

Pri letu umjetnog Zemljinog satelita po eliptičnoj putanji trajanje jednog obilaska oko Zemlje određeno je relacijom (koja se zasniva na trećem Keplerovom zakonu)

$$T = \frac{2\pi a^{3/2}}{r_0 \sqrt{g_0}}$$

u kojoj je a velika poluos elipse.

Tablica 1

Visina iznad Zemlje u km	200	300	400	500	1000	3000	5000
v_I u m/sek	7791	7732	7675	7619	7356	6525	5924

Tablica 2

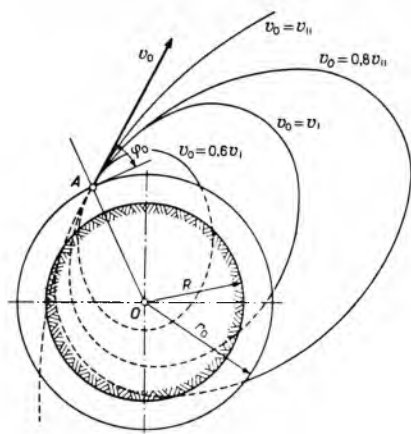
Nebesko tijelo	Polumjer km	Ubrzanje na površini m/sek ²	v_I m/sek	v_{II} m/sek
Zemlja	6 370	9,81	7 900	11 180
Mjesec	1 740	1,61	1 678	2 370
Mars	3 385	3,62	3 554	5 030
Sunce	695 300	273,0	436 400	618 200

Opseg eliptične putanje dobiva se iz izraza

$$O \approx 2\pi a \left(1 - \frac{\epsilon^2}{4}\right).$$

Brzina satelita na eliptičnoj putanji stalno oscilira između najveće vrijednosti v_P u najbližoj tački (perigeju) i najmanje v_A u najudaljenijoj tački (apogeju). Npr. u slučaju »Sputnika I« (lansiranog 4. X 1957) elementi njegove eliptične putanje imali su vrijednosti: $\epsilon = 0,048$, $r_P = 6598$ km, $r_A = 7267$ km, $r_m = a = 6932$ km, $v_P = 7,970$ km/sek, $v_A = 7,210$ km/sek i $T = 95$ min 48,5 sek.

Ukupno trajanje kruženja umjetnih satelita je ograničeno, jer iako je otpor uzduha na njihovim putanjama veoma malen, njihova se brzina ipak postepeno smanjuje. Odlučujući utjecaj pri tom ima otpor uzduha na visini perigeja. Uslijed toga se vrijednosti ϵ , p , a , b , r_A smanjuju, veličina v_A raste, dok se r_P praktički ne mijenja. Srednja brzina satelita na njegovoj putanji raste, a trajanje jednog obilaska se smanjuje. U slučaju »Sputnika I« smanjenje trajanja obilaska iznosilo je $\Delta T = 2,28$ sek dnevno, a ukupno trajanje kruženja oko 90 dana.



Sl. 23

Drugi specijalni slučaj je gibanje rakete prema Mjesecu sa zadatkom da raketa padne na određeno mjesto na površini Mjeseca. Neka su ξ , η , ζ koordinate tačke na Mjesecu koju treba pogoditi. Gibanje težišta Mjeseca po putanji oko Zemlje i njegova vlastita rotacija (period te rotacije jednak je trajanju Mjesečevog obilaska oko Zemlje) poznati su, i prema tome koordinate ξ , η , ζ , mogu se izračunati kao funkcije vremena u nekom vremenskom intervalu:

$$\xi = \xi(t), \quad \eta = \eta(t), \quad \zeta = \zeta(t).$$

Pretpostavlja se da su te funkcije poznate i da je zadana tačka u kojoj raketa prelazi na svoju kozmičku putanju, kao i početna brzina v_0 (na kraju pogonskog perioda leta). Prema tome, treba od početnih uvjeta (27) po volji izabrati dvije komponentne brzine, na pr. v_{0x} i v_{0y} ($v_0^2 = v_{0x}^2 + v_{0y}^2$). Vrijeme t_1 udara rakete u cilj nije unaprijed određeno.

Numeričkim integriranjem jednadžbi gibanja (26), pri čemu se ne uzima u obzir reaktivna sila (potisak), dobivaju se funkcije $x = x(t; v_{0x}, v_{0y})$; $y = y(t; v_{0x}, v_{0y})$; $z = z(t; v_{0x}, v_{0y})$ u kojima konstante v_{0x} i v_{0y} imaju proizvoljne vrijednosti.

Zapravo se pri numeričkom integriranju dobiva familija funkcija vremena, i to za svaki par numeričkih vrijednosti v_{0x} , v_{0y} funkcija $x(t)$; $y(t)$; $z(t)$. Pogodak u cilj u trenutku t_1 znači da su zadovoljene tri jednadžbe

$$x(t_1; v_{0x}, v_{0y}) = \xi(t_1),$$

$$y(t_1; v_{0x}, v_{0y}) = \eta(t_1),$$

$$z(t_1; v_{0x}, v_{0y}) = \zeta(t_1),$$

iz kojih se mogu naći vrijednosti v_{0x} , v_{0y} , t_1 . Na taj je način određeno svih šest veličina početnih uvjeta (27), pa se sada numeričkim integriranjem jednadžbi (26) za interval $t < t_0$ može izračunati putanja rakete koja treba da brzinom v_0 stigne u položaj r_0 (izvan Zemljine atmosfere).

