двострука 347
 — доорно-акцепторна 274
 — дужина 59
 — електровалентна 57
 — енергија 59
 — једноелектронска 89
 — јонска 57
 — јачина 57
 — ковалентна 59
 — комплексна 274
 — координативна 274
 — неполярна 59
 — пи (π) 354

Веза

- поларна 59
- поларност 59—61
- сигма (σ) 354
- триелектронска 282
- тројна, трострука 347
- хетерополарна 57
- хидроксилна 657
- хомеополарна 59

Векторијалност особина 465

Весели гас 276

Вискоза 337

Висока пећ 575

- гасови 581
- процес 575, 581—582
- шљака 581

Витализам 352

Витамини 368

Витерит 485

Вода 97—105

- асоцијација 97, 98
- газирана 332
- густина 98, 102
- дестилисана 97, 100
- дијаграм стања 99, 104
- електролитичка дисоцијација 127, 129, 130—131, 132—133, 135—136
- зеолитна 377
- јонизациони потенцијал 564
- јонизација 132, 637
- јонски производ 130, 135
- јувенилна 105
- каталитичко дејство 238
- конституциона 377
- кристална 113
- напон паре 98
- омекшавање 489, 498
- поларност 97, 238
- прегрејана 103
- прехлађена 103
- специфична топлота 98, 102, 105
- структура молекула 97
- супертешка 713
- тврдоћа 489, 498
- термична дисоцијација 94
- тешка 690, 692; 706, 723
- улога у природи 105—107
- хигроскопна 190

Водени гас 334

Водоник 76—82

- алотропија 645
- атомски 78, 81
- добијање 76, 78, 79, 342, 344, 374, 526, 592
- запаљивост 342
- изотопи 689, 690
- јонизација 521
- комплекси 625
- пероксид 107—110, 129, 206, 234, 410
- спектар 82—84
- структура атома 82—90
- суперпероксид 524
- растворљивост у металима 76, 80, 588—589, 604

Водоник

- термичка дисоцијација 78, 81, 701
- тешки 706
- типови једињења 76—77, 652—659
- у периодном систему 173

Водонична веза 101, 657

— електрода 153

Водонични индекс 131, 135—136

Волт, јединица мерења 154

Волфрам 216, 247—248, 251, 252

- бориди 414
- једињења 248—251, 252—257
- карбиди 328, 344, 586
- карбонил 338
- легуре 251—252
- нитрид 268
- оксиди 248, 252
- оксихалогениди 254
- пероксидна једињења 253
- сулфиди 254, 255
- тиосоли 254
- халогениди 254, 255, 256, 257
- цијаниди 339

Волфрамати 249

Волфрамит 348

Волфрамова киселина 249, 252

Волфрамове бронзе 252, 253

Вулканизација 227

Гадолинијум 444—445, 446, 588, 708

— једињења 445—450

Газирана вода 332

Галвански елементи 148, 267

— парови 153, 591

Галати 438

Галенит 392, 397

Галијум 411, 436, 437, 438—440

- једињења 436—437
- нитрат 439
- нитрид 440
- оксиди 436, 438, 440
- соли 437
- сулфат 439
- сулфиди 439
- тиосоли 439
- халогениди 438—439
- хидрид 440, 653
- хидроксид 436

Галице 221

Гама (γ)-зраци 48, 82, 678, 685

Гас-маска 190, 191

— хопкалитова 333

Гасни генератор 333

Гасометар 34

Гашење креча 487

Гванидин 340

Гвано 296

Гвоздена стипса 579

Гвоздени минијум 578

Гвождаста киселина 596

Гвожде 574—575, 580—589

- амонијакати 579, 593—594
- бикарбонат 489, 595
- једињења 577—580, 588—590, 592—600

Гвожђе

- калајисано 577, 591
 - карбид 583, 588
 - карбонат 595
 - карбонили 589, 629
 - карбонилхалогенид 589
 - карбонилхидрид 589
 - ковно 576
 - корозија 576, 591—592
 - ливено 575, 582
 - нитрати 595, 599
 - нитриди 589, 599
 - нитрозоједињења 592
 - оксалати 596, 599
 - оксиди 577—579, 592, 593, 596, 597, 600
 - пасивност 591
 - пероксид 599
 - пирофорно 588
 - поцинковано 577, 591
 - роданиди 595, 599
 - силициди 374, 588
 - соли 578, 579—580, 593, 594, 595, 596, 597—600
 - сулфати 596, 599
 - сулфиди 596, 599, 600
 - халогениди 579, 594, 597
 - хидриди 589
 - хидроксиди 578—579, 593—594
 - хидросулфиди 596
 - ферофериоксид 421, 597
 - цијаниди 594
- Гвожђева киселина 580
 Гвожђеве бактерије 596
 Гел 387
- старење 399
- Генераторски гас 334
 Геохемија 32
 Германати 394
 Германијум 323, 392—393, 396, 397
- ацетат 396, 401
 - диимид 403
 - једињења 392—396, 398—404
 - нитриди 403
 - оксиди 393, 398
 - оксихлорид 401
 - пероксидна једињења 400
 - соли 394—396, 400, 402, 403
 - сулфати 398, 401
 - сулфиди 396, 403
 - тиокиселине 396
 - халогениди 395, 400, 402
 - хидриди 396, 403, 404
 - хидроксиди 394, 395, 398—399
- Германијумове киселине 399
 Германит 397
 Германити 394, 400
 Германофлуороводонична киселина 400
 Германохлороформ 404
 Гипс 216, 485, 488, 495
 Глазура 425
 Глауберова со 518
 Глеђ 398

Гликоген 369

- Гликокол 358, 631
 - Глине 372, 420, 424—425
 - Глицерин 356, 358
 - Глицерофосфати 293
 - Гликоза 206
 - Гнојење 290
 - Горка со 463
 - Горски кристал 374
 - Густина електрона 89
 - Грам-атом 12
 - Грам-еквивалент 12
 - Грам-молекул 12
 - Гранит 377
 - Гранула 386
 - Графит 324, 329, 330—331
 - Гринокит 499
 - Гричарија 425, 426
 - Гумарабика 387, 392
- Датолит 415
 Двојне соли 273
 Девардова легура 537
 Дегазатори 183
 Дезактивација 239
 Делта (δ)-зраци 685
 Денитрификационе бактерије 290
 Десорпција 192
 Дестилација 41
- фракциона 259
- Детандер 28
 Детонатори 263, 288
 Детонација 288, 368
 Деутеријум 689, 690, 692
 Деутон 696
 Деутрон 696
 Дефект масе 698
 Деформација електронског омотача 547
- молекула 65
- Деформљивост јона 547—548
- механичка 73, 74
 - молекула 65
- Дехидратација 239
 Дехидрогенизација 239
 Диамнетизам 586
 Диаспор 424
 Диатомит 376
 Диелектрична константа 117, 124
 Дијаграм: састав-особина 429—431, 434—435
- стања 99, 100
- Дијализа 388
 Дијаманти 329
 Дилатометрија 434
 Димеризација 427
 Диметасилицијумова киселина 376
 Диметилглиоксим 632
 Димови 387
 Динамит 358
 Динас 375
 Диоксан 357
 Диоксиди 37
- Дипол 62
 - индуковани 65, 66
 - момент 63

- Дипол
 — перманентни 66
 — резултујући 66
 Дискање 362, 366
 Дисоцијација 94
 — електролитичка 125—126, 140
 — енергија 78
 — константа 129, 133, 134
 — степен 128, 129, 130, 132
 — термичка 94
 Дисперзија, степен 384
 Дисперзионе силе 67—68, 69
 Дисперсни системи 111—112
 Диспрозијум 444—446
 — једињења 445—450
 Дитиодифосфорна киселина 303
 Дитионска киселина 229
 Дитиоугљена киселина 337
 Дитриоксид 38
 Диурани 454
 Дифлуордиазин 270
 Дифракција рендгенских зракова 476
 Дифузија 79, 114
 Дихетоксид 38
 Дихидрол 102
 Дихромна киселина 252
 Дицијанамид 340
 Дицирконил 409
 Доломит 459, 464
 Донор 274
 Донорно-акцепторска веза 274
 Дрвоина 364
 Дужина таласа 29
 Дуралуминијум 420, 423
 Бубриво минерално 292, 301, 513, 584
 Ебулиоскопска константа 124
 Еквивалент 7, 17, 155
 Екзотермна једињења 36
 Екзотермне реакције 36,
 Експлозивне материје 287, 358
 Експлозија 288, 343
 Електризација контактна 390
 Електрични лук 279
 Електричне јединице мерења 154
 Електрична струја 148
 Електровалентна веза 57
 Електродни потенцијали 153—155, 523
 Електролиза 150—152, 155
 Електролити 125, 128
 Електролитичка дисоцијација 125—136,
 556
 Електролитичке превлаке 151
 Електромоторна сила 153
 Електрон 48, 51, 56, 168, 697
 — легура 461
 Електрони валентни 54, 85
 — расподела у атомима 170
 Електронографија 476—477
 Електронске аналогije 171—174
 — октети 61
 — омотачи 642, 650
 — парови 57, 59
 — путање 56, 83—85, 90
 — слојеви 54—55, 85,
 Електронски гас 72, 74
 Електронски гас
 — микроскоп 477
 — облак 90, 168, 352
 Електропроводљивост метала 648
 — раствора 152
 Електросродство 61, 650—652
 Електростатика, основни закон 65
 Електрофилтар 392
 Електрофореза 384, 390,
 Електрочелик 585
 Елементарни процеси 206
 Елементарне ћелије 467, 483
 Елементи хемиски 9, 640—652, 691
 — промена особина 639
 — мешани 689, 690
 Елементи
 — трансмутације 701—709
 — чисти 689
 Елементоорганска једињења 658—659
 Еманација 30
 Емулзија 111
 Енантиоморфне модификације 374
 Ендотермна једињења 36
 Ендотермне реакције 36, 93
 Енергетски нивои 83—86, 168
 Енергија активације 93
 — везе 59, 353
 — дисоцијације 88, 646
 — јонизације 84, 86, 88, 521
 — кристалне решетке 485, 564
 — надражаја 87
 — нуклеарне реакције 702
 — нулта 31
 — сунчевих зрака 364, 370, 719
 — топлотног кретања 125
 — узајамног дејства 68, 125
 — хидратације 155
 — деобе језгра 724
 Ербијум 444—446
 — једињења 445—450
 Естерификација 349
 Естри 349
 Етан 345, 346
 Етернит 498
 Етил 347
 Етилалкохол 356
 Етилетар 357
 Етилен 347, 354
 Етилендиамин 356, 627
 Етри 348, 359
 Еуропијум 444—447
 — једињења 445—450
 Еутектика 431, 432
 Еутектична температура 431
 Ефекат паковања 698
 Ефективно наелектрисање атома 64
 Жавелска вода 187
 Желатин 319, 392
 Жива 459, 499—501, 502—504, 506
 — амид 507
 — амонијакат 507
 — диметил 659
 — једињења 501—502, 505—511
 — карбид 510
 — карбонати 509, 511
 — меркури-оксид 501, 506

