

KEMIJA, prirodna znanost koja proučava sastav i svojstva tvari od kojih je sastavljen svemir, njihovu unutrašnju strukturu, istražuje promjene (reakcije) kojima se bitno mijenja sastav i struktura tvari i ispituje mehanizam tih promjena. Naziv *lučba* za kemiju, uveden u Hrvatskoj u XIX st., nije se održao.

Tvari su vrste materije, a podvrgnute su kemijskim promjenama u prirodi, u tehničkim procesima i laboratorijskim ispitivanjima. Tvari se u prirodi pojavljuju u tri agregatna stanja: *čvrstom* (v. *Čvrsto stanje*, TE 1, str. 128), *tekućem* (v. *Kapljevine*, TE 6, str. 653) i *plinovitom* (v. *Plinovi*), a mogu biti *homogene* i *heterogene* tvari. Homogene su u cijeloj svojoj masi jednake, a heterogene su (heterogene) smjese homogenih tvari. Temeljne su značajke svake (heterogene) smjese: sastav je smjese promjenljiv, svaka tvar u smjesi zadržava svoja karakteristična svojstva, svojstva smjese ovise o količini i svojstvima tvari koje ju tvore, a pojedini sastojci smjese mogu se odijeliti pogodnim operacijama. Homogene su tvari: *čiste tvari* i *otopine* (v. *Otopine*). Čiste tvari su homogene tvari određenog sastava i drugih određenih i stalnih svojstava (npr. gustoća, tvrdoća, talište i vrelište, kalavost, topljivost, boja itd.). U čiste su tvari ubrajaju i tvari koje pokazuju vrlo malu promjenljivost u kemijskom sastavu. Tvari stalnog kemijskog sastava nazivaju se *daltonidima* (prema engleskom kemičaru Johnu Daltonu, 1766–1841), a tvari koje pokazuju malu promjenljivost u sastavu *bertolidima* (prema francuskom kemičaru Claudeu Louisu Bertholletu, 1748–1822). Daltonidi su npr. voda, soli, organski spojevi, a bertolidi su spojevi metala s nemetalima (oksidi, sulfidi, hidridi) i metaloidima. Tako npr. kemijski sastav željezo(II)-sulfida varira prema tome da li je prilikom pripreme bilo u suvišku željeza ili sumpora.

Otopina je homogena čvrsta, tekuća ili plinovita faza koja sadrži više od jedne tvari i u kojoj su komponente jednoliko raspodijeljene u cijeloj njezinoj masi (homogena smjesa). U homogene smjese ubrajaju se *čvrste* ili *kristalne otopine* i *plinske smjese*. Kristalne (čvrste) otopine su homogene smjese čistih tvari u kristalnom (čvrstom) stanju. Plinske smjese su homogene smjese različitih plinovitih čistih tvari (npr. zračni omotač oko Zemljine kugle uglavnom je smjesa dušika i kisika). Homogene smjese, slično kao i heterogene smjese, mogu se pogodnim operacijama (frakcioniranje) rastaviti na sastojke (čiste tvari). Razlikuju se dvije vrste čistih tvari: *kemijski elementi* (počela) i *kemijski spojevi*. Kemijski elementi su jednostavne čiste tvari koje se ne mogu kemijskim reakcijama rastaviti na jednostavnije čiste tvari. Do sada je poznato 106 kemijskih elemenata. Kemijski su spojevi čiste tvari koje se mogu kemijskom reakcijom rastaviti na elemente, a nastaju kemijskom reakcijom od elemenata ili drugih kemijskih spojeva. Poznato je nekoliko milijuna kemijskih spojeva, ali zbog velikih mogućnosti međusobnog kombiniranja elemenata danomice se priređuju deseci novih spojeva, pa se skup poznatih kemijskih spojeva stalno proširuje.