Prvo uspješno lansiranje rakete na Mjesec ostvareno je 12. IX 1959 u SSSR (»Lunik II«), a 4. X 1959 lansirana je prva međuplanetarna automatska stanica (»Lunik III«), koja je izvršila let oko Mjeseca i snimila drugu stranu Mjeseca. Dalji velik napredak na području kozmičke balistike bila su prva uspješna lansiranja kozmičkih sondi u međuplanetarni prostor u blizinu Venere i Marsa, koja su ostvarena u SSSR i USA 1961—63. Time se otvaraju dalje velike perspektive u proučavanju planeta Sunčeva sistema i dalekih dubina svemira.

LIT.: C. Cranz, Lehrbuch der Ballistik, Berlin 1925. — L. Hänert, Geschütz und Schuß, Berlin 1935. — J. M. Шампо, Внешняя баллистика, Москва 1946. — J. Marinković, Unutrašnja balistika, Beograd 1950. — J. Trivunac, Predavanja iz spoljne balistike, Beograd 1951. — J. Marinković, Balistika, u Vojnoj enciklopediji, sv. 1, Beograd 1958. — R. E. Kuttierer, Ballistik, Braunschweig 1959. — J. P. Hagen, Ballistics, exterior, i W. Ley, Ballistics, interior, u Mc Graw-Hill Encyclopedia of Science and Technology, New York 1960.

D. Ba.

BARIJ (barijum, Ba, at. br. 56, at. tež. 137,34), metalni element koji spada među rasprostranjenije u Zemljinoj kori (sa 0,04% zauzima po rasprostranjenosti šesnaesto mjesto među elementima a među metalima deseto). Tehnički važni su gotovo samo njegovi spojevi.

U početku XVII st. cipelar-alkemičar Casciarola našao je kraj Bolonje kamen težac (barit) i s njime vršio pokuse; otkrio je da taj kamen grijan s organskim tvarima dobiva sposobnost da svijetli u mraku (bolonjski ili bononski svijetleći kamen). A. G. Marggraf je 1750 iz barita dobio sumpornu kiselinu, ali je tek Gahn 1779 utvrdio da je njegova baza različita od vapna i identična s onom koju je Scheele pronašao i nazvao terra ponderosa. Withering je 1782 otkrio u prirodi barijev karbonat u obliku minerala koji je kasnije po njemu prozvan witherit (viterit). Davy je 1808 elektrolizom malo ovlaženog hidroksida na živinju katodi dobio barijev amalgam; prilično čisti metalni barij iz amalgama dobio je tek A. A. Guntz (1901).

Prirodni barij je smjesa 7 izotopa (u zagradama udio u atomskim procentima): ^{130}Ba (0,102), ^{132}Ba (0,098), ^{134}Ba (2,42), ^{136}Ba (6,59), ^{138}Ba (7,81), ^{137}Ba (11,32) i ^{138}Ba (71,66). U periodnom sistemu elemenata barij se nalazi u grupi IIa (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) te je u svojim spojevima (s malobrojnim izuzecima) divalentan.

Elektronska konfiguracija spoljnih ljusaka barijeva atoma je ova: $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$. Ioni su mu bezbojni, pa su mu bezbojni i spojevi ukoliko u njihov sastav ne ulaze i obojeni ioni. Za barijeve spojeve karakteristične su crte dužine vala 5242 i 5137 Å u zelenom dijelu plamenog spektra, a u lučnom spektru crte dužine vala 4934 i 4689 Å. Barijeve soli bojadišu Bunsenov plamen žutozeleno, što je za njih karakteristično u odsutnosti bora i fosfora.

Barit (težac), barijev sulfat, danas je jedini tehnički važni mineral barija; iz njega se u tehnici dobivaju praktično svi drugi barijevi spojevi, a služi kao važna nemetalna ruda i za druge svrhe. Udio viterita, prirodnog barijeva karbonata, u proizvodnji barijevih ruda postao je u svjetskom mjerilu beznačajan.

Barit se pojavljuje u pločastim rompskim kristalima i bijelim ili žućkastim sitnozrnatim, vlaknastim, gustim ili zemljastim agregatima; manje čist može biti i crvenkaste, plavičaste, sive ili tamnosive boje. Tvrdća po Mohsu mu je 3,0...3,5, d 4,3...4,6.

Često prati sulfidne rude a tvori i sam za sebe rudna ležišta. Najveće nalazište na svijetu je Meggen u SR Njemačkoj. U našoj zemlji su naročito bogata ležišta Ričica i Lokva u Hrvatskoj, Velika Kladuša u Bosni i Škofljica-Litija u Sloveniji. Na tržište dolazi kao *sirovi barij*, iz koga su grube nečistoće uklonjene prebiranjem a glina pranjem; *grubo mljeven* i eventualno magnetskom separacijom očišćen od većeg dijela željeza; *fino mljeven* i ev. bijeljen i očišćen izluživanjem sumpornom kiselinom, uz dodatak natrijeva klorida i drugih reagenata.

