

dašnje rezerve se cene na ~50 miliona tona sa prosečnim sadržajem od 1,5% Cu. Godišnje se otkopa oko 2 miliona tona rude sa ~1,5% Cu i ona se koncentrira flotacijom. Koncentrat flotacije sadrži prosečno 20% bakra, a pored njega proizvede se oko 300 hiljada tona piritnog koncentrata godišnje.

Nova topionica je standardnog tipa, ima odeljenje za pripremu žarže, pržionicu sa 5 Wedge-peći kapaciteta po 200 tona šarže dnevno, plamenu peć kapaciteta 1000 tona šarže dnevno, 3 konvertora kapaciteta po 80 tona dnevno i anodnu peć kapaciteta 100 tona bakra po šarži. Gasovi pržionice i konvertora prerađuju se posle otprašivanja u sumpornu kiselinu, koja u Prahovu služi za proizvodnju superfosfata. U ovoj topionici preradi vače se i flotacioni bakarni koncentrat iz Majdanpeka, te će ukupna godišnja proizvodnja bakra iznositi 55 kt.

Elektroliza bakra je podignuta 1938 sa kapacitetom od 12 kt/god. (do tada je blister liven u kokile i izvožen). 1952 ona je proširena na 42 kt/god. Radi po multiplnom sistemu sa maksimalnom jačinom struje od 10 kA. 1963 proizvedeno je 49 kt.

Odeljenje za preradu anodnog mulja prerađuje i precipitat iz odeljenja za cijanizaciju zlatonosnog kvarca.

Majdanpek je jedno od najstarijih rudišta u Jugoslaviji: pronađene kamene alatke ukazuju na preistorijske rudarske eksploatacione radove. Rudnik je u prošlosti prosperirao od 1250 do 1450, kad su ga eksploatisali Venecijanci, i od 1719 do 1738 u doba austrijskog rudarstva. God. 1860 Majdanpek dat je u zakup »Francusko-srpskom društvu« a 1902 godine jednom belgijskom društvu. U međuvremenu su se strani vlasnici često menjali. Do godine 1900 bile su za eksploataciju od interesa samo sekundarne rude, delimično limonit, a prvenstveno lokalne plitke koncentracije bogatih sekundarnih bakarnih ruda. Izgradnjom 16,5 km dugačke žičare do dunavskog pristaništa Donji Milanovac godine 1907 počelo je doba proizvodnje bakrom siromašnog ili bezbakarnog pirita. Piritne rude izvađeno je do 1956, kada je proizvodnja obustavljena, oko 1,5 miliona tona. Povremeno se u Majdanpeku topio i bakar.

Novim geološko-tektonskim radovima započetima 1949 utvrđeno je masovno orudnjenje sa primarnim bakarnim rudama, koje liče umnogome na »disseminated copper ores« veoma rasprostranjene u USA; od njih se razlikuje samo po tome što su bakarne rude primarnog porekla i sadrže 0,5-3% bakra. Predviđa se prema današnjem stadiju istraga postojanje ~145 Mt rude sa 0,8% bakra, sa prosečno 0,7 g/t zlata i 10 g/t srebra. Od navedene količine predviđeno je da će se eksploatisati površinskim kopom 124 Mt sa faktorom iskorišćenja oko 86%. Deo ostatka rude od površinskog kopa moći će se izvaditi na kraju radova pogodnom jamskom otkopnom metodom.

Površinski kop je u neposrednoj blizini brdašca Starica, između doline Malog Peka i Saške Reke, u obliku izduženog levka sa dužom osom u pravcu S—J. Priprema i koncentracija majdanpečke rude vrši se u postrojenju sa dnevnim kapacitetom od 10 kt rude. Odeljenje flotacije (flotacione ćelije »Fagergren«) sa odeljenjem filtracije daje dnevno 640 t bakarnog koncentrata sa 18% bakra. Koncentrati prevoze se železnicom u topionicu rudnika Bor. U tom cilju je postrojenje prugom normalnog koloseka Debeli Lug-Požarevac vezano za postojeću železničku mrežu. Prva faza izgradnje Majdanpeka osigurava godišnju proizvodnju od ~25 kt bakra.

Još neverificirane rudne rezerve od ~223 Mt rude sa srednjim sadržajem od 0,83% bakra omogućile do 1971 godine povećanje godišnje proizvodnje bakra metala na 45 kt.

Preduzeća za preradu bakra. Od davnine je u našoj zemlji preradivan bakar, a naročito se razvila njegova kujundžijska obrada kuckanjem od dolaska Turaka na Balkan.

Jedno od najstarijih preduzeća na teritoriji Jugoslavije, koje se bavilo sve do kraja 1954 preradom bakra i bakarnih legura, *Industrija metalnih polizdelkov* (IMPOL) u Slovenskoj Bistrici, podignuto je još 1680 kao kovačnica. God. 1940 proizvodnja je iznosila 3772 tone valjanih i presovanih proizvoda od bakra i mesinga. Posle Drugog svetskog rata IMPOL je povisio svoju proizvodnju na ~14 kt godišnje, ali se nakon pojave dvaju velikih novih kapaciteta, Fabrike kablova Svetozarevo i Valjaonice bakra Sevojno, od 1954 potpuno preorijentalo na preradu aluminijuma i njegovih legura.

Novosadska fabrika kabela (NOVKABEL) osnovana je 1922 u Novom Sadu kao filijala mađarske fabrike kabela Felten & Guilleaume iz Budimpešte. U 1939 proizvodnja je iznosila 738 t; 1953 fabrika je zapošljavala 927 radnika i proizvela 4436 t gole bakarne užadi raznih vrsta, izolovanih provodnika i presovanih i vučenih poluproizvoda od bakra i mesinga. Veći deo od toga se izvozi.

Fabrika električnih kabela »ELKA« osnovana je 1924 u Zrenjaninu, ali je već 1927 preseljena u Zagreb. U 1962 ovo preduzeće preradilo je 4000 t bakra u kablove i izolovane provodnike. Posle oslobodenja kapaciteti i asortimani se stalno proširuju i veliki deo proizvoda izvozi se u razne zemlje sveta.

Mariborska livarna u Mariboru izvršila je u posleratnom periodu velike rekonstrukcije i znatno proširila svoje kapacitete, te danas raspolaže velikom livnicom za raznovrsne odlivke bakra, mesinga i bronzi, odeljenjem za livenje pod pritiskom, presaonikom i izvlačionicom cevi, šipki i raznih profila itd.

Fabrika kablova »Moša Pijade«, Svetozarevo (FKS) locirana je vrlo povoljno kako u pogledu izvora glavnih sirovina za preradu (elektrolitni bakar iz Bora, rafinisano olovo iz Trepče i uglj iz Despotovačkog bazena) tako i u pogledu izvoza gotovih proizvoda direktnim saobraćajnicama na Zapad i Bliski Istok, preko Soluna i Carigrada. Fabrika je počela sa proizvodnjom 1955. Ima 3 glavna pogona: metalurški pogon, pogon za izradu kablova jake struje i pogon za izradu kablova slabe struje. Planirana godišnja proizvodnja FKS je 24 kt olovom obloženih provodnika i 9 kt drugih provodnika. Pored toga fabrika treba da vālja i ~35 kt betonskog gvožđa.

Glavni proizvodi FKS jesu: olovni kablovi za jaku struju sa papirnom izolacijom do 35 kV; olovni kablovi za jaku struju sa gumenom izolacijom do 1 kV; izolovani provodnici za postrojenja jake struje; kablovi i izolovani provodnici za telefonska postrojenja; gumom izolovani provodnici sa olovnim plaštom za radni napon do 500 V; dinamozica; bakarna žica i bakarna užad; čelična užad; betonsko gvožđe prečnika 6 i 8 mm i olovne cevi.

Valjaonica bakra »Slobodan Penezić-Krcun« u Sevojnom kraj Titova Užice, leži na srednokraći između glavnih njenih sirovinskih i energetskih izvora kao što su Bor za bakar, Šabac za cink, Trepča za olovo, Kolubarski basen za uglj i niz elektrana: Zvornik I i II, Perućac, Kokin Brod, Vlasina, Kostolac, Kolubara, Ovčar Banja i Meduvrše, za električnu energiju. Glavne saobraćajnice, magistrala Beograd-Bar i autoput Titovo Užice-Čačak-Beograd, vrlo su važne za izvoz u Zapadnu Evropu, Bliski i Daleki istok, Afriku i Ameriku.