Pri kemijskim promjenama zbivaju se i *fizičke promjene*, tj. promjenom sastava i strukture tvari mijenja se i njezino energijsko stanje. Naravno, vrijedi i obrat po kojem fizička promjena može izazvati kemijsku promjenu (v. *Fizika*, TE 5, str. 453). Odatle slijedi da su područja istraživanja kemije i fizike vrlo povezana i da nema granice među njima. Područje u kojem se prekrivaju kemija i fizika naziva se fizička kemija. Ona proučava, uz znatnu pomoć matematike, međusobnu ovisnost

kemijskih i fizičkih promjena. Kemija i fizika (fizičke znanosti) uz biologiju temeljne su prirodne znanosti. Biologija je prirodna znanost koja proučava žive organizme i zakone koji vladaju u živom svijetu. Kemija i biologija povezane su biokemijom, a fizika i biologija biofizikom. Biokemija proučava tvari i kemijske promjene u živom organizmu, a biofizika istražuje biološke pojave fizičkim metodama i tumači ih fizičkim zakonima.

POVIJEST KEMIJE

Kemija je prisutna u životu čovjeka od prapovijesti do današnjeg doba, najprije nekontrolirano (npr. vrenje voćnog soka, truljenje mesa, gorenje šuma itd.), a kasnije kao ovladana vještina u pripravi različitih proizvoda (metali, keramika, prehrambeni produkti, koža, tekstilna vlakna itd.). U razvoju kemije razlikuju se četiri razdoblja: prapovijesna i antička kemija, alkemijsko razdoblje kemije i znanstvena (suvremena) kemija.

Prapovijesna kemija. Najranija mogućnost da čovjek utječe na kemijske promjene javlja se kad je ljudski rod ovladao vještinom paljenja i održavanja vatre. Do tada su se sve kemijske promjene oko čovjeka zbivale izvan njegove moći, npr. kad je munja zapalila šumu i od drveća ostao pepeo nimalo nalik na drvo. Dobivanje metala, proizvodnja keramike i stakla prve su primjene kemijskih procesa u ranoj povijesti čovjeka. Prapovijesni ljudi iz kamenog doba nisu poznavali metale, već kamen, rog i kost. Prvi metal koji je čovjek uočio bilo je vjerojatno samorodno zlato (v. *Zlato*) ili bakar (v. *Bakar*, TE 1, str. 651). Pomoću vatre bilo je moguće iz nekih ruda izdvojiti metal. Najprije se to zbilo sasvim slučajno, a tek kasnije kontrolirano. Oko 4000. uspjelo je izdvojiti čisti bakar iz rude. To se dogodilo ili u Egiptu (za vrijeme prve dinastije), ili u Mezopotamiji (Sumerani), ili istodobno u obje zemlje. U iskopinama kaldejskog grada Ura nađeni su uzorci zlatnih i bakrenih predmeta, koji ilustriraju majstorstvo starih Sumerana u obradi metala. Bakreni predmeti nađeni na području Egipta pokazuju vještinu obrade bakra, koji su stari Egipćani vjerojatno dobivali redukcijom malahita sa Sinaja, minerala zelene boje, kemijskog sastava $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ (v. *Bakarni spojevi*, TE 1, str. 655). Zlato i bakar poznaju minojska i mikenska kultura, Troja i rane kulture u dolini Inda.

Veliki napredak predstavlja otkriće bronce, slitine bakra i kositra (brončano doba). Rani uzorci bronce datiraju iz Kaldeje (4350. i iz Egipta 3400). Postavlja se pitanje odakle Egipćanima kositar budući da ga u tom području danas nema, a mnogi povijesni izvori pokazuju da ga nije bilo niti prije 5500 godina. Vjerojatno je kositar bio dovožen iz Perzije iz rudnika koji su ubrzo iscrpljeni, jer ga danas ni tamo nema. Drugi je izvor kositra bila Velika Britanija (Grci su je zvali Kasiteritski otoci, jer je kasiterit grčko ime za kositar, a danas se tim imenom naziva ruda sastava SnO_2 , glavni izvor kositra), a Feničani su ga mnogo kasnije odatle dovozili. U brončano doba bilo je poznato željezo, tvrdi metal od bronce (v. *Željezo*), vjerojatno meteoritskog podrijetla. Egipćani ga nazivaju ba-en-pet (metal iz neba). Nalazi se, kao nakit, u grobovima koji pripadaju starim civilizacijama. U to doba željezo nije bilo jednostavno dobiti iz rude, jer je potrebna znatno viša temperatura (v. *Gvožđe*) nego za dobivanje bakra, koja se ne može postići izgaranjem drveta. Za dobivanje željeza trebala je temperatura izgaranja drvenog ugljena i dobra ventilacija. Hetiti,