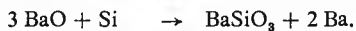
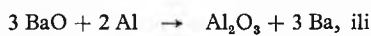
U najvećoj količini (u USA skoro 75%) barij se upotrebljava fino mljeven zbog svoje velike gustoće kao sastojina isplake pri rudarskom bušenju. Za proizvodnju drugih soli barija upotrebljava se redovito u sirovu stanju. Druge upotrebe jesu: kao punilo za gumu, linoleum, plastične mase, boje i sl. (fino mljeven); u proizvodnji stakla (grubo mljeven); kao taljivo u proizvodnji mesinga, kao dodatak cementu za gradnju biološkog štita nuklearnih elektrana i druge primjene koje troše male količine.

Proizvodnja barita bila je 1950: u USA ~ 700 kt, u SR Njemačkoj 311 kt, Velikoj Britaniji 100 kt, Italiji 48 kt, Grčkoj 21 kt, Austriji ~ 10 kt, Jugoslaviji ~ 100 kt.

Metalni barij. B. je bijel metal, metalni sjaj mu se sa svježje površine brzo gubi uslijed stvaranja oksidne prevlake. T. t. 710°C, t. k. 1640°C, d 3,65. Ima kristalnu strukturu prostorno centrirane kocke s odstojanjem u mreži 5,01 Å i sa 68,02% ispunjene zapremine; atomni volum 36,2 cm³/g-atom. Tvrdi je od olova a mekši od cinka, rasteljiv je i kovan. Specifična toplina mu je 0,068 kcal/g °K, elektrokemijski ekvivalent 2,563 g/Ah, normalni elektrokemijski potencijal -2,90 V (stoji dakle u elektrokemijskom redu odmah iza rubidija, cezija i radija, a ispred stroncija, kalcija i natrija).

Metalni barij je vrlo reaktivan te s većinom nemetala kemijski reagira. Na suhom uzduhu brzo se pokriva slojem oksida koji metal donekle štiti od dalje oksidacije, ali na vlažnu uzduhu može se i sam zapaliti, pa se stoga čuva zaronjen u petroleju. Trenjem na uzduhu se zapali dajući oksid i nitrid, na višoj temperaturi sagorijeva u kisiku dajući peroksid BaO₂. S ugljikom tvori karbid (acetilid) BaC₂, s borom borid BaB₂, koji je električki vodljiv. Iznad 120°C počinje apsorbirati vodik a na 150°C reagira s njime žestoko dajući barijev hidrid BaH₂. Sa sumporom i sa sumporovodikom daje u crvenom žaru sulfid BaS; zagrijan sa halogenima sagorijeva s blještavim svjetlom. S razblaženim kiselinama razvija vodik. U tekućem amonijaku se otapa tvoreći crnoplavu otopinu adicijskog heksaminskog spoja Ba(NH₃)₆. Barijevi su spojevi otrovni, osim čistog barijeva sulfata, koji zbog svoje netopljivosti ne može djelovati na organizam.

Dobivanje barija elektrolizom rastaljenog klorida, analogno dobivanju kalcija, nailazi na teškoće jer se metal izlučuje u vrlo finom razdjeljenju i otapa u rastaljenom kloridu. Najekonomičnije se dobiva redukcijom barijeva oksida aluminijem ili silicijem (ferosilicijem) u evakuiranoj čeličnoj retorti na ~ 1050°C, prema reakcijama:



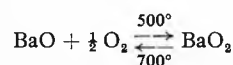
Barij koji destilira ima 96-98,5% Ba, ponovnom destilacijom u vakuumu može se dobiti čistoće 99,5%.

Potrošnja metalnog barija razmjerno je malena. Dodatak barija olovu povećava njegovu tvrdoću; legura olova, barija i kalcija služi kao ležišni metal. Takva se legura sa 98% Pb i 2% (Ba + Ca) može dobiti i izravno elektrolizom rastaljenog BaCl₂ + CaCl₂ s grafitnom anodom i katodom od rastaljenog olova. Legure barija s aluminijem i magnezijem služe kao »getteri«, tj. za uklanjanje posljednjih količina plina pri evakuiranju elektronskih cijevi. Ba se ponekad dodaje niklenoj leguri od koje se prave svjećice za paljenje u eksplozivnim motorima, jer joj povećava emisivnost.

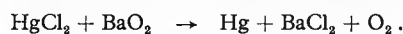
Spojevi barija s vodikom i kisikom. *Barijev hidrid*, BaH₂, sivi kristali d_4^{20} 4,21, tvrdoće po Mohsu 2-4, nastaje iz elementa, čist je na uzduhu vrlo stabilan, na 675°C se raspada. Jako sredstvo za reduciranje; s vodom razvija vodik, s dušikom daje barijev nitrid Ba₃N₂, pri čemu se također razvija vodik. Služi u maloj mjeri kao specijalni »getter« u elektronici.