Valjaonica bakra počela se graditi 1951 i izgrađena je u rekordnom vremenu te je započela sa proizvodnjom već 1954. Njena proizvodnja (1959) kreće se godišnje oko 20 kt valjanih i vučenih poluproizvoda od bakra i mesinga i to po asortimanu: lima 6 kt; traka i folija 4,2 kt; rondela 0,7 kt; cevi 2,4 kt; šipki i profila 5,6 kt; žice 0,9 kt. Od ovih količina izvozi se oko 60% u Severnu i Južnu Ameriku, Bliski i Daleki istok, istočne zemlje, Zapadnu Evropu i Afriku.

Iz sastava Valjaonice bakra Sevojno izdvojilo se 1956 preduzeće »Duro Salaj« u Nišu. Ovo mlado preduzeće sa svojim još skromnim kapacitetima uspešno preraduje, pored bakra i bakarnih legura, i druge metale i legure u livenom, presovanom, vučenom i valjanom obliku.

LIT.: X. K. Автисян, *Металлургия меди*, Москва 1941. — В. Я. Мостович и Д. Т. Новиков, *Пиromеталлургия меди*, Москва-Ленинград 1944. — J. Newton and C. L. Wilson, *Metallurgy of copper*, New York 1952. — A. Butts, ed., *Copper, The science and technology of the metal, its alloys and compounds*, New York 1954. — А. П. Смирлягин, *Промышленные цветные металлы и сплавы*, Москва 1956. J. Vi., R. Vur. i B. Đc.

BAKARNI SPOJEVI industrijski se proizvode u znatno manjoj mjeri nego metalni bakar: cijeni se da je potrošnja bakra kao metala 20 puta veća nego bakra u spojevima. Spojevi bakra dobivaju se gotovo isključivo iz metala, bilo direktno, bilo indirektno, preko drugih spojeva. Upotrebljavaju se u najvećim količinama kao fungicidi u poljoprivredi i vinogradarstvu. Osim toga se upotrebljavaju kao pigmenti, u elektrotehnici, bojadisarstvu, pirotehnici, proizvodnji rejonu (umjetne svile), vulkanizaciji kaučuka, industriji stakla i keramici, također kao katalizatori u kemijskoj industriji i kao lijekovi. Najvažniji spojevi bakra su sulfat $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, modra galica ili plavi kamen, i bakarni oksid, CuO .

$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}$, bakarno vapno ili bakarni kreč, ali tehnički se primjenjuje i niz drugih spojeva.

Prirodni element bakar sastavljen je od dva izotopa, ^{63}Cu i ^{65}Cu . Atomna težina mu je 63,54, atomni broj 29, elektronska konfiguracija atoma: $1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^{10}, 4s^1$. Nalazi se u grupi I b periodnog sistema elemenata (Cu, Ag, Au), redovito je jednovalentan ili dvovalentan, svega u nekoliko kompleksnih spojeva i trovalentan (npr. $\text{K}_3[\text{CuF}_6]$). Spojevi jednovalentnog bakra u vodenoj su otopini nestabilni s obzirom na reakciju:

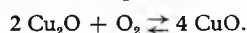


ali na temperaturama iznad 800°C stabilniji su od spojeva dvovalentnog bakra pa nastaju kad se ovi žare. Spojevi jednovalentnog bakra u vodi su redovito slabo topljivi, spojevi dvovalentnog bakra — osim oksida, sulfida, baznih i nekih drugih rjeđih soli — u vodi se otapaju.

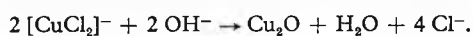
I jednovalentni i dvovalentni bakar tvori kompleksne ione; koordinacijski brojevi su 2..6, glavni je 4. Tako je u vodi netopljivi cijanid jednovalentnog bakra topljiv u alkalijskim cijanidima uz postanak aniona $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ i $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, a nestabilni jodid, cijanid, sulfid, tiocijanat i tiosulfat bakra mogu se stabilizirati u obliku spojeva s kompleksnim anionom. Bakar tvori kompleksne katione s amonijakom i s vodom, a Cu^{2+} ulazi u komplekse i s nekim organskim spojevima. Takav kompleks sadržava npr. *Fehlingova otopina*, alkalna otopina bakrenog sulfata i natrijeva-kalijeve tartarata, koja se upotrebljava za dokazivanje i određivanje reducirajućih šećera, jer se njima reducira u netopljivi Cu_2O . Otopine dvovalentnog bakra su u dovoljnom razrjeđenju modre od kationa $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, koncentrirane otopine, u kojima je stvaranje tog kompleksa potisnuto, zelene su i katkad žute ili smeđe boje.

Oksidi i oksidhidrati bakra. U literaturi je opisan veći broj oksida bakra; nekima od njih egzistencija je dvojbena. Tehnički su važna samo dva: bakarni (I) oksid i bakarni (II) oksid.

Bakarni (I) oksid, kupro-oksidi, Cu_2O , kao mineral: kuprit i halkotrihit, tvori poput karmina crvene do crvenožute kristale, obično oktaedarske i heksaedarske, rjeđe dodekaedarske, ili prah crvene do žute boje (prema veličini čestica), t. t. 1235°C , d 6,1. Netopljiv je u vodi, u amonijaku i amonijevu kloridu otapa se dajući bezbojnu otopinu koja i s najmanjom količinom kisika pomodri (osjetljiv reagens na kisik). U sumpornoj i dušičnoj kiselini se otapa uz disproporcioniranje u Cu^{2+} i elementarni bakar, sa solnom kiselinom se pretvara u klorid CuCl . Cu_2O se otapa u rastaljenom bakru a pri ohlađenju se izlučuje. Na povišenoj temperaturi se plinovitim vodikom, a također ugljičnim monoksidom i ugljikom, lako reducira u metalni bakar; klor i brom ga oksidiraju na CuO . Između kisika, Cu_2O i CuO uspostavlja se ravnoteža:



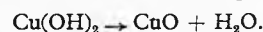
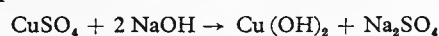
Pritisak disocijacije bakrenog (II) oksida iznosi na 900°C 12,6 mm a na 1100°C 557 mm Hg. Cu_2O se, prema tome, može dobiti tako da se bakar (npr. otpaci bakrene žice) grije u struji uzduha na temperaturu iznad 850° i nastali Cu_2O naglo ohladi u atmosferi inertnog plina. Nastaje i kao nusprodukt u proizvodnji i preradi bakra; npr., kad se duše uzduh kroz rastaljeni bakar u konvertoru, nastaje u obliku troske koja pliva na površini. Odatle se izlije u kalupe i po ohlađenju drobi i melje. Može se proizvesti vrlo čist grijanjem bakrenog praha sa CuO na $500\text{--}600^\circ\text{C}$ bez pristupa uzduha, ili tako da se otopinom sode ili vapna taloži na temperaturi ključanja iz otopine bakarnog (I) i natrijeva klorida:



Proizvodi se i anodnom oksidacijom u kupelji s alkalnim elektrolitom i bakrenim elektrodama. Pri tom nastaje najprije $[\text{CuCl}_2]^-$, koji reagira prema gornjoj jednadžbi uz regeneraciju elektrolita. Veličina čestica anodnog taloga zavisi od temperature, pH-vrijednosti i trajanja elektrolize. Finije razdijeljen talog je žut i upotrebljava se pretežno kao fungicid, talog s grubljim česticama je crven i upotrebljava se kao pigment. Bakarni (I) oksid služi za proizvodnju drugih soli jednovalentnog bakra, za crvene glazure u keramici, za crveno («aventurinsko») staklo, u elektrolitskom pobakrivanju, za boje koje treba da spriječe razvoj životinja i biljaka na podvodnom dijelu broda (tzv. «antifouling-boje»), za zaprašivanje sjemena radi uništenja štetnih gljivica. Cu_2O je poluvodič i ima istaknuta

fotolektrična svojstva; stoga se upotrebljava za proizvodnju ispravljača i jedne vrste fotoćelija, i to u obliku sloja koji se obrazuje na površini bakrenih ploča grijanjem ili elektrolizom.