Жива

- меркуро-оксиди 502, 503
 - метилхлорид 659
 - нитрати 501, 509
 - нитрид 510
 - нитрит 509
 - пероксид 506
 - праскава (фулминат) 340
 - радиоактивна 712
 - роданид 509
 - соли 500—502, 507—511
 - сулфати 501, 509, 511
 - сулфид 509, 510
 - сулфит 509
 - телурат 247
 - халогениди 507, 508, 511, 630, 631
 - хидроксид 501, 506
 - цијанид 501, 508
- Жижнице 297—298

Заваривање аутогено 34, 329, 344

Закон Авогадров 10

- запреминских односа 10
- константних пропорција 7
- о дејству маса 90, 95, 129, 134
- о константности особина 40
- „ збира топлота (Хес) 107
- „ одржавања енергије 35
- „ одржавања тежине 6, 701
- одговарајућих тежинских односа 7, 157
- померања 679
- радиоактивног распадања 679—680, 685
- разблажења 129
- разблажених раствора (Раул-Вант-Хоф) 121
- расподеле 197
- растворљивости гасова (Хенри) 115
- умножених пропорција 8, 161
- електролизе (Фарадеј) 151, 155
- електростатички (Кулон) 65, 124

Засићени раствор 114

Заштита колоидна 391

Заштићавање 404, 663, 666

Згуре високих пећи 581

Зелена галица 578

Земље састав 644—645

— специфична тежина 645

— структура 645

Златна со 534

Злато 512, 530—532, 535—536, 537, 538

- амалгам 531, 535
- амид 546
- афинажа 535
- једињења 532—534, 538, 539, 541—543, 545, 546
- колоидално 538
- легуре 531
- мусивно 403
- нитрато 546
- оксиди 532, 534, 545
- праскаво 546

Злато

- роданид 542, 546
 - селенат 546
 - соли 533, 538—539
 - сулфат 546
 - сулфиди 542, 543, 546
 - тиосоли 546
 - халогениди 534, 539, 540, 545—546
 - хидрид 543
 - хидроксиди 532, 534, 545
 - цијаниди 541, 545
- Зачење кочезња 699
- електромагнетско 86
 - радиоактивно 48, 675—678, 684, 685
 - топлотно 369
 - енергија 720
- Зубни прапак 496
- Зубни цементи 424, 508

Изобаре 691, 713

Изобутан 350, 359

Изодиморфне материје 483

Изоелектрична тачка 143, 391

Изомерија 351, 359, 618

- јонизациона 618
- координациона 618, 632
- нуклеарна 700, 712
- оптичка 633
- хидратна 618
- цис-транс 618, 632

Изоморфизам 471, 482—483

Изооктан 368

Изополикиселине 252, 623

Изополисоли 252

Изостерна једињења 673

Изоструктурне материје 670, 674

Изотопи 686—693

- радиоактивни 709
- раздвајање 691—692, 722

Изотопија поља 634

Икс(х)-јединице 678

Илменит 407

Иловача 424

Имидодисулфонска киселина 269

Имидосулфамид 269

Имиди метала 262

Инвар 586

Индати 438

Индијум 411, 436, 437—438

- једињења 436—437, 438, 439, 440
- легуре 438
- нитрат 439
- нитрид 440
- оксиди 436, 438
- соли 436—437
- сулфат 439
- сулфиди 439
- тиосоли 439
- халогениди 438, 440
- хидроксид 436

Индикатори 131, 136

Индикација радиоактивна 710, 712

Индуктор 206

Индукционе силе 67

Инертни гасови 29—32

— једињења 649

- Инертни гасови
 — јонизација 521
 — кристалохидрати 649
 Интермедијарна једињења 237
 Интерметална једињења 656, 657
 Интерференција зракова 474
 Инфрацрвени зраци 29
 Инфузориска земља 376
 Инхибитори 239, 592
 Иперит 354
 Иреверсивне реакције 94
 Иридијум 574, 600, 604, 605
 — амонијакати 606
 — једињења 601—603, 606, 607—610
 — карбонилна једињења 605, 607, 608
 — оксиди 608, 609
 — сулфид 608, 610
 — халогениди 605, 606, 608, 609, 610
 — хидроксиди 601, 608, 610
 Исољавање 390
 Испаравање, топлота 103
 Истискивање, реакција 147
 Итербијум 444—446
 — једињења 445—450
 Итријум 411, 441—444
 — једињења 442—444

 Јаспис 374
 Једначина де-Брољи 89
 — електросродства 651
 — Менделјејевљева 12
 — поларности 61
 — узајамне везе 698
 Једначине термохемијске 37
 — хемиске 22—24, 200, 206
 Једноелектронска веза 89
 Језгро атомско 49, 694—701,
 — деоба 715, 720—722
 — енергетска баријера 707
 — ефективан пресек 708, 723
 — набој 50, 53
 — радијус 700
 — температура 707
 — фотоэффект 708
 Јод 175, 192—194, 196—197
 — азид 271
 — јонизација 521
 — оксиди 199
 — оксифлуорид 199
 — пероксид 199
 — халогениди 197
 Јодати 196, 199
 Јодиди 194
 Јодна киселина 196, 198
 — анхидрид 196
 — тинктура 193
 Јодоводоник 194, 195, 198
 Јодоводонична киселина 194, 198
 Јодометрија 231
 Јодоформ 355
 Јони 57
 — адсорпција 192
 — активност 135
 — антагонизам 491
 — брзина кретања 152

 Јони
 — деформљивост 548—549, 562—563
 — енергија хидратације 155—156
 — набој 151, 642
 — особине 642—643
 — парамагнетизам 587
 — покретљивост 152, 155
 — поларизација 546—573
 — поларизационо дејство 547, 557
 — радијуси 73, 469—470, 479
 — хидратација 123, 152, 155
 Јонизација, хипотеза 123—125
 — енергија 84, 88, 521
 Јонизациони потенцијал 521, 522, 646
 — бројач 684
 Јонијум 686
 Јонска веза 57
 — сила 133
 — структура 71, 73
 Јонска једињења 467
 Јонске параболе 688
 — реакције 136—143
 Јонски молекули 62, 63
 — парови 127
 Јонски потенцијал 650
 Јонски производ воде 130, 135

 Кадмати 661 506
 Кадмијум 459, 499, 500, 502—509
 — једињења 500—502, 506—511
 — карбид 510
 — карбонат 509
 — нитрат 501, 509
 — нитрид 510
 — нитрит 509
 — оксид 500,
 — дероксид 506
 — роданид 509
 — селенид 510
 — соли 501
 — сулфат 501, 509
 — сулфид 509, 510
 — сулфит 509
 — халогениди 507, 508
 — хидроксид 501, 506
 — цијанид 508
 К-захват 712
 Каинит 519
 Калаверит 531
 Калај 323, 392—393, 396—398
 — ацетати 395, 401
 — изотопи 689
 — имид 403
 — једињења 393—396, 398—404
 — легура 397
 — нитрат 398
 — нитрид 403
 — оксиди 393, 398, 407
 — пероксидна једињења 400
 — регенерација 398
 — сулфати 395, 396, 398, 401
 — сулфиди 396, 403
 — халогениди 395, 400, 402
 — хидриди 396

Калај

- хидроксида 394, 395, 398, 399
- Калајна куга 397
- Калајна со $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 395
- Калајне киселине 399
- Калијум 512—514, 519—521, 522—524
 - амалгам 505
 - амидостанат 403
 - бикарбонат 517
 - бисулфит 228, 529
 - бихромат 252
 - ванадат 319
 - изотопи 693
 - једињења 515—518, 524—530
 - карбид 530
 - карбонат 325, 517, 528
 - карбонил 523
 - легура са натријумом 521
 - метаисулфит 228
 - нитрат 516
 - нитрид 530
 - нитрити 527
 - озонид 525
 - оксид 515, 525
 - оксалат 358
 - пероксида 515, 524—525
 - перкарбонат 332
 - перманганат 209—211, 214
 - перутенат 610
 - персулфат 222, 223
 - перхлорат 184, 189
 - пиросулфат 234
 - пирофосфат 301
 - полиисулфиди 529
 - политионати 229
 - полихалогениди 527
 - радиоактивност 683
 - роданид 340
 - сулфат 518, 529
 - сулфид 514, 529
 - сулфит 529
 - танталат 320
 - тиосулфат 229
 - феризијанид 579, 598
 - ферицијанид 578, 594
 - флуоротанталат 320
 - хлорат 33, 188
 - хлороаурат 534
 - хлорплатинат 273, 613
 - халогениди 514, 516, 526—527
 - хидрид 514, 529—530
 - хидроксид 515—516, 525
 - хидросулфид 529
 - хипоборат 418
 - хипохлорит 183
 - хромат 252
 - цијанат 340
 - цијанид 327, 337
- Калијумово ђубриво 513, 519—520
- Калифорнијум 450, 451, 457, 711, 714
- Каломел 502, 511
- Калоричност хране 369
- Калорија 16
- Калориметар 353
- Калометријска бомба 353