Barijev oksid, BaO, bijel je prah t. t. 1923°C; kristalizira kubno (d 5,72) i heksagonalno (d 5,32). U čistom stanju dobiva se jakim žarenjem barijeva nitrata, tehnički se proizvodi žarenjem smjese barijeva karbonata i koks, uglja, čade ili katrana. Disocijacijski pritisak karbonata je nizak, te bi za njegovo rastvaranje bio potreban crveni žar (na kojemu barijev oksid sintetuje) kad se ne bi termički nastali CO₂ ugljikom reducirao na CO i time uklanjao. Na povišenoj temperaturi BaO reagira s kisikom dajući barijev peroksid, s vodom i CO₂ daje i na običnoj temperaturi uz egzotermne reakcije Ba(OH)₂, odn. BaCO₃. Sa stehiometrijskom količinom vode ili u atmosferi ugljičnog dioksida može se razvitom toplinom usijati do crvenog žara; prah barijeva oksida može tako u pogonu izazvati požare koji se teško gase. BaO se upotrebljava za proizvodnju barijeva hidroksida i peroksida, kao sredstvo za sušenje plinova, kao sastojak specijalnih stakala, za oksidne elektrode elektroničkih pojačala i ispravljača, kao katalizator pri cementaciji čelika.

Barijev peroksid, BaO₂, dobiva se zagrijavanjem barijeva oksida na ~ 500°C s kisikom pod običnim pritiskom ili s uzduhom pod pritiskom od 2 atm. To je bijeli prah koji se slabo topi u vodi; iz vodene otopine kristalizira kao oktohidrat. Zagrijan iznad 500°C u vakuumu ili iznad 700° pod običnim pritiskom raspada se na BaO i O₂. Na reverzibilnoj reakciji



osniva se Brinnov postupak, koji se nekad upotrebljavao za dobivanje čistog kisika iz uzduha. S razblaženim kiselinama barijev peroksid daje vodikov peroksid i barijevu sol upotrijebljene kiseline; na taj način se nekad proizvodio sav vodikov peroksid, a i danas se još male količine tako proizvode. Poput vodikova peroksida, i barijev peroksid može djelovati i oksidativno i redukativno; živin(II) klorid, npr., reducira se u živu prema jednadžbi:



Barijev peroksid se upotrebljava za bijeljenje slame, svile itd., za odbojadisanje olovnog stakla, za inicijalno paljenje u aluminotermiji i pirotehnici.

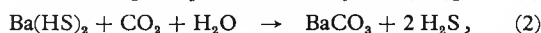
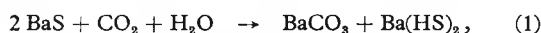
Barijev hidroksid, Ba(OH)₂, u bezvodnom stanju je bijel prah d 4,5 koji se na 325° C tali bez raspada na oksid i vodu. Nastaje reakcijom barijeva oksida i vode. U hladnoj se vodi slabo otapa (ali ipak bolje od kalcijeva hidroksida), a s porastom temperature topljivost mu brzo raste: u 100 g vode otapa se na 20°C 3,84 g, a na 80°C 90,9 g Ba(OH)₂. Iz vodene otopine kristalizira, već prema temperaturi, sa 16, 8, 3 ili 1 molekulom vode. Komercijalni produkt, oktohidrat Ba(OH)₂·8H₂O, kristalizira iz otopine nešto iznad 100°C u monoklinskim pseudotetragonalnim kristalima d 2,18, koji su na običnoj temperaturi postojani, a tale se na 78°C. Vodena otopina barijeva hidroksida služi pod imenom *baritna voda* kao osjetljiv reagent na ugljični dioksid, jer s njime tvori bijel talog barijeva karbonata. Inače služi u industriji šećera za bistrenje soka, u keramici za sprečavanje izbijanja topljivih soli na površinu produkata (jer topljive soli prevodi u netopljive), a u novije vrijeme se sve više upotrebljava za proizvodnju barijevih sapuna, koji su sastojina maziva otpornih prema vodi i upotrebljivih na visokoj temperaturi.

Barijevi spojevi s halogenima. *Barijev klorid*, BaCl₂·2H₂O, nekad se dobivao grijanjem barita s ugljem i kalcijevim kloridom, danas otapanjem barijeva karbonata ili sulfida u razrijeđenoj solnoj kiselini (d 1,16, 32% HCl). Tvori bezbojne plosnate monoklinske pločice, d 3,10, koje su na uzduhu postojane a pri grijanju na 100° otpuštaju svu vodu. Bezvodna sol je bijela higroskopna masa, d 3,86, t. t. 960°C, koja je u vodi lako, a u etanolu (za razliku od kalcijeva klorida) teško topljiva. BaCl₂ se upotrebljava u kemijskoj analizi za dokazivanje i određivanje sulfata, u tehnici za mekšanje kotlovene vode bogate kalcijevim sulfatom, za čišćenje elektrolita pri elektrolizi alkaljskih klorida, za proizvodnju drugih barijevih spojeva, za taloženje bojnih lakova, kao taljivo pri proizvodnji magnezijevih legura. (Za mnoge od tih tehničkih primjena upotrebljava se češće barijev karbonat.) Barijev klorid se upotrebljava i kao sastojina elektrolita pri elektrolitskoj rafinaciji aluminija.