Bakarni (II) oksid, kupri-oksidi, CuO , kao mineral: paramelakonit (tetraedarski) i tenorit (triklinski), u trgovini smeđocrn amorfan prah, krte ljuskice ili granule; zagrijan pocrni. T. t. 1026°C (uz raspad), d 6,45. Netopljiv u vodi, malo topljiv u amonijaku i amonijevu kloridu, lako topljiv u kiselinama, u amonijevu karbonatu i u kalijevu cijanidu. Dobiva se grijanjem bakra u struji uzduha na temperaturi ispod 850°C , također oksidacijom (elektrolitskog) Cu_2O , raspršivanjem rastaljenog bakra u atmosferi uzduha ili taloženjem otopina soli dvovalentnog bakra lužinom. Pri tom nastaje na nižoj temperaturi bakarni hidroksid, koji na temperaturi ključanja prelazi u oksid:



U hidrometalurgiji bakra dobiva se amonijačnim postupkom (v. *Bakar*) bakarni oksid, koji se većim dijelom reducira u bakar, ali znatnim dijelom i kao takav prodaje. Upotrebljava se za proizvodnju drugih bakarnih spojeva, za proizvodnju crnih, zelenih i modrih stakala, glazura i emajla, kao katodni depolarizator u elektrolizi alkalnih klorida, kao pozitivna elektroda u nekim galvanskim baterijama, za čišćenje kisika od onečišćenja vodikom i kao katalizator za redukciju organskih spojeva u plinovitoj fazi, za čišćenje mineralnih ulja od sumpora, za proizvodnju vodiča s negativnim koeficijentom električnog otpora, u proizvodnji imitacija dragog kamenja.

Bakarni (II) hidroksid, kupri-hidroksid, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, nastaje kao modri hidrogel kad se lužina dodaje otopini bakarne (II) soli; osušeni hidrogel tvori drobljive modrikasto zelene grude. Bakarni hidroksid može se dobiti i u obliku modre kristalne ili kriptokristalne mase. Suhi je spoj na običnoj temperaturi postojan, iznad 100°C prelazi u oksid. Ne otapa se u hladnoj vodi, u toploj prelazi u CuO , otapa se u etanolu, kiselinama i amonijaku, u jakim lužinama samo u prisutnosti groždanog šećera, tartarata, glicerola i sličnih hidroksi-spojeva s kojima tvori komplekse. Otapanjem bakarnog hidroksida u vodenom amonijaku dobiva se lazurno modra otopina kupri-tetramonio-hidroksida $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, *Schweizerov reagens*, koja se upotrebljava kao otapalo za celulozu pri dobivanju bakarnog reiona. Bakarni hidroksid dobiva se industrijski polaganim taloženjem iz otopine bakarnog sulfata 25% tnm amonijakom i naknadnim digeriranjem s natrijskom lužinom; također taloženjem iz otopine bakarnog amonijak-karbonata 30% tnm natrijskom lužinom na $40\text{--}50^\circ\text{C}$, škropljenjem bakra 3% tnm otopinom amonijaka uz uvođenje uzduha na temperaturi ispod 30°C (iznad 30°C dobiva se CuO), taloženjem $\text{Cu}(\text{II})$ -nitrata otopinom sode na 80°C , elektrolitički na bakrenoj anodi u alkalnom elektrolitu. Služi za dobivanje drugih bakarnih soli, preparata i produkata, kao pigment za bojadisanje papira, u proizvodnji bakarnog reiona. Tzv. *aktivirani bakarni hidroksid*, sastava $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2$, koji služi za zaštitu bilja, dobiva se iz bakarnog oksiklorida reakcijom s kalcijevim hidroksidom.

Spojevi bakra s ugljikom. *Bakarni (I) karbid*, bakarni (I) acetilid, Cu_2C_2 , poput krvi crveni spoj koji se eksplozivno raspada kad se udari ili ugrije iznad 100°C . Upotrebljava se u reakcijama etiniliranja acetenom (Reppe) kao katalizator, naročito za etiniliranje formaldehida u butindiol (v. *Alifatski ugljikovodici*). Za tu svrhu proizvodi se u samom reaktoru time što se preko smjese oksida bakra i bizmuta, dobivene žarenjem silika-gela natopljenog otopinom nitrata bakra i bizmuta, vode formaldehid i aceten: formaldehid reducira CuO u Cu_2O , a aceten s ovim daje bakarni acetilid, koji onda katalizira reakciju između amonijaka i formaldehida. Normalni karbonati bakra nisu izolirani. U literaturi je opisan velik broj baznih kupri-karbonata s različitim omjerima $\text{CuO} : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O}$, od kojih se neki nalaze u prirodi kao minerali. Najvažniji od njih su malahit $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, obični mikrokristalna masa smaragdno zelene boje, i azurit $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, monoklinski lazurno modri kristali. Oba dolaze često zajedno u oksidacijskoj zoni primarnih bakarnosulfidnih ležišta i upotrebljavaju se mljeveni kao pigmenti. Industrijski proizvedeni *bazni bakarni karbonat* ima sastav malahita i tvori tamnozeleno monoklinske kristale ili prah d 4,0. Dobiva se tako da se iz hladne otopine modre

galice taloži otopinom sode, ili tako da se otpaci bakra najprije pretvore u bazni klorid djelovanjem kuhinjske soli i sumporne kiseline a onda na tu smjesu klorida i sulfata djeluje otopinom sode, ili tako da se otopina bakarnog nitrata miješa s kredom; ako se istaložena zelena pasta pomiješa sa 8...10% svježe pečenog vapna, dobiva se modri pigment za slikarske boje. *Bakarni (II) amonio-karbonat*, $\text{CuCO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ ili $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{CO}_3$, tamno modre iglice lako topljive u vodi, netopljive u alkoholu, dobiva se zasićenjem koncentrirane otopine amonijeva karbonata i amonijaka baznim bakarnim karbonatom. Upotrebljava se kao katalizator u kemijskoj tehnici i u medicini protiv otrovanja fosforom.

Halogenidi bakra. Od fluorida bakra ima izvjesno tehničko značenje samo *bakarni (II) fluorid*, kupri-fluorid, $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; dobiva se kao modri kristalni talog iz bakarnog karbonata i fluorovodične kiseline, a služi za keramičke glazure i za emajle. Bezvodan se može dobiti reakcijom fluorovodika i bakarnog (II) oksida na 400°C ; tvori bezbojne kristale koji na vlažnom uzduhu postaju modri prelazeći u hidrat. *Bakarni (I) klorid*, kuproklorid, CuCl , kao mineral: nantokit, tvori bijele sjajne tetraedre ili kristalni prah d 3,53, t. t. 422°C , t. k. 1366°C . Pare se sastoje po svoj prilici pretežno od trimernih molekula Cu_3Cl_3 sa nešto CuCl , a ne od Cu_2Cl_2 , kako se prije mislilo. CuCl je na suhom uzduhu postojan, na vlažnom uzduhu i na sunčanom svjetlu mijenja boju u žutu, prljavo ljubičastu i konačno modrocrlu, prelazeći u bakarni (II) oksiklorid. U hladnoj vodi je teško topljiv, s vrućom se brzo hidrolizira dajući crveni Cu_2O . Netopljiv je u etilnom alkoholu, acetonu, razrijeđenoj sumpornoj i dušičnoj kiselini, topljiv u piridinu. Lako se otapa u solnoj kiselini i otopinama alkalnih klorida (dajući kompleksne anione $[\text{CuCl}_2]^-$ i $[\text{CuCl}_4]^{2-}$) i u amonijaku (dajući bezbojne kompleksne katione $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ i $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, koji na uzduhu prelaze u modre komplekse dvovalentnog bakra). Kompleksni kloridi (»dvosoli«) poznati su i u čvrstom stanju, npr. $\text{KCl} \cdot \text{CuCl}$ ili $\text{K}[\text{CuCl}_4]$. Otopine CuCl u solnoj kiselini i amonijaku energično apsorbiraju ugljični monoksid, dajući nestabilne adicijske spojeve. Pri razrjeđivanju otopine CuCl u solnoj kiselini bakarni (I) klorid ispada kao netopljiv talog.