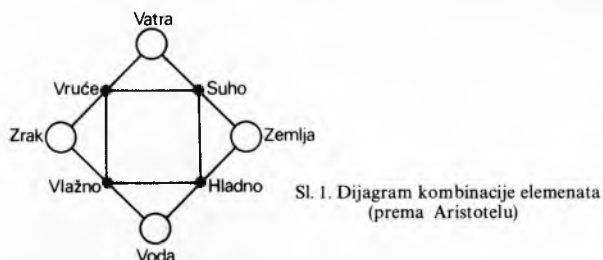
narod indoevropskog podrijetla, prvi su proizveli željezo oko 1500. godine (vjerojatno isto tako slučajno kao i ranija otkrića bakra i bronce). Čisto željezo nema veliku tvrdoću, ali uz malu primjesu ugljika (koju je željezo moglo dobiti iz neizgorjelog drvenog ugljena) dobiven je vrlo tvrdi čelik (v. Čelik, TE3, str. 43), slitina željeza i ugljika (željezno doba). Čeličnim se oružjem lakoćom probijaju bronzani oklopi, pa je vojska opremljena čeličnim oružjem mogla svladati vojsku s bronzanom opremom. Tako npr. Dorani, barbarsko grčko pleme, opremljeni željeznim oružjem i opremom pobjeđuju oko 1100. godine znatno civiliziranije mikenske Grke na Peloponezu, koji su imali bronzano oružje i oklope.

Usporedo s vještinom dobivanja i obrade metala razvija se u Egiptu i u Mezopotamiji vještina priprave glazirane keramike i proizvodnja stakla.

Stare kulture poznavale su i organske tvari. Tako su Egipćani već oko 4000. godine dobivali modru boju indigo iz biljaka roda indigofera, a Feničani grimiz, tamnocrvenu boju, iz naročite vrste morskih puževa.

U prapovijesno doba najvješiji kemičari bili su Egipćani. Posjedovali su veliko praktičko znanje o metalima, keramici, staklu, prirodnim organskim bojama, o mineralnim pigmentima, voćnim sokovima. Iz religijskih razloga razvili su do vrhunca metode za balzimiranje i očuvanje ljudskog tijela nakon biološke smrti. Riječ kemija izvedena je od egipatske riječi *khemeia*, a prvi put se pojavljuje u ediktu imperatora Dioklecijana (296). Značenje te riječi nije potpuno jasno. Jedno tumačenje povezuje riječ *khemeia*, s riječi *khem*, što je bilo egipatsko ime za njihovu zemlju (grčki je rani autori, npr. Plutarh, povezuju s crnom bojom tla u Egiptu). Po tom tumačenju *khemeia* bi značila *egipatsku vještinu* ili vještinu *crne zemlje*. Drugo tumačenje povezuje riječ *khemeia* s grčkom riječi *χυμός* *chymos sok*, pa bi ta riječ značila *vještinu ekstrahiranja sokova*, iako bi starije značenje moglo povezivati tu riječ s talinom metala, pa bi *khemeia* značila *vještinu dobivanja metala i ruda*.