Калцијум 459, 485, 486, 490—492

- алуминат 489
 - амид 492
 - амонијакат 492,
 - арсенат 313
 - арсенит 313
 - бикарбонат 489, 498
 - бисулфит 228
 - борид 492
 - имид 492
 - једињења 486—499
 - једновалентан 494—495
 - карбид 328, 343, 344, 486, 492
 - карбонат 485, 488, 496, 498
 - карбонил 492
 - кружење у природи 498—499
 - нитрат 481, 495
 - нитрид 491
 - оксалат 493,
 - оксид 487
 - пероксид 487, 493
 - пернитрид 492
 - полиисулфиди 496
 - силикати 489
 - силициди 374, 492
 - соли 493—496
 - сулфат 488, 495
 - сулфид 495
 - фосфат 295, 296, 584
 - фосфид 297
 - халогениди 487, 494—495
 - хидрид 486, 491
 - хидроксид 486, 487, 488, 492—493
 - хидросулфид 496
 - хидросулфит 229
 - хипохлорит 187—188
 - хлорид 121, 518
 - цијанамид 264, 339—340
- Калцит 323, 485
- Калутрон 722
- Каљење челика 583
- Камена со 513, 519
- Камен котловски 595
- Каменутољена смола 365
- Каолин 372, 420, 424, 425
- Капрон 357
- Карат 330
- Карбамид 333
- Карбиди 328, 343—344
- Карбоксилна група 349
- Карболна киселина 356
- Карбонати 325, 672, 674
- Карбонилхлорид 336
- Карбонилна метала 326, 336, 628—629
- Карбонилна група 349
- Карбонилцијанид 339
- Карборунд 376
- Карналит 459, 463, 513, 519
- Карнотит 453
- Каситерит 392
- Катализа 236—241
 - антиоксидациона 230
 - негативна 239

Катализа

- хетерогена 237
- хомогена 237

Катализатори 33, 237

Катјони 123, 150

- радијуси 469—470, 479, 480

Катода 150

Катодни зраци 48, 687

Каустична сода 515, 596

Каучук 355

- неоргански 305
- синтетички 354, 356
- лепак 392

Квадратна система 473

Квант дејства 83

- енергије 82

Квантна теорија 82—90

Квантни број 83, 88—89, 167

- главни 83
- магнетни 88
- спинов 88
- споредни 88

Кварц 371, 372, 374

Кварцно стакло 380

Квашење 102

Кенотрон 251

Керамика 425, 426

Керосин (петролеум за осветљење) 368

Кесонска болест 32

Кетони 349

Кизерит 463

Кинетичка теорија гасова 44—47

Киселине 38, 125, 131, 560

- дисоцијација 125, 133, 134
- оксидационе особине 554
- органске 349
- базицитет 39
- термичка постојаност 554

Киселост база 38

Киселински остатак 22

Кисеоник 32—34

- атомски 81
- изотопи 689, 693, 713
- јонизациони потенцијал 564
- јонизација 522
- молекул 63, 283, 587
- парамагнетизам 587

Кири, јединица мерења 677

Киријум 450, 451, 452, 453, 711, 714

Кит Менделеевљев 596

- за прозоре 496
- оловно-глицерински 398
- постојан према ватри 376

Клинкер 425

- цементни 497

Кључања температура 30, 41

Коагулат 387

Коагулација 386, 390

Кобалт 574—576, 580, 586, 588, 589

- амонијакат 579, 593—594
- једињења 577—580, 588, 590, 592—600
- карбид 588
- карбонат 595
- карбонили 589, 590
- карбонилхидрид 590
- легуре 586, 587

Кобалт

- нитрат 595
- нитриди 589
- нитрозоједињења 590, 592
- оксалат 596
- оксиди 577, 578, 586, 593, 596, 600
- пирофоран 588
- радиоактивни 713
- роданид 595
- сулфати 596, 599
- сулфиди 599, 600
- халогениди 594, 598
- хидриди 588—589
- хидроксиди 577, 578, 593, 597
- цијаниди 594, 598

Кобалтиати 597

Кобалтин 575

Кобалтити 593

Кобалтицијановодонична киселина 598

Ковалентна веза 59, 352

Ковалентни радијуси 63

Ковар 586

Ковачина 597

Коефицијент активности 135

- брзине, температуре 96
- поларизације 562—563
- размножавања 722

Кокс 365

Коксни гас 365

Колодијум 388

Колоиди 383—392

- димензија честица 389
- заштитни 391
- лиофилни 385
- лиофобни 385
- набој честица 385, 390—391
- негативни 385
- неповратни 387
- повратни 387, 392
- позитивни 385
- промена наелектрисања 391
- хидрофилни 385
- хидрофобни 385

Колоидна хемија 388

Колоидни раствори 111, 383

Колоне за одвајање 28—29

Колумбит 316

Комплекси, градитељ 271, 634—635

- деформљивост 634, 635
- енергија 615
- заштићавање 404
- стварање 271—276, 614, 615

Комплексна једињења 271—276, 611—638

- електропроводљивост раствора 631
- изомерија 617—619
- једнородна 617
- константа нестабилности 275, 637, 638
- полимерија 632
- полицентрична 624, 625
- разнородна 617
- спољна сфера 271, 273
- структура 612, 613, 620—622, 631
- унутрашња сфера 271, 275

Компонената број 104

- Компресор 28
 Конвертора, процес 583, 584
 Кондензациона комора (Вилсона) 50, 677
 Кондензовани системи 94
 Константан 537
 Константе 40
 Контраполаризација 553
 Концентрација 26
 — активна 96
 — водоничних јона 131, 135, 145, 147
 — молална 116
 — моларна 114
 — нормална 128, 205, 206
 — раствора 114, 128
 Концентрациони ланци 154
 Координациони број 272
 — аналитички 613, 622
 — кристала 468, 622
 — стварни 613, 622
 Корпускули 359
 Корозија 576, 591—592
 Корунд 421, 424,
 Космички зраци 695—696, 699—700
 Криве млавења 434
 Крви киселост 147
 — коагулација 491
 Креда 485, 488
 Кремен 378
 Креч 487—489
 — гашење 487
 — стврдњавање 496
 Кречњак 485, 488
 Криолит 420, 422
 Криоскопске константе 124
 Криптон 30,
 — изотопи 688
 — јонизација 521
 — кристалохидрат 649
 Кристал, горски 374
 Кристали 465—485
 — мешовити 471, 482
 — тврдоћа 484,
 Кристализација 465
 — топлота 319
 — центри 465, 472
 Кристалити 432
 Кристалне материје 465
 — талози 472
 — системе 472—473
 Кристалне решетке 70—72, 466—468,
 471, 477, 482
 — енергија 73, 485
 — јонске 466
 — координациони број 468, 471
 — молекулске 73, 467
 — слојевите 565, 605
 — тетраедарске 482
 — типови везе 480
 Кристалохидрати 113, 272, 273, 628
 — ветрење 431
 Кристалографија 466
 Кристалоиди 388
 Кристалосолвати 113
 Кристалохемиска анализа 473
 Кристобалит 374
 Критична маса 716
 — температура 28
 — — мешања 118
 Критички притисак 31
 Кртоличне бактерије 290
 Ксенон 30, 192
 — јонизација 521
 — кристалохидрати 649
 Ксилолит 462
 Куга калајна 397
 Кујнска со 514, 516
 Кулон, јединица мерења 154
 Кулоновске силе 65, 67
 Купрати 546
 Куприт 530, 543
 Лакмус 131, 136
 Лантан 411, 441—442, 712
 — једињења 442—444
 Лантаниди 444—447, 449
 — једињења 445—450
 — карбиди 446, 448
 — нитрати 447
 — нитриди 447
 — оксалати 447
 — оксиди 445, 447
 — радијуси јона 479
 — соли 445
 — сулфати 447, 449
 — сулфиди 447
 — халогениди 447, 449
 — хидроксиди 441
 Лантанидско сажимање 651
 Ланчане реакције 181, 186, 299
 Ланци угљеника 345
 Лапис 542
 Лапорци 424
 Легура Дебарда 537
 Легуре лакотопљиве 311, 438
 — магнетне особине 657
 — супертврде 252, 585
 — типографске 397
 Лед 98—99, 103
 — модификације 104—105
 — суви 324, 331
 Ледебурит 583
 Лем меки (легура за лемљење) 397
 Ливено гвожђе 575, 583
 Лигнин 364
 Лигроин 368
 Ликвифакција гасова 27—28
 Лимонит 574
 Лискуни 377
 Литијум 512—514, 519—521, 523
 — алумохидрид 428
 — амид 530
 — галохлорид 440
 — етил 658
 — једињења 514—518, 524—530
 — имид 530
 — карбид 514, 530
 — карбонат 517, 528
 — карбонил 524
 — нитрат 516, 527
 — нитрид 514, 530
 — нитрит 527

Литијум

- оксид 514, 515, 525
- пероксид 524
- полихалогениди 527,
- полисулфиди 529
- силицид 374, 530
- соли 516, 517
- сулфати 518, 529
- сулфиди 514, 529
- сулфити 529
- халогениди 516, 526—527
- хидрид 514, 529—530, 655
- хидроксид 515, 525
- хлораурат 534

Литопон 510

Литосфера 644

Ломоносов М. В., закон о одржавању 7, 9

- изомерија 359
- кинетичка теорија 44, 46
- физичка хемија 47, 51

Лопарит 316

Лужење 396

Лутецијум 444—446

- једињења 445—450

Љута сода 515, 597

Љуте алкалије 515, 525—526

Магле 387

Магнезија бела (alba) 464

- печена (usta) 462

Магнезијум 459—461

- арсенат 464
- бикарбонат 489, 498
- борид 412, 414
- диметил 658
- једињења 460—661, 662—465
- карбиди 464—465
- карбонат 464, 498
- легуре 461
- нитрат 463
- нитрид 464
- оксид 460, 462.
- пероксид 463
- перхлорат 464
- пирофосфат 301
- силикат 461
- силициди 374, 465
- соли 460—461
- сулфати 463, 464
- сулфид 464
- фосфат 464, 584
- фосфид
- халогениди 464
- хидрид 464
- хидроксид 460, 462

Магнезит 459, 464

Магнети перманентни 588

Магнетит 597, 779

Магнетно обогаћење руда 588

Магнетне особине материја 586—587

Магнетон 88, 587

Магнетни момент 88, 587

Малахит 530, 544

47 Општа хемија

Малонска киселина 336

Манган 175, 207—208, 211

- бориди 414
- диоксид 33, 207, 208, 213, 241
- једињења 208—215
- карбид 344
- карбонат 212
- нитрат 212
- оксиди 208, 210, 212, 213, 241
- оксихалогениди 215
- радиоактивни 710
- роданиди 341
- силициди 374
- соли 209—211
- сулфати 212
- сулфид 212, 215
- халогениди 212, 213
- хидроксиди 208, 212