Bakarni (I) klorid proizvodi se tako da se solno kisela otopina bakarnog (II) klorida grije s bakrom dok nestane boja i onda izlije u mnogo vode; nastali talog pere se razrijeđenom sumpornom kiselinom i alkoholom. Drugi je postupak da se otopina bakarnog (II) klorida (ili sulfata i kuhinjske soli) reducira sumpornim dioksidom i nastali kristalni talog ispere sumporastom ili ledenom octenom kiselinom. Bakarni (I) klorid upotrebljava se za proizvodnju bakarnog (II) oksiklorida, kao katalizator u organskoj kemijskoj industriji (npr. pri diazotaciji i pri sintezi akrilonitrila), u industriji nafte kao katalizator i sredstvo za dekoliranje i desulfuriranje, za denitriranje umjetne svile, za čišćenje acetilena, za uklanjanje ugljičnog monoksida iz sinteznog plina i acetilena ili diena iz smjesa plinovitih ugljikovodika i dr.

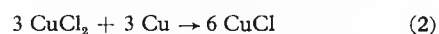
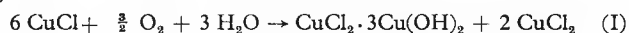
Bakarni (II) klorid, kupri-klorid, CuCl_2 , bezvodna je smeđa higroskopna masa od sitnih monoklinskih kristala, t. t. 498°C , d 3,054, dihidrat $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tvori duge zelene rompske prizme d 2,38, na 110°C gubi vodu, iznad 500°C se bezvodna sol raspada na CuCl i Cl_2 . Topljiv je u vodi, metilnom alkoholu, etilnom alkoholu i eteru. Koncentrirana otopina bakarnog (II) klorida u vodi je tamno smeđa, pri razrjeđivanju postaje najprije zelena pa blijedomodra.

Bezvodni bakarni (II) klorid dobiva se industrijski u rastaljenom stanju tako da se u odsutnosti uzduha djeluje klorom na metalni bakar u jamastoj peći na $400\text{--}500^\circ\text{C}$; dihidrat se dobiva djelovanjem solne kiseline na bakarni (II) oksid, karbonat ili oksiklorid, također dvostrukom izmjenom iz bakarnog sulfata i natrijeva ili barijeva klorida, nadalje djelovanjem solne kiseline na granulirani bakar u nazočnosti uzduha ili elektrolizom solno kisele otopine natrijeva klorida s bakrenom anodom i ugljenom katodom, uz oksidaciju uzduhom. Upotrebljava se kao močilo u bojadisarstvu i tisku tekstila; u metalurgiji za rafinaciju bakra, zlata i srebra i u mokrom postupku dobivanja žive iz njenih ruda; u pirotehnici za zelenu vatru; u fotografiji; u industriji nafte za dezodorizaciju i desulfuraciju destilata; u kemijskoj industriji kao katalizator; za uništavanje korova i zaprašivanje sjemenja. *Bakarni (II) amonijski klorid*, $\text{CuCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, modrozeleni, u vodi

i metanolu topljivi kristali koji se na 110°C raspadaju, upotrebljava se kao reagens u kemijskoj analizi.

Bakarnih (II) oksiklorida [baznih bakarnih (II) klorida] opisan je velik broj s različitim omjerima $\text{CuO} : \text{CuCl}_2 : \text{H}_2\text{O}$, ali većina njih čini se da su u stvari smjese. Sigurno postoje dva bakarna (II) oksiklorida: $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ ili $\text{CuCl}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, koji lako prelazi u $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ili $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. Potonji se pojavljuje u prirodi (u obliku hidrata) kao mineral atakamit, a isti sastav ima i industrijski produkt, koji danas predstavlja, poslije sulfata, najvažniju bakarnu sol. U bezvodnom stanju je to smeđ prah d 3,76, hidrat $3\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ili $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tvori smaragdno zelene do zelenocrne rompske kristale ili prhak blijedozelen prah. Iznad 200°C gubi vodu. U vodi i u etanolu je netopljiv, u kiselim otopinama se raspada.

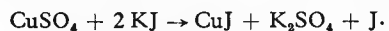
Bakarni oksiklorid proizvodi se redovito prema ovim reakcijama:



Prema jednom postupku polazi se od bakarnog (I) klorida koji se, otopljen u prisutnosti alkalijskih klorida, oksidira uzduhom prema jednadžbi (1); ispalji se oksiklorid filtrira a filtrat (koji sadržava CuCl_2) bakrom se reducira prema jednadžbi (2) i vraća u proces. Može se početi i od otopine bakarnog (II) klorida, dobivene npr. izluživanjem bakronosnih piritnih ogorina nakon klorirajućeg prženja, ili djelovanjem natrijeva klorida na matični lug od kristalizacije modre galice. Ta se otopina oksidira uzduhom u nazočnosti bakra. Najčešće se dobiva iz granuliranog bakra, koji se otapa u solnoj kiselini uz istovremenu oksidaciju uzduhom. Reakcije se redovito provode u kolonama kroz koje cirkulira tekućina a odozdo se u njih duše uzduh, ponekad i raspršivanjem tekućine u atmosferu uzduha (v. *Apsorpcija plinova*). Bakarni oksiklorid za zaštitu bilja nastoji se dobiti u vrlo finom razdjeljenju, za druge svrhe u obliku kristala koji se lako filtriraju. Najveće količine bakarnog oksiklorida upotrebljavaju se za pripremu fungicida, poglavito protiv peronospora na vinovoj lozi. Za tu se svrhu oksiklorid miješa s neutralnim supstratima (infuzorijskom zemljom, talkom, vapnencem) i sa sredstvima koja olakšavaju disperziju u vodi i povećavaju prljanje na listu; dolazi u promet sa 18, 25, 35 i 50% Cu pod imenom *bakarno vapno* ili *bakarni kreč*. Bakarni oksiklorid upotrebljava se i kao pigment, u proizvodnji bakarnog rejona i za proizvodnju drugih bakarnih spojeva.

Bakarni (I) bromid, kupro-bromid, CuBr , kristalizira u bijelim tetraedrima d 4,72, t. t. 504°C , koji se na vlažnom uzduhu lako oksidiraju i pomodre ili pozelene, u hladnoj se vodi vrlo teško otapaju a u vrućoj raspadaju. Otapa se u klorovodičnoj i bromovodičnoj kiselini, u amonijaku, otopini natrijeva tiosulfata i otopinama alkalijskih halogenida uz tvorbu kompleksa, netopljiv je u octenoj kiselini i vrućoj koncentriranoj sumpornoj kiselini. Izložen sunčanom svjetlu postaje tamno modar. Dobiva se grijanjem bakarnog (II) bromida, ili redukcijom topljivih spojeva dvovalentnog bakra metalnim bakrom ili sumpornim dioksidom u prisutnosti topljivih bromida. Upotrebljava se kao katalizator za diazo-reakcije, za pravljenje ugljenih četkica u elektrotehnici. *Bakarni (II) bromid*, kupri-bromid, CuBr_2 , bezvodan tvori crne prizmatске monoklinske kristale t. t. 498°C , koji se na uzduhu raskvasuju, vrlo se lako tope u vodi, topljivi su u alkoholu, acetonu, amonijaku i piridinu, netopljivi su u benzenu. Dihidrat, dobiven isparavanjem otopine bakarnog (II) bromida, tvori pravokutne kristale ili žučkasto zelene do maslinasto zelene igle; tetrahidrat nastaje isparavanjem ispod $29\text{--}30,5^\circ\text{C}$, tvori duge zelene monoklinske igle. Bakarni (II) bromid dobiva se djelovanjem bromne vode na metalni bakar ili otapanjem bakarnog (II) oksida ili baznog karbonata u bromovodičnoj kiselini. Služi za bromiranje u organskoj sintezi i kao katalizator (pri halogeniranjima, polimerizacijama, izomerizacijama, esterifikacijama); u fotografiji kao pojačivač. — *Bakarni (I) jodid*, kupro-jodid, CuJ , kao mineral: maršit, jedini je sa sigurnošću poznati jodid bakra. Tvori bijelu masu ili smeđasto bijeli kristalni prah s kubnim ili hemiedrijskim kristalima, t. t. 605°C , t. k. $759\text{--}772^\circ\text{C}$, d 5,62. Netopljiv je u vodi, topljiv u amonijaku, otopinama kalijeve jodida i cijanida i u vrućoj koncentriranoj solnoj kiselini. Koncentrirana dušična i sumporna kiselina, alkalije

i alkalijski karbonati rastvaraju ga. Proizvodi se sintezom iz elemenata ili taloženjem kalijevim jodidom iz otopine bakarnog (II) sulfata:



U prisutnosti SO_2 ili FeSO_4 reducira se izlučeni jod pa se sav može vezati za bakar.