Barijev fluorid, BaF_2 , bezbojni kubni kristali, d , 4,89, t. t. 1287°C , dobiva se otapanjem barijeva karbonata u fluorovodičnoj kiselini. Za razliku od ostalih halogenida barija, razmjerno je teško topljiv u vodi (na 18°C 1,6 g/l otopine), topljiv je u fluorovodičnoj, solnoj i dušičnoj kiselini, također u otopini amonijeva klorida. Služi kao sastojina bijelih emajla, kao bijeli pigment za gramofonske ploče, u kupeljima za grijanje pri termičkoj obradi metala, u četkicama električnih generatora za avione, kao taljivo pri zavaranju lakih metala. Upotrebljava se, kao i klorid, pri elektrolitskoj rafinaciji aluminija.

Barijev klorat, $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, tvori bezbojne monoklinske kristale, d 3,18, t. t. 414°C , topljive u vodi. Proizvodio se prije elektrolizom zasićene otopine barijeva klorida na 80°C , a danas miješanjem toplih otopina barijeva klorida i natrijeva klorata; pri hlađenju ispada barijev klorat kao najmanje topljiv. Na 120°C gubi vodu, a na 300°C otpušta kisik dajući barijev klorid uz nešto perklorata. Upotrebljava se u bojadarskom tisku, u pirotehnici i kao sredstvo za uništavanje korova.

Barijev karbonat, BaCO_3 , u prirodi dolazi kao mineral viterit (witherit), koji kristalizira rompski (izomorfno s aragonitom i stroncijanomtom), u kristalima pseudo-heksagonskog habitusa, ima tvrdoću po Mohsu 3,0...3,75, d 4,25. Najveća nalazišta su mu u Cumberlandu (Engleska), nalazi se još kod Příbrama u Čehoslovačkoj, Peggana i Leoganga u Austriji i dr. Nekad je bio važna sirovina za dobivanje drugih barijevih spojeva, danas gotovo nema značenja. Taloženjem proizvedeni BaCO_3 je, naprotiv, barijev spoj koji se proizvodi i primjenjuje u najvećim količinama, izuzmu li se pigmenti. Tvori fini bijeli prah prostorne težine 590...660 kg/m³. Proizvodi se uglavnom iz otopine barijeva sulfida uvodenjem CO_2 ili dodavanjem sode, prema jednadžbama:

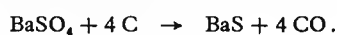


Izbor tehnologije i ekonomika zavise u velikoj mjeri o raspoloživim sirovinama, o mogućnosti da se iskoriste nusprodukti i o potrebnoj čistoci proizvoda. Proces prema (1) i (2) je najjeftiniji kad je raspoloživ CO_2 (od redukcije barita na sulfid); odvajanje topljivih nečistoća je najjednostavnije, ali produkt je najmanje čist i nusprodukt H_2S stvara često teškoće. Taj posljednji nedostatak izbjegava kombinirani postupak prema (1) i (3). Postupak prema (4) je najskuplji, jer zahtijeva zamršenije odvajanje topljivih nečistoća od topljivog Na_2S , ali daje najčisti produkt, a Na_2S je dragocjen nusprodukt gdje za nj postoji tržište. Taloženje iz otopine barijeva klorida sodom ili amonijevim karbonatom preskupo je za masovnu proizvodnju, ali može služiti za proizvodnju čiste kemikalije.

Barijev karbonat je u čistoj vodi slabo topljiv (ali nešto bolje nego stroncijev i kalcijev karbonat), u prisutnosti ugljičnog dioksida se otapa u vodi kao hidrogenkarbonat $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$. Raspada se na BaO i CO_2 tek iznad 1400°C , na kojoj temperaturi već i sintežuje.

Barijev karbonat se upotrebljava za proizvodnju drugih barijevih spojeva (oksida, peroksida itd.), u keramici kao topilo za glazure i da se spriječi »iscvjetavanje« topljivih sulfata iz opeke, crijeva i drugih proizvoda, kao otrov za štakore (jer je bez okusa), za uništavanje gusjenica, za uklanjanje sulfatnih iona (i eventualno prisutnih iona teških metala i magnezija) iz vode i vodenih otopina (npr. kao dodatak isplaci da se spriječi taloženje kalcijeva sulfata iz vode na bušecim krunama), kao katalizator pri kaljenju čelika u ulošku (djelovanje barija u tom slučaju još nije sasvim objašnjeno) i dr. U USA je 1945 proizvedeno 37 kt BaCO_3 , od toga je 23 kt upotrijebljeno za proizvodnju drugih barijevih spojeva.

Barijevi spojevi sa sumporom. **Barijev sulfid**, BaS , prvi je međuprodukt pri proizvodnji barijevih spojeva iz barita. Dobiva se grijanjem smjese barita i uglja u diskontinuiranim ili kontinuiranim okretnim pećima na $1150\text{--}1200^\circ\text{C}$ prema jednadžbi:



Reakcijska masa, koja sadržava (prema čistoći barita) 75...95% BaS , vrlo malim dijelom predstavlja komercijalni produkt. Najvećim dijelom se odmah protustrujno izlučuje vodom; dobivena otopina se zakuha uz dodatak 1% natrijeva lužine i većinom se odmah dalje prerađuje na druge soli barija ili na litopon. Iz vode kristalizira kao heksagonalni heksahidrat $\text{BaS} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Barijev sulfid, osim kao sirovina ili međuprodukt za proizvodnju drugih soli barija, barijevih pigmenta i litopona, služi kao sastojina depilatorija i svjetlećih masa. Ova posljednja upotreba osniva se na tome da barijev sulfid u prisutnosti tragova teških metala pokazuje pojavu fosforescencije.