Манганаста киселина 213

Манганати 209

Манганин 537

Манганити 213

Манганов челик 211

Манганова бронза 211

Манганова киселина 209, 210

Мартенов процес 584, 585

Мартенаит 583

Маса, критична 716

Масе, дефекат 698

Масени број 697

Масени спектрограф 687—689, 691

Масикот 398

Мегаелектрон-волт 678

Маске гасне 191

Масти 349, 358, 368—369

Материја проста 9

- сложена 9
- чистота 40—43

Међумолекулске силе 65—70

Мезон 699

Мезоперренати 215

Мезоренијумова киселина 214

Мезоторијум 686

Мезотрон 699, 707

Меламим 339

Мелинит 358

Мелниор 537

Менделјејев Д. И., једначина 12

- периодични закон 17, 157—160, 162—165, 640
- подземна газификација угља 366
- систем елемената 14—15, 157—174
- температура критична 28
- теорија раствора 113

Менделјејевљев кит 596

Мермер 485, 488

Месинг 537

Месинг (црвени) 537

Метаарсенати 313

Метаарсенаста киселина 308

Метаантимонаста киселина 308

Метаборати 412, 415

Метаборна киселина 412

Метаванадати 319

- Метали 37, 58, 71, 74
 — атомски радијуси 647
 — опште особине 647—649
 — механичка деформљивост 73, 74
 — пасивност 280, 591
 — структура 71, 72, 73—74
 — суперпроводљивост 648
 — узајамна растворљивост 657

- Метална веза 74
 Металографија 432
 Металоиди 37, 58—59
 Металургија прахова 252
 Метан 328, 342, 354,
 — хомологни низ 345, 346
 — конверзија 342

- Метаолвна киселина 394
 Метасиликати 377
 Метасилицијумова киселина 376
 Метастабилно стање 103
 Метасфосфати 301
 Метасфосфимске киселине 305
 Метасфосфораста киселина 300
 Метасфосфорна киселина 295, 301
 Метеорити 580
 Метил 347
 Метилалкохол 360
 Метилоранж 136
 Метода ротирајућег кристала 475
 Мешани гас 334
 Мешања, критична температура 118
 Мешања, правило 117
 — способност аномална 483

- Мешовите соли 183
 Мешовити кристали 471, 483
 Мешовити метал 446
 Миграција протона 338
 Микроскоп, ултразвучни 375
 — електронски 477

- Минерална старост 686
 Минерално ђубриво 292, 301, 513
 Минијум 394, 399
 Мирабилит 518
 Мицела 386
 Млеко 369
 Млин колоидални 385, 389
 Мозаична структура кристала 474
 Молални раствори 116
 Моларизација 127
 Моларни део 116
 Моларни раствори 114

- Молекули 44
 — активни 96
 — атомност 68
 — деформација 65—70
 — деформљивост 65—70
 — дисперзија светлости 112
 — енергија дисоцијације 78, 89, 646
 — енергија јонизације 89
 — јонизација 522
 — јонски 62, 63

- Молекули
 — неголарни 62—63, 68
 — оријентација 66, 67
 — поларизација 66, 67
 — непарни 283
 — поларни 62—63, 68
 — поларност 63—68
 — просторна структура 63—
 — расподела брзине 80
 — средње брзине 80
 — типови 62—65

Молекуларност реакција 95

- Молекулске тежине 11
 — раствори 111, 112—118
 — решетке 73, 466
 — спектри 89

Молибдати 249

- Мибден 216, 247—248, 251—252
 — борид 414
 — једињења 252—255, 256—257
 — карбиди 344
 — карбонил 336
 — легуре 251
 — нитрид 268
 — оксиди 248—249, 252, 254
 — оксикалогениди 249, 254, 255
 — перкиселине 253
 — пероксиди 253
 — сулфиди 254, 255
 — тиосоли 254
 — халогениди 253—257
 — хидроксид 254—257

- Молибденит 248, 251
 Молибденова киселина 249
 Момент дипола 63
 Монацитни песак 446, 453
 Монелметал 586
 Моногерман 403
 Моноклинска система 473
 Монокс 375
 Моноперсумпорна киселина 234
 Моноперуљене киселине 332, 333
 Моноперфосфорна киселина 302
 Монотиоуљена киселина 337
 Монохидрат 221
 Монохроматски зраци 475
 Морска вода 106
 Морски купус 196
 Морфотропија 471
 Мравља киселина 357
 Мрамор, види мермер
 Музивно злато 403
 Мусковит 377

Набој електрона 51

- ефективни 64
 — језгра атома 50, 163

- Наелектрисавање контактено 390
 Најлон 357
 Напон паре 30, 31
 — — раствора 120, 121
 Напонски ред 149, 154
 Натријум 512—514, 519—524
 — азид 263, 270
 — амалгам 521
 — амид 262, 268
 — арсенит 313
 — бизмутат 309
 — бикарбонат 325, 332, 517—518, 528
 — бисулфит 228, 529
 — бихромат 252
 — борати 412
 — ванадати 319
 — германид 404
 — једињења 514—520, 524—530
 — карбид 530
 — карбонат 325, 517, 528
 — карбонил 524
 — легуре са калијумом 521
 — метаантимонит 313
 — метасиликат 376
 — метафосфат 301, 302
 — ниобат 313
 — нитрат 516, 527
 — нитрид 530
 — нитрит 285, 527
 — нитропрусид 598
 — озонид 525,
 — оксид 515, 525
 — оксалат 358
 — перборати 415
 — пероксиди 515, 524
 — пирофосфат 301
 — пирофосфит 299
 — полихалогениди 527
 — полисулфиди 529
 — радиоактиван 712
 — селеносулфат 245
 — силикат 371, 376
 — силицид 530
 — соли 516, 517
 — станат 394, 400
 — станид 394, 400
 — сулфат 518, 529
 — сулфид 225, 514, 529
 — сулфит 529
 — тиосулфат 219, 230—231, 712
 — уранат 454
 — флуоросиликат 381
 — формијат 334
 — фосфати 301—302
 — халогениди 514, 516—526, 527
 — хексахидроксантимонат 526
 — хексаметафосфат 301, 302, 591
 — хидразид 270
 — хидрид 514, 529—530
 — хидрогерманид 404
 — хидроксид 515—516, 525—604
 — хидросулфид 529
 — хидросулфит 229
 — хипонитрат 285
 Натријум
 — хипоренат 214
 — хипосулфит 220, 230
 — хипоферит 593
 — хипохлорит 187
 — хлорат 188
 — хлороурат 534
 — хромат 252, 591
 — цијанамид 340
 — цијанид 337
 Натрон креч 493
 Нафта 362—364, 367—368
 — гас 368
 Негатив 541
 Неелектролити 125
 Незасићени раствор 114
 Неодим 444—446
 — једињења 445—450
 Неодређености принцип 89—90
 Неон 47, 30, 31, 32
 — изотопи 688, 689
 — јонизација 521
 Непарни молекули 283
 Неподударности принцип 167
 Непостојаности константа 275, 637, 638
 Нептунати 451
 Нептунијум 450—451, 452, 711, 714
 — нитрид 458
 — оксиди 455, 457
 — оксисулфиди 456
 — сулфид 457
 — халогениди 455—457
 Нептунил 451
 Неутралисања реакција 140
 — криве 142
 — топлотни ефект 142—143
 Неутрето 701
 Неутрино 696, 700
 Неутрон 695, 696, 705, 711
 Неутронографија 708
 Нефелин 377
 Нефрит 377
 Нивои електронски 83—86
 — енергија 84, 168
 Низови аналогија 172, 173
 — радиоактивни 676—686, 714
 — хомологни 345—346
 Никал 574—577, 581, 586,
 — амонијакати 593, 594
 — арсенид 573
 — борид 418
 — једињења 577—579, 589—590, 592—
 594, 595—597, 599, 600
 — карбид 588
 — карбонат 595
 — карбонили 589, 590
 — карбонилцијаниди 592
 — легуре 586
 — нитрат 595
 — нитриди 589
 — нитрозоједињења 592
 — оксиди 577, 580, 593, 596, 600
 — оксалати 596
 — пирофорни 588

Никал

- роданид 595
- соли 578, 579, 595
- сулфати 596
- сулфиди 600
- халогениди 592, 594
- хидриди 589
- хидроксиди 577, 578, 593, 597
- цијаниди 594

Ниобати 317, 319

Ниобијум 258, 316—317, 318

- једињења 317—318, 319—321, 322
- карбид 344
- нитрид 322
- легуре 318
- оксиди 317—318, 319
- оксихалогениди 320, 322
- пероксидна једињења 320
- перкиселине 320
- халогениди 317, 320, 321, 322
- хидроксиди 319

Ниобијумова киселина 319, 320

Нитон 30

Нитрамид 284

Нитрати 259, 672—673, 675

Нитриди 262, 267, 288—289

Нитрил-отрисулфонска киселина 269

Нитрити 281, 284

Нитрификација 290, 291

Нитро-бактерије 290

Нитробензол 356, 358

Нитровање 358

Нитроглицерин 356, 358

Нитроза 233

Нитрозилбромид 283

Нитрозил, пиросулфат 284

- халогениди 277, 283, 284

Нитрозилсумпорна киселина 233, 284

Нитрозо-бактерије 290

Нитрозонијум 284

Нитроједињења 358

Нитрометан 358

Нитронијум 286, 287

Нитрофоска 301

Нихром 586

Нишадор 261

Ново сребро 537

Нонан 346

Нормални раствори 128

Нуклеарна изомерија 700, 712

- енергија 715—724

Нуклеарни реактори 717—718, 723—724

- силе 700

Нуклеони 697

Обогаћивање руда 536, 588

Обојење, једињења 141, 555—557, 568—571

Огледало сребрно 539

Одбијање силе 68

Одгревање челика 583

Озон 35—37, 169, 299, 587

Озонатор 35

Озониди 525

Окер 424, 578

Оксална киселина 357

Оксалати 358

Оксамид 339

Оксидација 200

Оксидациони процеси 33, 200

- теорија Баха 110

Оксидационо средство 200, 205

Оксиди 37, 667—670

- карактеристични 667
- номенклатура 37—38
- сесквиоксид 38
- топлоте стварања 667, 669