Na povišenoj temperaturi reverzibilno mijenja boju: na 40°C postaje crven, iznad 70°C je smeđ. Upotrebljava se stoga kao termokolor za određivanje temperature. U medicini služi kao lijek protiv guše.

Spojevi bakra s dušikom. *Bakarni azidi* (soli dušikovodične kiseline HN_3), CuN_2 i $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$, dobivaju se dvostrukom izmjenom iz bakarnog sulfata i alkalijskog azida. Već slabim udarom se eksplozivno raspadaju. Služe kao inicijalni eksplozivi. — Od bakarnih cijanida stabilan je samo *bakarni (I) cijanid*, CuCN , u čistom stanju bijele netopljive monoklinske prizme ili bijel netopljiv prah d 2,92, t. t. $474,5^\circ\text{C}$ (u atmosferi dušika), obično različito obojen nečistoćama. Sumporovodnik na nj ne djeluje gotovo nikako, a vruća razrijeđena sumporna kiselina samo u nazočnosti klorida. Dušična kiselina, hladna koncentrirana solna kiselina i vruća koncentrirana sumporna kiselina ga rastvaraju. Razrijeđena solna kiselina ga rastvara uz postanak bakarnog (II) klorida i razvijanje cijanovodika. Otapa se u vodenom amonijaku i amonijevu kloridu, sulfatima i nitratu. Sa suviškom topljivih cijanida reagira dajući kompleksne cijanokuprate (I), npr. s kalijevim cijanidom daje na uzduhu postojeće topljive rompske kristale $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ i bezbojne igle ili listiće $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$ gotovo netopljive u hladnoj vodi. Poznati su i kompleksni spojevi s dvovalentnim željezom i bakrom, npr. $\text{K}[\text{CuFe}(\text{CN})_6]$ i $\text{Cu}[\text{CuFe}(\text{CN})_6]$, i s rodanidima. Bakarni cijanid se dobiva tako da se natrijevim cijanidom taloži iz otopine modre galice u prisutnosti sumporaste kiseline, ili otopine bakarnog (I) klorida dobivene redukcijom bakarnog (II) klorida bakarnim otpacima i sumpornim dioksidom u nazočnosti natrijeva klorida. Služi najviše kao elektrolit pri elektrolitskom pobakrivanju; u medicini se upotrebljava u mastima protiv trahoma i konjunktivitisa, u metalurgiji za čišćenje rastaljenog bakra od okludiranih oksida, u organskoj sintezi za zamjenu aminogrupe aromatskih spojeva radikalom CN; upotrebljava se i kao insekticid i kao sastojina podvodnih boja za brodove. — *Bakarni (II) ferocijanid*, bakarni (II) cijanoferrat(II), $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, nastaje kao crveno-smeđi talog u neutralnim ili kiselim otopinama bakarnih (II) soli djelovanjem kalcijeva ferocijanida. Topljiv je u amonijevu hidroksidu, amonijevu oksalatu, kalijevu cijanidu i višku kalijeva ferocijanida, netopljiv je u vodi i kiselinama. Upotrebljava se kao pigment i u fotografiji (u kupeljima za tonovanje). — *Bakarni (II) nitrat*, kupri-nitrat, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, daje stabilne hidrate sa 3 i 6 molekula vode. Trihidrat tvori modre higroskopne prizme t. t. $114,5^\circ\text{C}$, d 2,05, heksahidrat modre higroskopne pločaste kristale koji se na $26,4^\circ\text{C}$ tope u svojoj kristalnoj vodi a na 65°C se rastvaraju dajući baznu sol. Obje se soli lako tope u vodi, alkoholu i umjereno koncentriranoj dušičnoj kiselini. Dobivaju se otapanjem bakra, bakarnog oksida ili bakarnog karbonata u dušičnoj kiselini. *Bazni bakarni (II) nitrat*, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{NO}_3$ ili $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, kao mineral: gerhardt, tvori zelen prah ili modrozeleno kristale; na povišenoj temperaturi raspada se na CuO , NO i O_2 , lako je topljiv u kiselinama, netopljiv je u vodi. Bakarni (II) nitrati upotrebljavaju se u otopinama za elektrolitsko pobakrivanje, za bojadisanje bakra i čelika, kao keramičke boje, kao močila i oksidanti u bojadisarstvu i tisku tekstila, za pripremu oksidnih i metalnih katalizatora, kao sredstvo za nitriranje organosilicijskih spojeva, u maloj mjeri za uništavanje korova.

Spojevi bakra sa sumporom. Bakarni sulfidi sastojine su najvažnijih bakarnih ruda, tehnički proizvedeni imaju razmjerno malo značenje. *Bakarni (I) sulfid*, kupro-sulfid, Cu_2S , kao mineral: halkozin ili halkocit, kuprein, harisit, tvori crne rompske kristale t. t. 1100°C , d 5,6; kubna modifikacija, također crna, ima t. t. 1130°C , d 5,78. Praktično je netopljiv u vodi, razrijeđenim kiselinama i otopini amonijeva sulfida, s hladnom koncentriranom dušičnom kiselinom reagira dajući bakarni (II) nitrat i sulfid, a s vrućom dušičnom kiselinom dajući bakarni (II) nitrat uz izlučivanje sumpora i razvijanje dušičnog monoksida. U vrućoj koncentriranoj solnoj kiselini se malo otapa, koncentrirana sumporna kiselina ga rastvara dajući bakarni (II) sulfid, bakarni (II) sulfat i

sumporni dioksid. Grijan u odsutnosti uzduha daje bakarni (II) sulfid i bakar, a grijan na uzduhu daje CuO , CuSO_4 i SO_2 . Na crvenom žaru vodik ga sporo ali potpuno reducira, dok ugljik i ugljični monoksid nemaju djelovanja. Dobiva se grijanjem bakarnog (II) sulfida u struji vodika (ili vodika i sumporovodika) na 700°C , također djelovanjem sumpora ili usitnjenog halkopirita na metalni bakar. Upotrebljava se kao poluvodič u radiotehnici i tehnici mjernih instrumenata, za otapanje zlata iz ruda, kao komponenta termoelemenata, za proizvodnju luminofora. — *Bakarni (II) sulfid*, kupri-sulfid, CuS , kao mineral: kovelit ili kovelin, tvori crne, tamnoljubičaste, modrocne ili smeđocrne heksagonske ili monoklinske kristale t. t. 220°C uz raspad, d 4,68. Vrlo je slabo topljiv u hladnoj vodi, alkoholu, alkalijama i alkalijskim sulfidima, lako reagira s vrućom koncentriranom dušičnom kiselinom dajući bakarni (II) nitrat, sumpor i dušični monoksid. Topljiv je u amonijaku i otopini kalijeva cijanida. Kad je suh, postojan je na uzduhu, ali vlažan se polako oksidira na CuSO_4 . Na crvenom žaru, u odsutnosti uzduha, raspada se na Cu_2S i S. Kad se sumporovodnik uvodi u otopinu bakarne (II) soli, nastaje koloidna suspenzija bakarnog (II) sulfida koja se koagulira dodatkom solne kiseline; dobivena se pasta upotrebljava u tisku tekstila za razvijanje anilinskog crnila. Bakarni (II) sulfid može se dobiti kao modrikasta masa grijanjem bakra ili bakarnog (I) sulfida sa sumporom na temperaturi ispod 114°C . Upotrebljava se u maloj mjeri kao poluvodič, u proizvodnji podvodnih boja za brodove i za premake protiv plijesni. — *Bakarno-željezni sulfid*, CuFeS_2 , nalazi se u prirodi kao mineral halkopirit i tvori najvažniju bakarnu rudu. Kristalizira tetragonski, obično dolazi u gromadama mjedene žute do zlatne boje, često šareno nahukano, d 4,2.