Antička kemija. Grci su, za razliku od vještih i poduzimljivih Egipćana, više razmišljali o prirodi i strukturi stvari koje ju tvore, pa se mogu smatrati i tvorcima prve kemijske teorije. Njih gotovo i ne zanima praktički razvoj kemije i tehnologije, nego temeljno pitanje zašto se zbivaju promjene u svijetu oko njih. Tako se prvi put jasno izražava ideja o elementima, temeljnim tvarima, u učenju grčkih filozofa (*element* je latinska riječ, nepoznatog podrijetla, koju Grci nisu upotrebljavali). Tales iz Mileta (640 – 546) bio je prvi koji je pretpostavio da su sve tvari sastavljene od vode kao jedinog elementa. Ta je njegova ideja bila djelomično prihvaćena od drugih grčkih filozofa, ali oni su smatrali da to nije voda. Anaksimenes iz Mileta (oko 585 – 528/23) smatra da je temeljni element svemira zrak (v. *Zrak*), a Heraklit iz Efeza (544 – 480) tvrdi da je stalna promjena ono što odlikuje svemir. Zato je trebalo naći takav element za koji je karakteristična promjena. Takav je element vatra. Heraklit se smatra ocem dijalektike, jer tvrdi da je sve u neprekidnom kretanju, postajanju i nestajanju.



Empedoklo sa Sicilije (oko 483 – 423) napušta ideju o jednom elementu i uvodi načelo o četiri elementa: voda, zrak, vatra i zemlja, te dvije sile, privlačenje i odbijanje, koje ih sastavljaju i rastavljaju. I najveći antički filozof Aristotel (384 – 322) prihvaća učenje o četiri elementa i uvodi mogućnost transmutacije elemenata. Prema Aristotelu elementi su kombinacije suprotnih svojstava: vruće + suho = vatra, vruće + vlažno = zrak, hladno + suho = zemlja i hladno + vlažno = voda (sl. 1). Aristotel je dodao i peti element *eter* od kojeg se

sastoje nebeska tijela (o podrijetlu riječi *eter* v. *Eteri*, TE5, str. 356). Teorija o četiri elementa zadržala se oko dvije tisuće godina. Eter kao medij za prijenos elektromagnetskog zračenja zadržao se do kraja XIX stoljeća.

Prirodoslovna filozofija antike razvijala se kao spekulativna znanost, jer nije bila povezana s empirijom zbog nedostatka eksperimentalnih metoda. Eksperimentalne metode nisu razvijane zbog stava čitave antičke filozofije: odbojnost prema eksperimentu, jer se sve može razjasniti polazeći od *prvih principa*. Taj je stav prisutan i u djelu Aristotela, koji je kao najveći autoritet antike imao presudan utjecaj na razvoj ljudske misli i znanosti kroz dvije tisuće godina, pa je negativno utjecao na razvoj prirodnih znanosti općenito, a posebno kemije, gdje je jedino eksperimentalni pristup omogućavao kontinuirani razvoj i nove spoznaje. Ipak je vrlo mnogo upotrebljivih antičkih ideja i pojmova doprlo do nas, kao npr. tvar, sila, element, vrijeme i prostor, promjena itd. Zapravo, grčki se elementi *zrak*, *voda*, *zemlja* i *vatra* mogu lako zamijeniti današnjim općim terminima *plin*, *tekućina*, *čvrsta tvar* i *energija*. Plin se može ukapljiti ako se dovoljno ohladi, a ako se i dalje hladi, postaje čvrsta tvar. Heraklitovo razmišljanje o vatri vrlo je slično današnjem pogledu na energiju kao posredniku i posljedici kemijskih promjena.

Djeljivost materije bilo je važno pitanje o kojem su antički filozofi razmišljali. Njihova razmišljanja o tom bila su vrlo srodna suvremenom materijalističkom gledanju prirodoslovne filozofije. Stari grčki filozofi začeli su teoriju o atomskoj strukturi materije (v. *Atom*, TE1, str. 456), koja će u moderno doba postati temelj razvoja fizike i kemije. Leukip (oko 450) bio je prvi koji se pitao da li se bilo koji komadić materije, bez obzira koliko je malen, može podijeliti u još manje djeliće. Spoznao je da se u dijeljenju materije mora doći do tako sitne čestice koja se dalje ne može podijeliti. Njegov učenik, Demokrit iz Abdere (470/60 – 370), nastavio je dalje razvijati teoriju o atomskoj strukturi materije. Čestice materije koje se više ne mogu podijeliti nazvao je *ἄτομος* atomos *nedjeljiv*. To je podrijetlo suvremene riječi atom. Demokrit je spoznao da se atomi svakog elementa razlikuju oblikom i veličinom, da su tvari sastavljene od atoma različitih elemenata i da se tvar može promijeniti ako se promijeni kombinacija elemenata u njoj.