Barijev sulfat, BaSO_4 , u prirodi tvori mineral barit (v. naprijed). Taloženi barijev sulfat dobiva se dodavanjem natrijeva sulfata otopini barijeva sulfida, ili sumporne kiseline otopini barijeva klorida (u slučaju kad treba da bude sasvim bez BaS , npr. za fotografski papir i rendgensku dijagnostiku). Znatne količine barijeva sulfata dobivaju se i pri proizvodnji litopona sa više nego 30% ZnO , a nešto i pri proizvodnji vodikova peroksida iz barijeva peroksida. Upotrebljava se kao bijeli pigment za umjetničke i štamparske boje; on ima, istina, nešto slabiju moć pokrivanja nego olovni sulfat, ali ne pocrni, kao ovaj, na uzduhu pod djelovanjem sumporovodika (*blanc fixe*, *permanentno bjelilo*). Kao tehnički pigment upotrebljava se redovito u smjesi sa cinkovim sulfidom (*litopon*) i s titanovim dioksidom (*titan-barijevo bjelilo*). Litopon se proizvodi taloženjem iz otopine barijeva sulfida otopinom cinkova sulfata: $\text{BaS} + \text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 + \text{ZnS}$; titan-barijevo bjelilo taloženjem titanova dioksida iz otopine u kojoj je razmuljen barijev sulfat. Stehiometrijska smjesa $\text{ZnS} + \text{BaSO}_4$ sadržava ~ 30% ZnS . Da bi se proizveo litopon sa više ZnS , taloži se otopina BaS smjesom $\text{ZnSO}_4 + \text{ZnCl}_2$; uz litopon nastaje onda otopina BaCl_2 , koja se redovito prerađuje na *blanc fixe*. Šareni pigmenti dobivaju se taloženjem organskih boja na barijevu sulfatu. Taloženi barijev sulfat upotrebljava se osim toga kao punilo papira za tapete i za umjetničku štampu, u proizvodnji fotografskog papira, kao kontrastno sredstvo pri rendgenografiji probavnog trakta (zbog velike molekularne težine i neotrovnosti), u proizvodnji akumulatorskih ploča. Ponekad se upotrebljava i kao punilo za linoleum, gumu, uljno platno i u kosmetici, mada za te primjene nema tehničkih prednosti pred drugim materijalima.

Druge barijeve soli. **Barijev nitrat**, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, dobiva se konverzijom iz barijeva klorida i natrijeva nitrata, također otapanjem barijeva karbonata u dušičnoj kiselini. Slabije je topljiv u vodi nego drugi zemnoalkalijski nitrati. Na sobnoj temperaturi kristalizira bezvodan u oktaedrima, t. t. 592°C (uz raspad), d 3,24; žarenjem prelazi u oksid: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{BaO} + \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$; ispod 12°C ispada dihidrat $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Barijev nitrat upotrebljava se u pirotehnici za zelene rakete (za vrijeme Drugoga svjetskog rata njegova je proizvodnja jako narasla), također za dobivanje čistog barijeva oksida. Naročito za proizvodnju barijeva peroksida povoljna je rahla konzistencija oksida dobivenog iz nitrata.

Barijev kromat, BaCrO_4 , žuti rompski kristali d 4,50, gotovo netopljivi u vodi, sastojina je kromnih žutih boja.

Barijev titanat, BaTiO_3 , spoj s kristalnom strukturom perovskita, ima (kao brojni drugi spojevi s tom strukturom) niz anomalnih dielektričnih svojstava. Ispod 120°C kristal barijeva titanata sadržava područja (*feroelektrična područja*) koja su spontano električki polarizirana, tj. imaju permanentni dipolni moment. Pravci polarizacije tih područja mogu se električnim poljem usmjeriti i onda pokazuju jak piezoelektrični efekt. Barijev titanat se stoga upotrebljava za mikrofone, gramofonske glave, zvučne transduktore i sl. Zbog svoje visoke dielektrične konstante, visokog volumnog otpora i niskog dielektričnog gubitka u širokom području frekvencije mnogo se upotrebljava i kao dielektrični materijal u kapacitorima. Dodacima, naročito stroncijeva i kalcijeva titanata, temperaturni koeficijent kapacitancije može se po želji mijenjati u širokom području pozitivnih i negativnih vrijednosti.

Barijev tetracijanoplantinat, $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, žuti ili zeleni kristali koji zeleno fluoresciraju kad na njih padnu rendgenske zrake. Upotrebljavao se za izradu fluorescentnih ekrana za rend-

genoskopiju i fluorografiju; danas ga zamjenjuju jeftinije fluorescentne mase na bazi cinkova i kadmijeva sulfida i sl.