Jedini tehnički važni normalni sulfat bakra, a ujedno po proizvedenom količinama najvažnija sol bakra, jest *bakarni (II) sulfat*. Bezvodan je zelenkastobijel ili sivkastobijel kristalni ili pseudomorfni prah sastavljen od sitnih rompskih prizama ili iglica, t. t. 200°C , d 3,6; iznad 600°C raspada se najprije na bazni sulfat i konačno na CuO , SO_2 i O_2 . Poznata su tri njegova stabilna hidrata, sa 1, 3 i 5 molekula vode. Najobičniji je pentahidrat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, kao mineral: halkantit, hidrocijanit, kao tehnički produkt: *modra galica*, *plavi kamen*. Kristalizira iz otopine bakarnog (II) sulfata na temperaturama ispod 80°C u triklinskim, poput ultramarina lazurno modrim kristalima, d 2,28. Između 100 i 140°C kristalizira iz otopine trihidrat, d 2,66, a iznad 140°C monohidrat, d 3,25. Pri grijanju pentahidrata on prelazi u trihidrat na $95,9^\circ\text{C}$, ovaj u monohidrat na $116,6^\circ\text{C}$, a monohidrat u bezvodnu sol na 250°C . Bezvodna sol se može dobiti i kristalizacijom iz otopine pentahidrata u sumpornoj kiselini na tački ključanja, hlađenjem zasićene vodene otopine pentahidrata čvrstim ugljičnim dioksidom ili grijanjem bakra s koncentriranom sumpornom kiselinom u zatvorenoj posudi. Budući da s najmanjom količinom vode pomodri, služi kao analitički reagens na vodu.

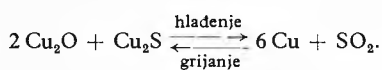
Modra galica gotovo je netopljiva u apsolutnom alkoholu, slabo topljiva u metanolu i koncentriranoj sumpornoj kiselini, netopljiva u octenoj kiselini. Na suhom uzduhu gubi 2 molekule vode pa na površini pobjeli. Sa sulfatima alkalija, $\text{Fe}(\text{II})$, Mn, Zn, Ni, Cd, Mg i dr. daje dvosoli. Baznih bakarnih sulfata opisan je velik broj s različitim omjerima $\text{CuO} : \text{SO}_3$; mnogi od njih su vjerojatno smjese. $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ nalazi se u prirodi kao mineral brohantit, sol istog sastava proizvodi se za zaprašivanje sjemenja i kultura. Bazni sulfati nastaju i pri pripremi »bordoške juhe« iz modre galice i vapna (v. dalje).

PROIZVODNJA I PRIMJENA MODRE GALICE

Prema Herodotu modra je galica bila poznata već Egipćanima, Plinije opisuje njenu proizvodnju u Španiji, u Srednjem vijeku se proizvodila iz sulfidnih bakrenih ruda. God. 1880 je slučajno otkriveno funkcionalno djelovanje bordoške juhe i to je dalo jak poticaj industrijskoj proizvodnji bakarnog sulfata.

Modra galica dobiva se redovito djelovanjem sumporne kiseline (tehničke $52\text{--}66^\circ\text{Bé}$ i otpadne od drugih tehnoloških procesa) na bakar (sirovi, cementni, otpadni itd.). U svijetu se pretežna količina dobiva po procesima »Oker« i »Tennessee« od sirovog i drugog nelegiranog bakra, koji se prethodno granulira da bi mu se povećala površina radi bržeg otapanja u kiselini. Granuliranje se provodi tako da se bakar tali u rotacionoj ili plamenoj peći i po završetku taljenja (na $1100\text{--}1150^\circ\text{C}$) doda sumpor u grudama. Pri taljenju se jedan dio bakra oksidira na Cu_2O a dodatkom sum-

pora nastaje Cu_2S . U takvu stanju talina se ispušta u bazen s vodom preko bagremove motke, na kojoj se raspršuje. Pri ohlađivanju talina vodom Cu_2O i Cu_2S odmah reagiraju uz razvijanje sumpornog dioksida:



Usljed toga se stvaraju granule oblika šupljih kuglica, promjera pretežno 5...20 mm, kojima se pune olovni tornjevi. Pri postupku »Oker«, granule se odozgo Segnerovim kolom u tornju škrope vrućim kiselim lugom (120...200 g/l H_2SO_4 na 75...90°C) i istovremeno oksidiraju vrućim uzduhom koji se u toranj duše parnim injektorom. Pri postupku »Tennessee«, granule se u tornju potope vrućom razrijeđenom kiselinom i nakon kratkog vremena se nastali lug iz tornja dolje izvuče i gore opet ubacuje. To se ponavlja u kratkim

prenesu na skladište. Matični lug se pojača kiselinom i ponovo upotrebljava za otapanje bakra. Bakarni mulj se prerađuje na vrijedne i plemenite metale koji su u njemu redovito sadržani. Osim velikih kristala, koji se dobivaju prirodnim hlađenjem kako je opisano, mogu se proizvesti i sitni kristali u zipkama za kristalizaciju i sasvim fini »sniježni kristali« u kristalizatorima s miješalom i umjetnim hlađenjem (v. *Kristalizacija*).

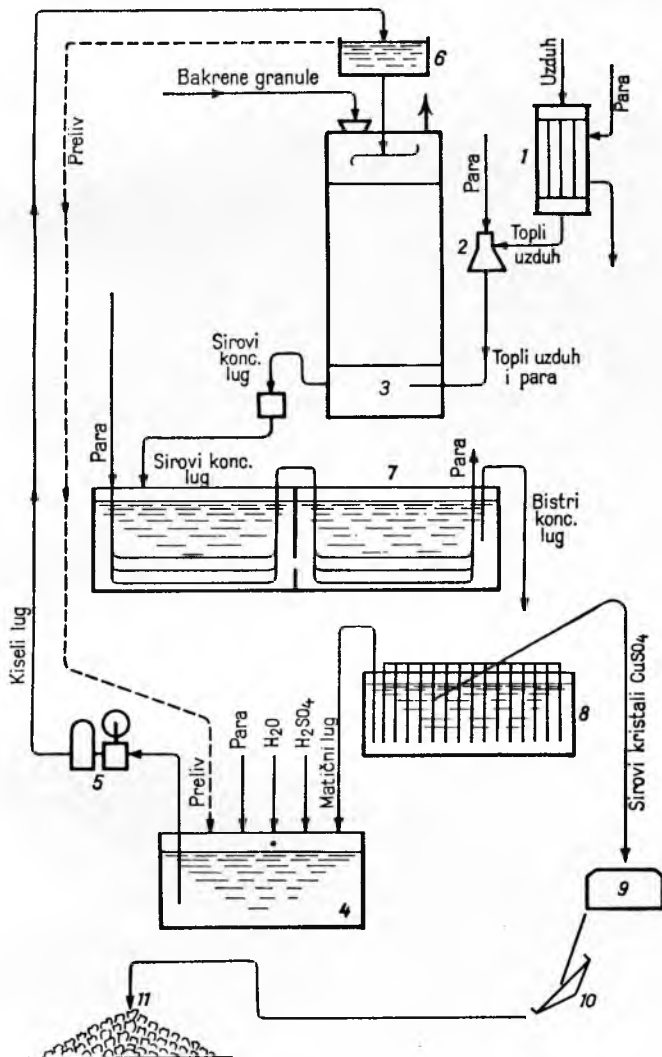
U USA se 20...30% proizvedene modre galice dobiva kristalizacijom iz elektrolita od rafinacije bakra. U znatno manjoj mjeri se modra galica dobiva iz »plave vode« koja u rudnicima bakra nastaje djelovanjem vode i uzduha na sulfidne rude; otapanjem nekih ruda u sumpornoj kiselini; iz drugih bakarnih spojeva. Nešto veću važnost ima postupak Bigourdan-Bebin za dobivanje modre galice djelovanjem sumporne kiseline na bakarni oksiklorid. U matičnom lugu zaostali CuCl_2 vraća se u proces dobivanja oksiklorida. Prednost je tog postupka što se za dobivanje oksiklorida i modre galice može upotrijebiti i nekvalitetan bakar i što je potrošak pare neznatan.