Оксидо-редукције 200—267

Оксигенит 34

Оксиликвент 26

Оксилит 524

Оксидијан 340

Оксонијум 131, 275, 657

Октан 346

Октански број 368

Октет електронски 61

Олеинска киселина 358

Олеум 222

Оловно бело 402

Оловни фластер 402

- шећер 396, 402

Олово 323, 392—393, 396—398

- азид 263, 270

- антимонат 314

- арсенат 313

- ацетати 395, 396, 401, 402

- изотопи 691

- имида 403

- једињења 393—396, 398—404

- карбонат 398, 402

- легуре 397

- нитрат 396, 398, 402

- нитрохлорид 403

- оксиди 393, 394, 398, 399, 407

- соли 395—396, 400—402, 403

- сулфати 398, 401

- сулфиди 396, 403

- тетраетил 368, 658

- флуоросиликат 397

- халогениди 395, 400—401, 402

- хидрид 396

- хидроксиди 394, 395, 398—399

- хромат 402

Омекшавање воде 490, 498

Онгстрем 29

Опад 376

Опалесценција 384, 389

Орбитални момент 88

Органска хемија 345, 352

Органска једињења 345—360

Оријентација молекула 66, 69

Оријентационе силе 66, 69

Ортованадијумова киселина 319

Ортоводоник 645

Ортоклас 372

Ортооловна киселина 394

Ортосиликати 377

Ортосилицијумова киселина 376

Ортотелурна киселина 247

Ортофосфорна киселина 295

- Осе симетрије 466
 Осмијати 602, 610
 Осмијамска киселина 611
 Осмијум 574, 600—601, 603, 604
 — једињења 601—603, 607—611
 — оксиди 601, 609
 Осмијумова киселина 602, 610
 Осмоза 119
 Осмотски притисак 119, 121
 Отрови каталитички 239, 240
 Отровне материје (отрови) 354
 Охлађења криве 429, 435
- Паковање лоптица, збијено 479
 Паковања ефект 698
 Паладијум 576, 600—601, 604—605
 — амонијакат 607
 — једињења 601—602, 605—610
 — карбонилхлорид 607
 — оксид 60
 — нултовалечтан 605
 — роданид 607
 — сулфат 606
 — сулфид 606
 — халогениди 606—909
 — хидрид 656
 — хидроксид 606, 609
 — цијаниди 606, 607
 Палмитинска киселина 358
 Параводоник 646
 Паралелне реакције 183
 Паралелни спинови 60
 Парамагнетизам 587
 Парафин 368
 Паразијан 339
 Партинијум 251
 Парцијални притисци 25
 Пасивност метала 280, 591
 Пекарски прашкови 528
 Пентадекан 346
 Пентан 346
 Пентландит 574—575
 Пептизација 387, 392
 Перазотна киселина 288
 Перазотаста киселина 284
 Перборати 415
 Пергамент 508
 Периоде 165
 — полураспадања 682, 685
 Периодни закон 17, 157—160, 162—165, 639
 Периодни систем елемената 14—15, 157—174
 Перјодати 196
 Перкарбонати 332
 Перкиселине 109
 Перлит 583
 Перманганати 209—211
 Перманганова киселина 209
 — анхидрид 210
 Пермутити 498
 Пероксиди метала 109
 Перренати 210, 215
 Перренијумова киселина 210
 — анхидрид 210
 Перрутенати 610
- Персулфати 223
 Персумпорна киселина 109, 222, 234
 Пертелурова киселина 247
 Перугљена киселина 332, 333
 Перуранати 455
 Перфосфорна киселина 302—303
 Перхидрол 108
 Перхлорати 184, 185
 Перхлорна киселина 189
 — анхидрид 184, 189
 Перхромне киселине 253
 Петролетар 368
 Пећ висока 575
 — гасови 581
 — процес 575—576, 581—582
 — шљака 581
 Пи (и)-веза 354—355
 Пикнометар 42
 Пирекс-стакло 378
 Пиридин 356
 Пирит 216, 222, 233, 600
 Пиритне изгоретине 233, 241
 Пированадијумова киселина 319
 Пироксилин 280
 Пиролузит 207, 209, 213
 Пирометалургија 537
 Пиросулфат 234
 Пиросулфурилхлорид 234
 Пиросумпораста киселина 228
 Пиросумпорна киселина 222, 234
 Пиросулфофосфорна киселина 303
 Пиротехничке материје 281
 Пирофосфорност 447, 588
 Пирофосфати 301
 Пирофосфораста киселина 299
 Пирофосфорна киселина 293, 301—302, 303
 Плави камен 113, 430—431, 533, 544, 628
- Пламен 343, 366
 — светлећи 344
 Планетски модел атома 50, 52
 Планктон 367
 Пластичне масе 357
 Платина 574, 600—601, 604—605
 — амонијакати 602, 607
 — једињења 605—607, 609, 610, 611
 — карбонилхлориди 607
 — колоидна 611
 — оксиди 606, 609, 610
 — сулфиди 606, 610
 — сулфураста 611
 — тетраметил 659
 — тиосоли 609
 — халогениди 605, 609, 660
 — хелид 649
 — хидроксиди 602, 606, 610
 — цијанид 606
- Платинати 610
 Платинирани асбест 611
 Платинит 586
 Платинихлороводонична киселина 602, 609

- Платиноцијановодонична киселина 601,
606—607
- Платинско дрво 304, 611
- Плејаде 693
- Плексиглас 357
- Плеохроизам 607
- Плумбати 394
- Плумбити 394
- Плутонати 451
- Плутонијум 450, 453, 711, 723
- изотопи 714, 717
 - карбиди 458
 - нитрид 458
 - оксиди 456, 457
 - оксихалогениди 457
 - пероксид 457
 - сулфид 457
 - халогениди 456—457
 - хидроксиди 451, 456
- Плутонил 451
- Победит 252
- Повишење тачке кључања 120, 121
- Површински напон 102
- Подзотаста киселина 284
- Подгрупе електронске 88
- Подземна газификација угља 366
- Пожар, апарат за гашење 332
- Позитив 541
- Позитивни зраци 687, 688
- Позитрон 696, 697, 699
- Покретљивост јона 152, 155
- Поларизација јона 546—573
- Поларизације коефицијент 563
- Поларизационо дејство јона 547, 625
- Поларна веза 59, 200
- Поларност веза 59—60, 61
- молекула 62, 68
- Полиборне киселине 412, 415
- Полимеризација 277, 283
- Полимерија комплекса 632
- Полиметалне руде 499
- Полиморфизам 417, 482
- Полиселиниди 245
- Полисилен 382
- Полисилицијумове киселине 372
- Полисулфиди 226, 630
- Полисулфиди водоника 226
- Полителуриди 245
- Политен 354
- Политионске киселине 229
- Полихалит 519
- Полихалогениди 629—630
- Полиуранати 454
- Половине распадања, периода 685, 686
- Полонијум 47, 216, 241, 244, 245
- Полупропустљиве преграде 120, 121
- Померања закон 679
- Порцелан 425, 426
- Посребравање стакла 539
- Поташа 325 518, 528
- Потенцијали јонизације 521
- разлагања 155
 - електродни 523
- Правило атомских специфичних топлота
(Дилонга и Пти) 16
- Правило
- завртња 56
 - мешања 117
 - ступњева реакције 190
 - фаза 104
- Прави раствори 112
- Празњење електрично тамно 35
- Празеодим 444—447
- једињења 445—450
- Праскави гас 77
- Прашак за прање 528
- Претхранбени производи 369
- Прекристалисавање 118
- Пренателост 155
- Пресињени раствор 116
- Преципитат 301, 507
- Привлачења силе 68
- Принос производа 24
- Притисак атмосферски 25
- критични 31
 - осмогски 119, 121
 - паре 30
 - раствора 120, 121
 - унутрашњи 103
- Принцип неодређености 89—90
- несподударања (Паули) 167
 - померања равнотеже (Ле Шателера) 93
 - термохемије 35
- Природни гасови 342
- Проба (тигар) 538
- Производ растворљивости 139, 141, 275
- Промена знака електричног набоја коло-
ида 391
- Прометејум 444—446, 710, 713
- једињења 445—450
- Промотори 241
- Пропан 345, 346
- Проста материја 9
- Просторна решетка 70
- Протактинијум 450, 451, 453
- једињења 451, 455, 456
- Протијум 689
- Протон 54, 696
- миграција 338
 - сродство према 132, 266
- Протонска теорија 131
- Прусидна једињења 598
- Путовање електрона 56
- Пуферни раствори 136
- Раван симетрије 465
- Раван целљивости 330
- Равнотежа апсорпциона 191
- константа 92, 97
 - радиоактивна 682, 686
 - хемиска 92
 - хидролитичка 145
- Радијум 47, 459, 485—486, 490, 681
- нитрат 487
 - соли 485
 - сулфат 495
- Радијуси атомских језгара 700
- атома 479, 647
 - јона 469—470, 479, 480
 - ковалентни 63