Barijev acetat, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O}$, bezbojni trikliniski kristali, dobiva se otapanjem barijeva karbonata ili sulfida u octenoj kiselini, služi kao močilo u bojadisarstvu i bojadisarском tisku.

LIT.: C. A. Hampel, Rare metals handbook, New York 1956. — N. V. Sidgwick, The chemical elements and their compounds, New York 1950. — H. Remy, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Leipzig 1960.

K. Ca. i R. Py.

BATERIJA, električna, u običajnom smislu, uređaj za proizvodnju električne struje neposrednim pretvaranjem kemijske energije u električnu. U širem smislu pojam električne baterije obuhvaća također sunčane ili fotoelektrične baterije, termoelektrične baterije i nuklearne baterije, u kojima se proizvodi električna energija neposredno iz svjetlosne energije, toplinske energije, odn. energije čestica emitiranih iz atomske jezgre. U skladu s općim smislom riječi »baterija« u tehnici, kao skupa više jednakih dijelova, aparata ili elemenata povezanih radi pojačanja djelovanja, električna baterija sastavljena je po pravilu od bar dva *električna elementa*. Međutim, u običnom govoru naziva se baterijom i kompletni uređaj koji se sastoji samo od jednog elementa. U ovom članku bit će govora o električnim baterijama u gore navedenom užem smislu, koje su sastavljene od *galvanskih elemenata*. Za ostale v. *Solarna baterija, Nuklearna baterija i Termoelement*.

Talijanski liječnik Luigi Galvani opazio je 1789 da se oguljeni žablji krovovi, obješeni bakrenom žicom na željeznu ogradu, trzaju svaki put kad dodirnu ogradu. On je to smatrao dokazom za postojanje životinjskog elektriciteta. Talijanski fizičar Alessandro Volta pokazao je 1794 da se dobiva električna struja kad god su dva vodljiva spojena različita metala istovremeno u dodiru s vodljivom tekućinom. On je sagradio 1799 prvu napravu za dobivanje stalne električne struje, poznati *Voltin stup*. Taj se sastojao od većeg broja srebrnih i cinčanih pločica i komada ljepenke, sukna, kože ili drugog poroznog materijala ovlaženog kiselinom; pločice su bile naslagane jedna na drugu tako da je svaka srebrna pločica bila s jednom cinčanom pločicom vodljivo spojena, a od druge odvojena navlaženim materijalom (sl. 1). Kasnije je Volta srebro zamijenio bakrom, a mjesto stupa upotrijebio je i niz posuda s razrijeđenom sumpornom kiselinom u koju su bile uronjene po jedna cinčana i jedna bakrena ploča. U čast Galvaniju nazvan je na taj način dobiven elektricitet *galvanskim elektricitetom*; jedinica sastavljena od jednog para metalnih ploča (*elektroda*) i vodljive tekućine (*elektrolita*) među njima nazvana je *galvanskim elementom* (galvanskom ćelijom, galvanskim člankom), a skup spojenih galvanskih elemenata *galvanskom baterijom*.

Dalja etapa u razvoju galvanskih baterija označena je izumima radi smanjenja polarizacije: prvi *element s dvije tekućine* dao je Daniell (1836), *elemente s tekućim depolarizatorom* konstruirali su Grove (1839) i Bunsen (1841), *element sa čvrstim depolarizatorom* Leclanché (1868). Na bazi Leclanchéhova elementa napravljene su oko 1888 prve upotrebljive *suhe baterije* (Gaßner). God. 1859 konstruirao je Gaston Planté prvi upotrebljivi *električni akumulator*. Depolarizacija uzduhom, poznata već u Voltino vrijeme, tehnički je uspješno provedena 1879 (Maïche). Sasvim novog datuma su *baterije sa čvrstim elektrolitom*.

Galvanski element sastoji se dakle, u suštini, od dvije *elektrode* i *elektrolita*. Dio elektrode kojim se ona može povezati s drugom elektrodom ili sa spoljnim krugom struje naziva se *pol* elementa; dio pola kojim se element ili baterija priključuje na spoljni strujni krug zove se *priključak* elementa ili baterije.

Elektroda *od* koje u vanjskom krugu struje teku elektroni i na kojoj nastaju pozitivni ioni ili se izbijaju negativni, zove se *negativna elektroda* ili *anoda*; elektroda *prema* kojoj teku u vanjskom krugu struje elektroni i na kojoj se stvaraju negativni ili se izbijaju pozitivni ioni zove se *pozitivna elektroda* ili *katoda* galvanskog elementa. U elektrolitskoj ćeliji anoda (elektroda na kojoj nastaju pozitivni ili se izbijaju negativni ioni) spojena je s *pozitivnim*, a katoda (elektroda na kojoj nastaju negativni ili se izbijaju pozitivni ioni) s *negativnim* polom izvora istosmjerne struje, pa su se nekad riječi »anoda« i »katoda« (koje je Faraday prvobitno i stvorio za elektrode u elektrolizi) upotrebljavale kao sinonimi za riječi »pozitivna elektroda« i »negativna elektroda«, što je za galvanske elemente u suprotnosti s gore navedenom modernom definicijom. Pri čitanju starijih djela treba se čuvati zabune do koje može dovesti ova razlika u terminologiji.