U daleko najvećim količinama bakarni se sulfat upotrebljava u poljoprivredi i vinogradarstvu kao fungicid, prvenstveno protiv peronospre na vinovoj lozi, ali i protiv biljnih štetočina na krumpiru, voćkama, rajčici i dr. Upotrebljava se većinom kao *bordoška juha*, suspenzija baznog sulfata dobivena miješanjem otopine modre galice s vapnom, kojom se kulture prskaju, ili kao suha smjesa monohidrata i vapna, kojom se zaprašuju. Nakon otkrića da su tragovi bakra neophodni za život biljaka i životinja, bakarni se sulfat upotrebljava također kao dodatak gnojivima i stočnoj hrani. U manjoj mjeri upotrebljava se u poljoprivredi za uništavanje korova. U industriji nafte služi za rafiniranje destilata, u rudarstvu kao aktivator pri flotaciji ruda kobalta, olova i cinka, za proizvodnju bakarnog rejona, za uništavanje alga u rezervoarima, vodovodima, bazenima za plivanje, kanalima, ribnjacima, jezerima i vodnim tokovima; za proizvodnju drugih bakarnih soli; u proizvodnji diazo-boja, kao močilo u bojadisarstvu tekstila, za konzerviranje drveta, kao elektrolit u galvanskim člancima i kupkama za pobakrivanje, u medicini protiv gljivičnih infekcija.

U Jugoslaviji je 1961 proizvedeno 14 371 t modre galice.

Drugi anorganski spojevi bakra. *Bakarni fosfidi* su poznati sa sastavom Cu_3P_2 , Cu_2P i Cu_3P (24,5, 19,6 i 14% P). Taljenjem monokalcijeva fosfata s ugljenom, granuliranim bakrom i kvarcom dobivaju se legure sa 5, 10 i 15% P, koje se upotrebljavaju za dezoksidiranje bronz. Bakarni arseniti i arsenati (v. *Arsen*) upotrebljavaju se kao insekticidi i za suzbijanje komaraca *Anopheles* zaprašivanjem iz aviona. — Bakarni borati postoje s raznim omjerima $\text{CuO} : \text{B}_2\text{O}_3$. Taljenjem bakarnog (II) oksida s bornom kiselinom dobiva se *bakarni (II) borat* $\text{CuO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, koji se upotrebljava za bojadisanje porculana, kao slikarska boja i kao katalizator za dehidrogeniranje. Normalni *bakarni (II) kromat*, CuCrO_4 , dobiva se iz bakarnog (II) sulfata i kalijeva kromata kao žutosmeđi talog. Iz njega se žarenjem i obradom sa soľnom kiselinom dobiva »kromno crnilo«, koje služi kao pigment u tisku tekstila. *Bazni bakarni (II) kromat*, $\text{CuCrO}_4 \cdot \text{CuO}$, dobiva se kao crvenosmeđ talog kad se čvrsti bakarni (II) klorid i otopina sode dodaju kipućoj otopini kalijeva dikromata. Služi kao pigment, a njegova otopina u amonijaku služi s dekoltima žutog drveta i modrog drveta (kampešovine) za proizvodnju maslinastozelenih tonova na vuni i pamuku. *Bakarni (I) sulfid*, $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, bijeli kristali *d* 3,84, dobiveni uvođenjem sumpornog dioksida u otopinu bakarnog acētata u prisutnosti octene kiseline, i *bakarni (I, II) sulfiti*, Chevrelouva sol, $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, crveni oktaedarski kristali dobiveni uvođenjem SO_2 u 10% tnu otopinu bakarnog sulfata, preporučeni su za fungicidne premaze. *Bakarni (I) rodanid*, kupro-rodanid, CuCNS , bijel kristalan prah *d* 2,85, teško topljiv u vodi, lako u eteru, amonijaku i otopinama alkalijskih rodanida, dobiva se iz alkalijskih rodanida i bakarnog sulfata u prisutnosti sumpornog dioksida ili sulfita i natrijeva hidroksida; upotrebljava se u galvanotehnici.

Organske soli bakra. *Bakarni (II) formijat*, $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$, bezvodan tvori bijele kristale *d* 1,83, t. t. 253°C (uz raspad), hidrati sa 1, 2 i 4 molekule vode su modri; osrednje je topljiv u vodi, manje u etanolu, u kipućoj vodi se raspada. Dobiva se neutralizacijom mravlje kiseline bakarnim (II) oksidom ili hidroksidom, također oksidacijom metalnog bakra u prisutnosti mravlje kiseline.



Schema proizvodnje modre galice po postupku »Oker«

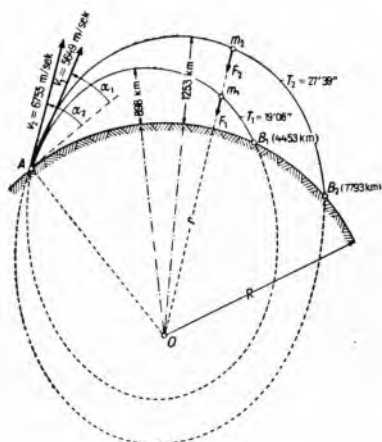
1 grijač uzduha, 2 injektor, 3 toranj, 4 pojačanje i grijanje luga, 5 pumpa, 6 rezervoar luga, 7 taložnik, 8 kristalizator, 9 centrifuga, 10 sito, 11 skladište produkta

razmacima vremena dok kiselina nije glavnim dijelom neutralizirana. U periodima kad je toranj prazan nastaje oksidacija (koja se može pospješiti uduhavanjem uzduha) a u periodima potapanja oksid se otapa u kiselini. Na jedan od tih načina dobiveni lug vodi se u olovni taložnik gdje se odvaja »bakarni mulj« (razni netopljivi bakarni spojevi i primjese koje potječu iz bakra, kao srebro, zlato, arsen i dr.) a onda se teglicom prebacuje u olovne kade (kristalizatore) u koje su odozgo obješene olovne šipke. Nakon 8...10 dana, kad se lug ohladio, on se izvuče iz kristalizatora i kristali modre galice koji su se izlučili na šipkama i na zidovima kristalizatora skidaju se, peru vodom, suše u centrifugi, klasiraju po veličini i

Služi za čišćenje plinova od ugljičnog monoksida, također kao sredstvo za zaštitu drveta. *Bakarni (II) acetat*, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, tamnozeleno monoklinske prizme topljive u vodi, manje u etanolu, dobiva se iz bakarnog (II) oksida ili baznog karbonata i ledene octene kiseline, ili otapanjem bakrenih strugotina u octenoj kiselini u prisutnosti uzduha, bezvodna sol iz bakarnog (II) nitrata i anhidrida octene kiseline. Upotrebljava se u medicini kao adstringens i protiv malokrvnosti, u galvanotehnici za pobakivanje, u proizvodnji anhidrida octene kiseline iz acetaldehida kao katalizator, u bojadarstvu tekstila, za proizvodnju švajnfurtskog zelenila (v. *Arsen*). Mješavina različitih *baznih bakarnih (II) acetata*, kao modrozeleni kristali dobiveni vlaženjem bakra octenom kiselinom na uzduhu, upotrebljavala se nekad kao slikarska boja i u zaštiti bilja. *Bakarni (II) stearat*, $\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$, modri amorfni prah netopljiv u vodi, topljiv u eteru, benzenu i terpentinskom ulju, nastaje iz bakarnog sulfata i natrijeva stearata, služi za impregnaciju drveta i tekstila protiv plijesni i za bronžiranje sadrenih figura. *Bakarni naftenati* dolaze u trgovinu kao modra otopina sa 8% Cu, poglavito za konzerviranje drva (uštrcavanjem pod koru živog drveta). *Bakarni rezinati*, dobiveni zagrijavanjem modre galice sa smolnim uljima kao zeleni prah topljiv u etanolu i uljima, netopljiv u vodi, upotrebljava se kao dodatak bojama, naročito bojama za brodove. *Bakarni 3-fenilsalicilat*, smeđi kristalni spoj u vodi netopljiv, do 5% topljiv u ksilenu, toluenu i trikloretilenu, neotrovan za ljude i više životinje, služi za impregnaciju drveta i drvenih izradovina.