- Радијуси
— међумолекулског контакта 477
— ефективни 479—481
- Радикали 22⁺
— киселина 22
— угљоводонични 347, 658
- Радиоактивно зрачење 48, 676—678, 684, 685
- Радиоактивна индикација 710, 712, 713
- Радиоактивност 47, 676, 683—684, 701, 713
— вештачка 709—714, 721
— јединице 677
— индукована 678
— неутронска 711
- Радиоактивне константе 685
- Радиоактивни редови 680—681, 714
- Радиоелементи 709—714, 724
- Радон 30, 678—682
— кристалохидрат 649
- Рамет 344
- Распадање стена 361, 424
- Распливање материје 120
- Расподела брзина 80
- Расподеле коефицијент 197
- Растворљивост 114
— гасова 115, 117, 118
— криве 115
— ограничена 118
— производ 139, 141
— течности 115, 117—118
— чврстих материја 115
- Растварач 112
— поларност 117
— смањење напона паре 120
- Раствори 111—121
— електропроводљивост 122
— засићени 114
— јонска сила 113
— колоидни 111, 383
— концентровани 114
— молекулски 111, 112—118
— незасићени 114
— нормални 128
— пресићени 116, 118
— пуферни 136
— чврсти 434—435, 483
- Рђа 576
- Рђање 577
- Реактив 138
- Реактори нуклеарни 717—719, 723, 724
- Реакције, активирани 96
— аутокаталитичке 179, 239
— брзина 90—91, 96
— естерификације 349
— иреверсивне 94
— истискивања 147, 148, 152
— јонске 136—143
— конјуговане 206
— утицај температуре 92
— константа 92
— молекулске 95, 288
— неутрализације 39, 140, 142
— међусобне измене 139
— реверсивне 94
— оксидно-редукције 200—207
— паралелне 183, 239
— средине 131
- Реакције
— фотохемиске 541
— ланчане 181, 186, 299
- Реалгар 306, 314
- Реверсивне реакције 91, 94
- Регуларна система (тесерална, куба) 473
- Редерфорд, јединице мерења 677
- Редни број елемента 53, 56
- Редови аналогije 172, 173
— радиоактивни 676—686, 714
— хомологни 345—346
- Редукција 200
- Редукционо средство 200, 205
- Резонантна апсорпција 722
- Ренати 214
- Рендгенски зраци 52, 53, 474—477
- Рендгеноскопија 475—477
- Ренијум 175, 207, 208, 211
— једињења 208—215
— карбонил 336
— карбонилхалогенид 336
— оксиди 209, 210, 213, 214
— оксихалогениди 215
— негативно једновалентан 212
— силицид 374
— сулфиди 215
— халогениди 213—214
— хидроксид 209
- Ренијумова киселина 210
- Ренити 213
- Решетка просторна 72
- Родан 341
- Роданводоник 340—341
- Родоводонична киселина 327, 340
- Роданиди 327, 340
- Родијум 574, 600—601, 603, 605
— једињења 601—602, 606—610
— оксиди 608
— хидроксиди 601, 608, 610
- Ромбична система 473
- Ромбодар 473
- Ронгалит 227
- Рубеановодоник 341
- Рубидијум 512, 519—521, 522—523
— бикарбонат 517
— једињења 515—518, 524—526, 529—530
— карбид 530
— карбонат 517—518, 528
— карбонил 523
— нитрат 516, 527
— нитрид 530
— нитрит 527
— озонид 525,
— оксид 515, 525
— пероксид 515, 524, 525
— полисулфиди 529
— полихалогениди 527,
— радиоактивност 683
— соли 516
— сулфати 518, 529
— сулфиди 514, 529
— сулфити 529
— халогениди 514, 526, 527, 565
— хидрид 514, 529, 530

- Рубидијум
 — хидроксид 515, 525
 — хлораурат 534
 — хлорплатинат 602
 Рубин 424
 Руде полиметалне 499
 Рутенијум 602, 610
 Рутенијум 574, 600—601, 604
 — једињења 601—604, 606—609, 610, 611
 Рутенијумове киселине 786
 Рутин 407, 478
- Сагоревање 33
 Самаријум 444—447
 — једињења 445, 450
 — радиоактивност 683
 Сапонификација естера 349
 Сапун 358
 Сафир 424
 Светлећи гас 365
 Светлеће масе 496, 684
 Светлост, апсорпција 568—571
 — брзина 698, 701
 — напон 720
 — рефлектовање 568—569
 Светлосни таласи 29
 Светлосне копије цртежа 599
 Седиментација 386
 Селен 216, 241—242, 244—245
 — диоксид 243, 246
 — једињења 243—247
 — нитрид 288
 — оксихалогениди 247
 — халогениди 245—246
 Селенаста киселина 243, 246
 Селенати 243
 Селениди 242
 Селенил 246, 247
 Селенити 243
 Селенова киселина 243, 247
 Селеноводоник 242, 245
 Селенокарбамид 337
 Селеноугљеник 337
 Селеноцијан 341
 Селеноцијанцијанске киселина 341
 Серија Балмера 82, 84, 87
 Сесквиоксиди 38
 Сигма (σ) — веза 354—355
 Сидерит 574
 Сијена 595
 Силани 373, 382
 Силе гравитације 720
 Силвинит 513, 519
 Силикагел 191, 311
 Силикати 371, 372
 Силикатне структуре 377, 378
 Силиководоници 373, 382
 Силикони 383
- Силикотно-карбамид 380
 Силико-оксална киселина 381
 Силико-органска једињења 383
 Силико-флуороводонична киселина 373
 381—382
 Силико-флуороформ 382
 Силико-хлороформ 382
 Силит 376
 Силициди 371, 374
 Силицијум 323, 370—371, 374
 — диоксид 177, 371, 374, 380
 — енергија везе 383
 — једињења 370—383
 — карбид 376
 — кружење у природи 383
 — нитрид 375, 381
 — оксид 375
 — оксихалогенид 381
 — роданид 381
 — сулфиди 375
 — сулфоксид 375
 — тетраид 381
 — тиооксална 375
 — халогениди 373, 380—381
 — хетерополикиселине 376
 — цијанати 340
 Силицијумова киселина 370—372, 376, 389
 — анхидрид 371
 Силицил 380
 Силоксани 382
 Силоксен 382
 Силумин 423
 Симетрије елементи 465, 466
 Синерезис 391
 Синтеза 352
 Синхротрон 707
 Сирово гвожђе 576, 583
 Сирће 357
 Сирћетна есенција 357
 — киселина 129, 357
 Сирћетни алдехид 349
 Система дефиниција 90
 — варијантност 104
 Системи дисперсни 111
 — конденсовани 94
 — кристални 472—473
 — хетерогени 99, 100
 — хомогени 99, 100
 Сјано гвожђе 211
 Скала апсолутна 31
 — тврдоће 484
 Скандијум 411, 441, 442
 — једињења 441—444
 Скроб 350
 Сложене материје 9
 Слојевита решетка 565
 Смарагд 461
 Смола тамног угља 365
 Смоле, мењачи јона 357, 498
 Снижење тачке мржења 120—122

- Сода 325, 517, 528—529
 — бикарбона 325, 332, 516—517
 — калцинирана 517
 — каустична 515, 596
 — кристална 517
 — природна 528
- Содна вода 332
 Содни креч 493
 Сбл 383
 Солвати 113, 116
 Солволиза 145
 Соли 39, 125—126
 — базе 39
 — двојне 273
 — дисоцијација 128, 556
 — киселе 39
 — кисеоничних киселина 670—675
 — комплексне 271, 272
 — номенклатура 39
 — мешовите 183
- Сола киселина 182
 Сорпција 492
 Спектар водоника 82, 84
 — електромагнетски 52
 — молекулски 89
 — сунчеви 29
 — тракасти 89
- Спектрална анализа 29, 42
 Спектрограф масе 688, 691
 Спектроскоп 29
 Спектроскопске ознаке 88
 Специфична тежина 41—43
 Специфична топлота 16,
 — атомска 16
- Спин електрона 56, 60
 — протона 645—646
- Спинска теорија валентности 169
 Спинтарископ 676
 Сподумен 513
- Сребро 512, 530—532, 535, 536, 537
 — арсенит 313
 — ацетат 542
 — ванадат 241
 — једињења 532—534, 538—543,
 545—546
 — карбид 543
 — карбонат 542, 568
 — колоидно 538
 — легуре 531
 — нитрат 533, 542
 — нитрид 543
 — нитрит 278, 542
 — оксиди 532, 538, 545, 546
 — проба 538
 — роданид 341, 542
 — соли 532—534, 538—543, 545, 546
 — субфлуорид 630
 — сулфид 542, 543
- Сребро
 — телурат 247
 — фосфат 302
 — халогениди 533, 539, 540, 545
 — хидрид 543
 — хидроксид 533, 538
 — хлороплатинат 609
 — цијанат 340
 — цијанид 542, 563
- Сребрне руде 535
 Сребрни песак 538
 Сребрно огледало 539
 Сродство на електрому 176
 — протону 131
- Стабилизатори 110, 338
 Стакло 373, 377—379
 — кварцио 380
 — растворно 371, 376
 — састав 378
 — посребривање 539
 — структура 380
 — течно 371, 376
 — обојено 379
 — увиолно 379
- Стакласто стање 379
 Стаклене тканине 379
 Станати 394
 Станити 394, 400
 Станометан 403
 Стањол 397
 Стеаринска киселина 358
 Стелит 586
 Степени слободе 104
 — тврдоће 498
- Степен дисперзности 384
 — дисоцијације 127, 128, 132
 — чистоће 42
- Стереонзомерија 359—360
 Стибин 307 312
 Стипсе 422, 427, 628, 671, 674
 Стишљивост метала 648
 — соли 484—485, 565
- Стратосфера 27
 Стронцијанит 485
 Стронцијум 459, 485—486, 490
 — амонијакати 492,
 — бикарбонат 489
 — борид 492
 — једињења 486—489, 491—496
 — имид 492
 — карбид 492
 — карбонат 485, 488
 — карбонил 492
 — нитрат 487, 495
 — нитрид 491
 — оксид 486
 — пероксиди 487, 493
 — пернитрид 492
 — полисулфиди 496