Električne baterije dijele se na *primarne* (galvanske baterije u užem smislu riječi) i *sekundarne* (električne akumulatori). Sekundarne su baterije reverzibilne, tj. pusti li se kroz njih struja u smjeru protivnom smjeru struje koju proizvode, zbiva se u njima reakcija suprotna reakciji pri proizvodnji struje i njome se uspostavlja početno stanje; primarne baterije su ili ireverzibilne, tj. pri propuštanju struje u obrnutom smjeru u njima se zbivaju reakcije koje su bitno različite od reakcije koja daje struju i prema tome ne uspostavljaju početno stanje, ili su u načelu reverzibilne, ali ne ispunjavaju druge uvjete, tehničke i ekonomske, da budu upotrebljive kao sekundarne baterije. Sekundarne baterije mogu se, kad su iscrpene, ponovo »napuniti« i opetovano upotrijebiti, primarnim baterijama treba aktivne materijale nadoknaditi kad se istroše, ili se istrošene baterije bacaju. Ovdje će biti govora samo o primarnim baterijama; o sekundarnim baterijama v. *Akumulator*.

TEORIJA GALVANSKOG ELEMENTA

Volta je postanak električne struje smatrao posljedicom kontakta između metala, a ulogu elektrolita smatrao je sekundarnom. Još za njegova života Ritter je toj »kontaktnoj« teoriji suprotstavio »kemijsku«, prema kojoj je postanak struje uzročno povezan s kemijskom reakcijom. Ali tek kad su otkriveni zakoni termodinamike mogla se dokazati neodrživost Voltine teorije i formulirati veza između kemijske i električne energije u galvanskom elementu. Nakon postavljanja Arrheniusove teorije o elektrolitskoj disocijaciji i van 't Hoffove teorije o osmotskom pritisku u otopinama mogao je Nernst, pretpostavkom o »pritisku otapanja«, objasniti elektrodne procese i matematički formulirati njihove zakone.

Da bi se u galvanskom elementu kemijska energija trajno pretvarala u energiju električne struje, potrebno je: a) da se u njemu trajno zbivaju neke reakcije koje (sumarno uzeto) razvijaju energiju u obliku pretvorljivom u električnu energiju, i b) da se te reakcije zbivaju na dva odvojena mjesta tako da se između tih mjesta stvara i održava razlika električnog potencijala, bez koje ne može teći struja.

Zbog drugog zakona termodinamike, od ukupne energije koja se oslobađa pri nekoj kemijskoj reakciji može se samo jedan dio pretvoriti u rad, tj. u energiju različitu od toplinske, dakle i u električnu energiju. Prema osnovnom zakonu kemijske termodinamike, taj dio koji se može pretvoriti u rad na određenoj temperaturi T i pod konstantnim pritiskom u najpovoljnijem slučaju, tj. kad se pretvorba vrši reverzibilno, iznosi

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S, \quad (1)$$

gdje je ΔG taj (maksimalni) reakcijski rad, ΔH ukupna oslobođena energija (toplina reakcije) a ΔS promjena entropije nastala reakcijom, sve za količine tvari u molovima prema reakcijskoj jednadžbi. Lako je dokazati da je $\Delta S = - \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_p$, tj. jednako temperaturnom koeficijentu reakcijskog rada, te se jednadžba (1) može pisati

$$\Delta H = \Delta G - T \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_p \quad (\text{Gibbs-Helmholtzova jednadžba}).$$

Kad je ΔG pretvoren u energiju električne struje, njezina količina je izražena kao umnožak količine elektriciteta i elektromotorne sile, a taj je prema Faradayjevu zakonu:

$$\Delta G = - n F E, \quad (2)$$

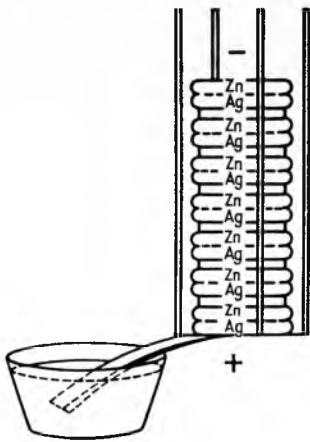
gdje je n broj ekvivalenata prema reakcijskoj jednadžbi, F količina elektriciteta vezana uz jedan ekvivalent (Faradayjeva konstanta) i E elektromotorna sila elementa. Predznak je minus jer se struja *dobiva* na račun reakcijskog rada, tj. kad sistem odgovarajuću količinu energije *gubi*. Uvrsti li se jednadžba (2) u Gibbs-Helmholtzovu jednadžbu, dobiva se zavisnost između toplinske reakcije ΔH , elektromotorne sile i njezina temperaturnog koeficijenta:

$$\Delta H = - n F \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right].$$

Uvrsti li se brojna vrijednost Faradayjeve konstante F u kulonima, dobiva se, za E u voltima i ΔH u kalorijama, ova računaska formula:

$$\Delta H = - n \cdot 23\,062 \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right].$$

Elektromotorna sila elementa jednaka je razlici između potencijala elektroda. Elektrode se u doticaju s elektrolitom nabi-



Sl. 1. Voltin stup