LIT.: Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., System-Nr. 60: Kupfer, Weinheim/Bergstr. 1955. V. i *Bakar*. F. Ši.

BALISTIČKI PROJEKTILI (balističke rakete), u širem smislu, rakete velikih dimenzija namijenjene za postizavanje velikih visina i velikih dometa. Gibaju se po zakonima raketne balistike (v. *Balistika*): njihova balistička krivulja, tj. putanja njihova težišta za vrijeme slobodnog leta (bez pogona), približno je dio luka elipse kojoj se jedno žarište nalazi u središtu Zemlje (sl. 1).



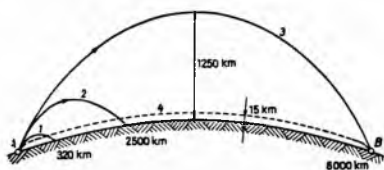
Sl. 1. Balističke karakteristike putanja interkontinentalnih balističkih projektila

nih. podzemnih ili plovnih objekata, a u najnovije vrijeme i iz uronjenih podmornica.

Prvi b. p. razvijeni su za vrijeme Drugoga svjetskog rata i upotrebljeni za ratne svrhe. Glavni predstavnik tog novog oružja bila je njemačka raketna bomba A-4, poznata pod oznakom V-2, koja je u »bojnoj glavi« nosila 1000 kg klasičnog eksploziva (amatola) i postizavala najveći domet od 320 km. U poslijeratnom periodu takve rakete, koje su Saveznicima pale u ruke kao ratni plijen, najprije su upotrebljavane za istraživanja visokih slojeva atmosfere, pri čemu su umjesto eksploziva u vrhu rakete bili ugrađeni naučni instrumenti za automatsko mjerenje i registriranje podataka o strukturi i fizičkim svojstvima ionosfere. Uskoro zatim izgrađene su u SSSR i u USA specijalne rakete za te svrhe (v. *Rakete*, geofizičke). Kasnije su u tim zemljama razvijene balističke rakete s dometom od nekoliko stotina kilometara, opremljene manjim nuklearnim glavama, a namijenjene za tzv. taktičke svrhe. U daljnjoj fazi izgrađene su mnogo snažnije rakete, namijenjene za strateške svrhe, tj. za lansiranje »korisnog tereta« u vidu megatonske bombe na bazi termonuklearnih eksploziva (hidrogenske bombe), na udaljenosti do ~ 2500 km. U novije vrijeme SSSR i USA imaju u svom naoružanju i tzv. interkontinentalne balističke rakete s dometom od preko 8000 km (sovjetske rakete nepoznatog tipa i američke rakete »Atlas« i »Titan«, koje nose »korisne terete« mnogo veće razorne snage).

Na sl. 2 prikazane su putanje glavnih vrsta vojnih balističkih projektila. Krivulja 1 prikazuje oblik putanje i domet njemačke

dalekometne rakete A-4. Početna brzina v_0 iznosila je 1700 m/s. Slične balističke karakteristike imaju suvremeni tipovi jednostepenih balističkih raketa s dometom do ~800 km (npr. američke rakete »Redstone« i »Pershing«). Krivulja 2 predstavlja putanju balističkog projektila srednjeg dometa (npr. američke rakete »Thor« i »Polaris«), a krivulja 3 prikazuje putanju interkontinentalne balističke rakete s dometom od 8000 km. Iscrtkana linija je putanja

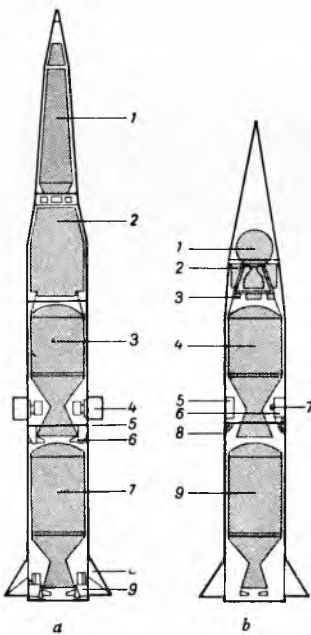


Sl. 2. Putanje glavnih vrsta balističkih projektila

tzv. interkontinentalnih aerodinamičkih projektila; to su u stvari laki mlazni bombarderi bez pilota, s tankim i jako zabačenim krilima, koji leteći na visini od prosječno ~15 km nadzvučnom brzinom nose svoj »korisni teret« do cilja B (npr. američki »Snark«). Zapravo su to znatno usavršene »leteće bombe« tipa V-1, kao što su gotovo svi suvremeni jednostepeni balistički projektili znatno usavršene dalekometne raketne bombe A-4. Dok trajanje leta interkontinentalnog balističkog projektila iz A u B iznosi oko 30 minuta, let aerodinamičkog projektila po putanji 4 traje oko 150 minuta.

Iskustva stečena u izgradnji vojnih balističkih raketa primijenjena su za vrijeme Međunarodne geofizičke godine 1957/58 za lansiranje prvih umjetnih Zemljinih satelita. Tako su izgrađene prve satelitske rakete, u kojima su uglavnom primijenjeni pogonski sistemi vojnih balističkih projektila i koje kao »korisni teret« u glavi posljednjeg stepena rakete nose »satelite« različitog oblika, u stvari minijaturene automatske naučne laboratorije (v. *Sateliti*, umjetni).

Sl. 3 shematski prikazuje dvije varijante američke rakete »Pershing«. Lijevo je vojna balistička raketa (dvostepena), a desno satelitska raketa. Vojna balistička raketa »Pershing« (sl. 4) spada u najnovije tipove modernih raketnih projektila za taktičke svrhe.



Ima domet do ~800 km, a njezina duljina (10,3 m) približno je dvaput manja od duljine slične rakete starijeg tipa (Redstone). Može se transportirati na specijalnom podvosku (sl. 4), teretnim avionom ili helikopterom. Satelitska raketa koja je razvijena iz vojne balističke rakete »Pershing« ima umjesto »bojne glave« treći

Sl. 3. Američka balistička raketa »Pershing«. a »Pershing« kao dvostepena balistička raketa; 1 nuklearna bojna glava, 2 uređaj za vođenje i upravljanje, 3 raketni motor drugog stepena, 4 aerodinamička kormila, 5 razdvojni žlijeb između prvog i drugog stepena, 6 mlazna kormila, 7 raketni motor prvog stepena, 8 aerodinamička kormila, 9 mlazna kormila; b »Pershing« kao satelitska raketa; 1 raketni motor trećeg stepena, 2 korisni teret (satelit), 3 uređaji za vođenje i upravljanje, 4 raketni motor drugog stepena, 5 instrumenti, 6 rezervoar za tekući dušik, 7 rezervoar za peroksid, 8 mlaznica za korigiranje pravca, 9 raketni motor prvog stepena

raketni stepen, koji može »korisni teret« (satelit) mase ~ 27,5 kg izbaciti u kružnu putanju na visini od ~335 km ili na eliptičnu putanju s apogejom od ~1100 km. Takva raketa može se upotrijebiti i kao geofizička raketa, u kom slučaju treći stepen rakete nije potreban. Slični projektili postoje i u SSSR, ali o njima nema pouzdanih podataka, osim fotografija snimljenih na vojnoj paradi 1957, kada su prvi put nastupali razni tipovi sovjetskih raketnih projektila za male i srednje domete (sl. 5 i 6).

Pri gibanju balističkih projektila razlikuju se tri faze: pogonska faza, slobodan let i faza ponovnog ulaska u Zemljinu atmosferu. Gibanje balističkog projektila za vrijeme pogonske faze ekviva-