- Стронцијум
- силицид 492
 - соли 493, 494
 - сулфат 488, 495
 - сулфид 495, 496
 - халогениди 487, 494
 - хидроксид 486—487, 492—493
 - хидросулфид 496
- Структура атома 47—56, 82—90, 163—165, 167, 168—170
- молекула 62—65
 - течности 72—73, 74
 - чврстих тела 70—75
- Структурне формуле 21, 63, 350—351, 359
- Сублимација 100
- топлота 103
- Сублимат 501
- Суви елементи 261, 267
- Сулфамид 269
- Сулфаминска киселина 269, 282
- Сулфанурхлорид 269
- Сулфати 221, 225
- Сулфиди 218, 225
- Сулфити 219, 228, 674
- Сулфитни луг (лужина) 228
- Сулфоксилна киселина 227
- Сулфурилизид 271
- Сулфурил халогениди 220, 231
- Сумпор 216—217, 223—225
- нитрид 376
 - диоксид 218—220, 227—228
 - елементарни 233, 235
 - једињења 218—223, 225—235
 - кружење у природи 235—236
 - моноксид 227
 - оксиди 218, 220—221, 227, 228—229, 232
 - пероксиди 234—235
 - пластичан 224
 - радиоактиван 712
 - сесквиоксид 232
 - триоксид 220, 231—232
 - халогениди 218, 226, 227
 - у шипкама 217
- Сумпораста киселина 219, 228
- анхидрид 218—220, 227—228
- Сумпорводоник 218, 225, 226, 564
- Сумпорводонична киселина 218, 225
- Сумпорна киселина 221—222, 232—234
- анхидрид 220, 290, 231
 - електропроводљивост 221
 - јонски састав 133
 - монохидрат 221
 - пушљива 222
 - спец. тежина 232
 - стандардни чистоће 42
- Сумпорна дигерица 226
- Сумпорне бактерије 335, 236
- Сумпорни етар 357
- Сумпорни цвет 217, 223, 224
- Сумпортриоксид 220, 222, 231
- Супер пероксид 524
- Суперпроводљивост 648
- Суперфосфат 296, 301
- Суспензије 111
- Сушење, средства 294, 300
- Сфалерит 499
- Сцинтилације 676
- Таласна механика 89, 90
- Таласни бројеви 53
- Таласи електромагнети 89
- светлосни 29
- Талијум 411, 436—438, 546
- диметил 659
 - једињења 436—437, 438—441, 546
 - карбонат 441
 - нитрат 439
 - нитрид 441
 - оксиди 436, 437, 438
 - соли 437, 438—441
 - сулфат 439
 - сулфиди 439, 440, 441
 - сулфоксилат 227
 - халогениди 438, 439, 440, 565
 - хидроксиди 436, 437, 438
- Талк 377
- Таложење заједничко 483
- Талози, аморфни 472
- кристални 472
 - растварање 141, 275
- Тантал 258, 316—317, 318
- једињења 317, 319—322
 - карбид 344
 - нитрид 322
 - оксиди 317—318, 320
 - перкиселине 320
 - сулфид 321
 - халогениди 317, 320—322
 - хидроксиди 317, 319
- Танталати 317, 320
- Танталит 316
- Таутомерија 338, 360
- Тврдоћа воде 489
- кристала 484
 - метала 648
 - скала 484
- Телур 216, 241—242, 244—245
- једињења 242—247
 - нитрид 289
 - оксиди 243, 244, 246
 - халогениди 246, 247
- Телураста киселина 243, 246
- Телурати 243, 247
- Телуриди 242
- Телурити 243
- Телурна киселина 243, 247
- Телуроводоник 242, 245
- Температура апсолутне нуле 31
- запаљивости 342
 - кинетичка 722
 - кључања 30, 41, 70
 - критична 28
 - најнижа 588
 - мењања 118
 - очвршћавања 41
 - паљења 343
 - сублимације 103
 - топљења 30, 41, 43, 70

- Тербијум 444—450
 — једињења 445—450
 Термит 421
 Терминска анализа 431
 Термичка дисоцијација 78
 Термодифузија 692
 Термоелементи 605
 Термометри отпорнички 601, 605
 Термопарови 601, 604—605
 Термохемија 35
 Тернерна једињења 478
 Терофазерит 498
 Тетраборна киселина 412, 413, 415
 Тетраброметан 355
 Тетраедар 473
 Тетраетилолово 368, 659
 Тетратионска киселина 229, 231
 Тетрахромати 252
 Тетрил 358
 Тефлон 355
 Тешка вода 690, 692, 693
 Технецијум 207—210, 211, 710, 713
 Тиксотропија 391
 Тиоарсенати 309
 Тиоарсенити 309
 Тиогерманијумова киселина 396
 Тиокарбамид 337
 Тиокарбонати 336
 Тиокалајна киселина 396
 Тиокиселине 309
 Тиомоноперугљена киселина 336
 Тионилазид 271
 Тионил, халогениди 227, 228
 Тионилимид 269
 Тиооксид угљеника 337
 Тиосилицијумова киселина 375
 Тиосилицил 380
 Тиосоли 309
 Тиосубоксид угљеника 337
 Тиосумпорна киселина 219—220
 Тиосумпораста киселина 229
 Тиосулфати 219
 Тиоугљена киселина 336
 Тиофосген 337
 Тиофосфораста киселина 303
 Тиофосфорна киселина 303
 Тиохипофосфораста киселина 303
 Титан 323, 404—410
 — изопокиселине 408
 — једињења 405—410
 — карбид 408
 — нитрид 408
 — легуре 405, 407
 — оксиди 405—407, 410
 — перкиселине 408
 — пероксидна једињења 408
 — силициди 408, 410
 — сулфати 409, 410
 — сулфиди 408, 410
 — халогениди 406, 409—410
 — хетерополикиселине 408
 — хидроксиди 406, 408, 410
 Титанати 406
 Титанил 406, 409
 Титанова киселина 407
 Титаново бело 406
 Титаномагнетити 407
 Толуол 355
 Томасова згура (шљака) 384
 Топаз 381
 Топиоци 496
 Топитељи 575
 Топлопроводљивост метала 648
 Топлота
 — атомска 353
 — испаравања 103
 — за везу 641, 667
 — неутрализације 140, 146
 — осетљиве боје 571
 — растварања 112, 116
 — сагоревања 353
 — стварања 36, 37, 649, 664, 665
 — сублимација 103
 — топлења 103
 Топлотна моћ 353
 Топлотни ефект 107, 108
 Топлења, дијаграм 431, 435
 — криве 435
 — температуре 30, 41, 43
 — топлота 103
 Торијум 411, 450—451, 452—453
 — бориди 458
 — борохидрид 457
 — диоксид 455
 — једињења 451—452, 456—458
 — карбид 458
 — карбонати 456
 — нитрат 456
 — нитрид 458
 — оксалат 456
 — оксисулфид 456, 457
 — пероксиди 457
 — радиоактиван 686
 — радиоактивни редови 680—681
 — силицид 458
 — сулфат 456
 — сулфиди 456, 457
 — халогениди 456—457
 — хидроксид 456, 458
 Торит 450
 Тракасти спектри 89
 Трансурани 710—711, 714
 Транс-утицаји 619, 633—634
 Трансформације тачка 434
 Тресет 362, 364
 Тријаде 161, 574
 Триболуминисценција 510
 Триборинтријимин 419
 Тридимит 374
 Триклинска система 473
 Триоксиди 37
 Триметиламин 355
 — оксид 355
 Трисумпорна киселина 234
 Трисилиламин 382
 Тритијум 706, 713
 Тритионске киселине 229
 Триурет 333
 Трихинон 336
 Трихромат 252

Тројна веза 347, 355
Тројна тачка 100, 104
Тропосфера 27
Тротил 358
Труљење 33, 361
Тулијум 444—446
— једињења 445—450
Турбулово плаво 598,

Белије елементарне 467
— квантне 168—169

Увиољно стакло 379
Угаљ, активирани 190, 326
— адсорпциона активност 331
— газификација 365, 366
— дрвени 324, 331
— животински 331
— рударски 362, 365
— хидрирање 368
Угљен-диоксид 325—326, 331—332,
369—370, 673
— дисулфид 326, 327, 336, 337
— моноксид 325—326, 333—336,
367, 673
— нитрид 341
— оксиселенид 336
— оксисулфид 336, 341
— оксителурид 336
— субоксид 336
— тетралорид 327—328
— тиооксид 341
— тиосубоксид 337
— тиохлорид 337
Угљена киселина 324, 332
Угљени хидрати 350, 352, 368
Угљеник 323—324, 329, 330
— енергија везе 353
— изотопи 689
— једињења 324—329, 331—345
— кружење у природи 360—370
— оксидација 366
— перкиселине 332—333
— радиоактиван 712
— тиокиселине 336—337
— топлота сублимације 353
— халогениди 327—328, 341—342
Угљоводоници 328, 346—347
Узајамни утицај атома 351
Ултразвучни таласи 375, 588
Ультраљубичасти зраци 229
Ултрамарин 426
Ультрамикроскоп 112
Ултрацедила 389
Уља за подмазивање 368
Умбра 424
Упаравање 118
Уран 450—451, 452, 453
— ацетат 454
— бориди 458
— борохидриди 457
— деоба језгра 715
— енергетска баријера језгра 707

Уран
— изотопи 689
— једињења 451—452, 453—458
— карбид 458
— нитриди 458
— оксиди 451, 452, 455, 456, 457
— оксосулфид 456, 457
— радиоактивни ред 679—682
— радиоактивност 47
— распадања константа 686
— силициди 458
— сулфати 456
— сулфиди 454, 456, 457
— халогениди 452, 454, 456, 457
— хидрат пероксида 455
— хидрид 453
— хидроксиди 451, 452, 454
Уранати 451, 454
Уранил 451, 454, 455
Уранијет 450
Уранов смолинац 453
Уранова киселина 451, 456
Усмерене валентности 345, 352, 620—622

Фаза правило 104
Фаза 100
Фазотрон 707
Фајанс 425
Фелдспати 372
Фенол 356
Фенолфталеин 136
Ферати 580, 600
Ферит 588
Ферити 596—597
Ферицијаниди 579, 598
Фермијум 450, 711
Ферованадијум 317
Фероволфрам 251
Феромагнетизам 588
Фероманган 207
Феромолибден 251
Феросилицијум 374, 374
Феротитан 407
Ферохром 251
Фероцијаниди 578, 594—595
Фероцијановодонична киселина 578
Фероциркен 407
Фехрал 586
Фибролит 462
Физичка хемија 47, 51
Филозофски камен 2, 6
Фитин 293
Фирнајс 402
Пластер оловни 402
Флогистон 4, 6
Флотација 536
Флуати 381
Флуор 175—176, 178, 521
— азид 270
— оксиди 176, 178
Флуоресценца 504
Флуорамин 268
Флуориди 177
Флуорит 176, 485, 494
— решетка 478, 482

- Флуороводоник 176—178, 179, 194, 195, 374
 Флуороводонична киселина 177
 Флуорнитрат 287
 Флуороборати 416
 Флуоронијум јон 657
 Флуороорганска једињења 355
 Флуоросиликати 373, 381—382
 Флуоросулфонати 231
 Флуоротанталова киселина 320
 Флуоросулфонска киселина 231
 Флуорофосфорне киселине 304
 Флуорперхлорат 189
 Фолија златна 531
 Формалдехид 357, 360
 Формалин 357
 Формамид 357
 Формијати 357
 Формуле праве 19
 — најједноставније 19
 — структурне 21, 63, 350—351, 359
 — хемиске 18
 Фосген 326, 336
 Фосфам 305
 Фосфатоване 591
 Фосфати 295, 300, 301
 Фосфиди 293
 Фосфимске киселине 305
 Фосфин 293, 298
 Фосфонијум 293, 298
 Фосфонитрилхлориди 305
 Фосфор 258, 292—293, 296—298
 — једињења 293—296, 298—306
 — кружење у природи 306
 — нитриди 53
 — оксиди 294, 295, 299, 300, 318
 — оксихалогениди 296, 304
 — оксинитрид 306
 — оксисулфиди 303
 — перкиселине 302—303
 — пероксиди 303
 — полихалогениди 630
 — радиоактивни 709
 — селениди 303
 — сулфиди 303
 — телуриди 303
 — тиокиселине 303
 — тиохалогениди 305
 — флуоркиселине 304
 — халогениди 296, 303—304
 — хидриди 293, 294, 298
 Фосфораста киселина 294, 299
 — анхидрид 294, 299
 Фосфорводоник 293, 294, 298
 Фосфоресценца 47, 496, 510, 678
 Фосфори 496
 Фосфорити 292, 296—297, 301
 Фосфоритно брашно 301
 Фосфорна киселина 294—295 300—301
 — анхидрид 294
 Фосфоробактерије 296
 Фотоакумулатор 206
 Фотографија 541
 Фотоелектрични ефект 522
 Фотоелементи 522
 Фотосфект нуклеарни 708
 Фотон 83, 89, 699, 700
 Фотохемиска синтеза 364
 Фотохемиске реакције 541
 Фракциона дестилација 367
 Францијум 512, 519, 713,
 Фреквенца 29
 Фреон 342
 Фулминска киселина 340
 Халкозин 530
 Халкопирит 530
 Халогеназиди 270—271
 Халогенводоници 198
 — јонизациони потенцијал 564
 Халогени 175, 198
 — јонизациони потенцијал 564
 — једињења 198, 660—666
 Халогениди 195
 — киселине 220
 Халогеноксицијанати 340
 Хаусманит 213
 Хафнијум 323, 404—405, 407
 — борид 414
 — једињења 405—407, 408—410
 — карбид 408
 — нитрид 408
 — оксиди 405—406
 — силицид 408
 — сулфид 408
 — фосфат 409
 — халогениди 406, 409—410
 — хидроксид 406
 Хексаванадати 319
 Хексагонална система 473
 Хексан 346
 Хексаоксбензол, соли 523
 Хексафлуоралуминијумова киселина 422
 Хексафлуорфосфорна киселина 304
 Хексахидроксиантимонова киселина 309
 Хексацијан 339
 Хелиди 649
 Хелијум 29—32, 719
 — алотропија 646, 649
 — једињења 649
 — јонизација 521
 — изотопи 689, 691
 — течан 30
 Хематит 574
 Хемија, дефиниција 1, 2
 Хемилуминесценција 299
 Хемиска физика 47
 Хемиски елементи 9, 691
 Хемоглобин 366
 Хептан 346, 368
 Хетерополикиселине 302, 623—624
 Хетерополарна веза 57
 Хибридизација валентности 352
 Хигрометар 593
 Хидразин 263, 269
 Хидратација јона 152, 174
 — енергија 155
 Хидрати 113

- Хидриди 76, 652
 — закон померања 657
 — испарљиви 654—655
 — полимерни 653
 — прелазни 653
 — типа метала 653
 — типа соли 652, 655
 Хидрирање угља 368
 Хидроазотаста киселина 285
 Хидроазотна киселина 285
 Хидрагилит 424
 Хидроборацит 415
 Хидрогели 387, 391
 Хидрогенит 374
 Хидросбли 383, 386
 Хидроксил 22
 Хидроксиламин 262, 269
 Хидроксиламинсулфонска киселина 269
 Хидроксилна веза 657
 Хидрол 102
 Хидролиза 143—147, 557, 571—572
 — константа 147
 — степен 145
 Хидрометалургија 537
 Хидромодул цемента 497
 Хидроксиди 38, 125—127, 557—561, 572, 650, 668, 670
 Хидросумпораста киселина, 229, 230
 Хидросулфиди 218
 Хидросулфити 229
 Хидросфера 643
 Хипоазотаста киселина 284
 Хипоазотна киселина 285
 Хипоборати 418
 Хипонитрати 285
 Хипонитрити 284
 Хипоренати 214
 Хипосулфити 220, 230
 Хипофосфати 300
 Хипофосфити 294
 Хипофосфораста киселина 298—299
 Хипофосфорна киселина 300
 Хипохлораста киселина 182—185, 187, 188
 Хипохлорити 182, 185
 Хладилице, машине 265
 Хлор 175, 180—182, 185, 186, 521
 — активни 188, 280
 — једињења са халогенима 197
 — оксиди 183, 187—189
 — пероксид 189
 — халогениди 186, 197
 Хлоразид 270
 Хлорамин 268
 Хлораста киселина 185, 189
 Хлорати 184, 185
 Хлориди 182
 Хлоримин 269
 Хлорити 185, 189
 Хлорна вода 181, 532
 Хлорна киселина 184, 185, 188
 Хлорни креч 183, 187—188
 Хлороаурати 534
 Хлороводоник 182—183, 186—188, 194, 195
 Хлороводонична киселина 182, 186—187
 Хлороплатинати 606
 Хлорофил 364
 Хлороформ 355
 Хлорхромати 253
 Хлорхромна киселина 253
 Хлор-родан 341
 Хлорселенова киселина 247
 Хлорсулфонска киселина 231, 333
 Холмијум 445—446
 — једињења 445—450
 Хомеополарна веза 59
 Хомолози 345
 Хомолошки редови 345, 346
 Хопкалит 333
 Хром 216, 247—248, 251, 252
 — амонијакати 256
 — ацетат 256
 — бориди 414
 — изополикиселине 252
 — једињења 248—251, 252—257
 — карбиди 344
 — карбонил 336
 — легуре 251
 — нитрат 255
 — нитриди 267—268
 — оксиди 248—249, 250, 252, 255, 256
 — оксикалогениди 249, 250, 253—254
 — оксисулфати 254
 — перкиселине 253
 — пероксид 253
 — роданиди 341
 — силициди 374
 — соли 250, 255—256
 — сулфати 256
 — сулфиди 256
 — халогениди 255—256
 — хидроксиди 250, 255, 256
 — цијаниди 338
 Хромаста киселина 250
 Хроматографска метода 191
 Хромати 249, 251
 Хромил, халогениди 249, 253—254
 Хромит 248, 255
 Хромити 250, 255
 Хромна киселина 249, 252, 624
 — анхидрид 249
 Хромне стипсе 250, 256
 Хромна смеша 249
 Хромно зелено 250
 Хромно жуто 402
 Хромовање 251
 Хромсумпорна киселина 249
 Царска вода 280, 287
 Цезијум 512—514, 519—521
 — бикарбонат 517
 — једињења 514—518, 523—527, 529—530
 — карбид 530
 — каронат 517, 528
 — карбонил 523
 — нитрат 516—517, 527

Цезијум

- нитрид 530
- нитрит 527, 528
- озонид 528
- оксид 515, 525
- пероксид 515, 524—525
- полисулфиди 529
- полихалогениди 527
- радиоактивни 720, 721
- соли 516, 670—671
- сулфати 518, 529
- сулфиди 514, 529
- сулфити 529
- халогениди 514, 526
- хидрид 514, 529—530
- хидроксид 515, 525
- хлораурат 534
- хлорид 552
- хлоридатинат 602

Целестин 485

Целулоза 288, 350, 364
— ацетат 370

Цемент 488—489, 496—497

- анхидритни 495
- глинасти (бокситни) 497
- магнезијумов 462, 463
- од шљаке 581
- портландски 497
- хидраулични модул 497

Цементација челика 585

Цементи 583

Центар симетрије 465

Центрифугирање 691

Центри кристализације 465

Цеолити 377

Церати 448

Церијум 444—445, 446—447

- диоксид 445—446, 448
- једињења 445—449
- нитрат 448
- перкарбонат 449
- сулфат 449
- халогениди 447, 448
- хидроксид 445, 448

Церусит 397

Цијан 327, 339

- халогениди 339, 340

Цијаназид 339

Цијанамид 339—340

Цијанамид калцијума 339, 364

Цијанати 340

Цијаниди 327, 338, 666

Цијановодонична киселина 327, 337, 338

Цијанска киселина 340

Цијанур, халогениди 339, 340

Цијануразид 339

Цијанурна киселина 340

Циклична једињења 345

Циклотрон 704, 707

Цинк 459, 499—501, 502—503, 504—505

- ацетат 511
- диментил 659
- једињења 500, 502, 506—511
- карбид 510

Цинк

- карбонат 509
- нитрат 501, 509
- нитрид 510
- нитрит 509
- оксид 501, 506
- пероксид 506
- радиоактивни 712
- роданид 509
- соли 501
- сулфат 501, 509
- сулфид 509—510, 684
- у праху 499, 503
- халогениди 507—508
- хидрид 510
- хидроксид 501, 506
- цијанид 508—509

Цинкати 501, 506

Цинкова галица 509

Цинобарит 499, 509

Цинково бело 506

Циркон 407

Цирконијум 323, 404—407

- борид 414
- једињења 405—410
- карбид 408
- нитрати 409
- нитрид 408
- легуре 405, 407
- оксиди 406—407
- перкиселине 408
- пероксидна једињења 408—409
- силицид 408
- сулфат 409
- сулфид 408
- фосфат 409
- халогениди 406, 409—410
- хетерополикиселине 408
- хидроксид 406, 408

Цирконати 406

Цирконил 406, 409

Чађ 331

Челик 575

- азотизација 585
- добијање 583—585
- каљење и одгревање 583
- који не рђа 591
- додаци 585
- специјални 576, 585
- цементација 585

Чистоћа материја 39—43

Шалитра 279, 286

Шамот 425

Шелит 248

Шенити 464, 671, 673

Шећер 350, 368—369

- оловни 396

Шљака високих пећи 581

Шљам 242

Шмиргла 424

Шунгит 365