Mnogi grčki filozofi, uključujući i Aristotela, nisu, međutim, prihvatili ideju o dijeljenju materije u sve manje i manje čestice. Tako je atomistika (učenje o atomskoj strukturi materije) ostala zaboravljena gotovo dvije tisuće godina. Trag joj se nije potpuno izgubio zahvaljujući jednom pjesniku. Grčki filozof Epikur (341 – 271) utkao je u svoju filozofiju atomistiku, a njegovo učenje, nazvano epikurizam, imalo je vrlo mnogo sljedbenika. Jedan od njih bio je rimski filozof i pjesnik Lukrecije (lat. Titus Lucretius Carus, 96 – 55), koji je u didaktičkoj poemi *De rerum natura* (O prirodi stvari) izložio atomističko učenje Demokrita i Epikura. Ta je poema u potpunosti sačuvana i tako je prenijela antički atomistički pogled na svijet do XX stoljeća, dok su djela grčkih atomista gotovo uništena i sačuvani su samo rijetki fragmenti.

Alkemija. Alkemija je riječ arapskog podrijetla (riječica al ima u arapskom jeziku značenje određenog člana), a taj naziv u povijesti kemije označava razdoblje od 300. do druge polovice XVII stoljeća. Alkemijsko razdoblje kemije obuhvaća dvije epohe: epohu vjerovanja u transmutaciju elemenata i epohu jatrokemije, kad je zanimanje za dobivanje zlata transmutacijom manje vrijednih metala zamijenjeno zanimanjem za medicinu i pripravu lijekova. Jatrokemičari su, naime, vjerovali da zadatak alkemije nije pronalaženje postupaka za pretvorbu elemenata, već priređivanje lijekova protiv opakih bolesti. To je i danas jedan od ciljeva moderne kemije, priprava spojeva koji djeluju kao lijekovi.

Egipat. Korijeni alkemije nalaze se u Egiptu. Nakon osvajanja Aleksandra Velikog (356 – 323), u Aleksandriji, znanstvenom središtu toga vremena, stopile su se kemijska teorija Grka i praktička vještina Egipćana. Međutim, egipatsko kemijsko znanje bilo je usko povezano s vještinom balzamiranja mrtvih tijela i religijskim obredima. Grčkim filozofima

bila je jasna granica između znanosti i religije, a u Egiptu su bogovi smatrani izvorom kemijskog znanja. Tu je, vjerojatno, i korijen misticizma u vezi s radom alkemičara.

Kako je kemijska vještina bila u uskoj vezi s religijom, običan se čovjek bojavao alkemičara kao posjednika tajnih i opasnih znanja. To je utjecalo i na alkemičare pa su oni svojim čudnim odijevanjem i pisanjem misterioznim i nerazumljivim znakovima još više povećavali taj strah radi podizanja vlastite moći i, vjerojatno, sigurnosti.

Prvi je važniji alkemičar Bolos (koji je upotrebljavao pseudonim Demokrit, kraj II stoljeća). Njega je zanimala pretvorba metala, a naročito olova u zlato. Teorija o četiri (ili pet) elemenata pokazuje da se sve tvari u svemiru razlikuju samo prema njihovu sastavu. Prema tome, čak i elementi prelaze jedan u drugi; npr. voda isparivanjem postaje zrak, a zrak voda za vrijeme kiše. Zbog toga je bilo razumljivo pitanje zašto ne bi bila moguća transmutacija metala. Jedini je problem bio pronaći postupak koji će to omogućiti. Zbog toga su alkemičari stoljećima, javno i tajno, tražili postupak za dobivanje zlata iz nekog jeftinog metala. Postupak koji je opisao Bolos nije davao zlato, već žutu mjed, slitinu bakra i cinka.

Početak alkemijskog razdoblja kemija je kao znanost nazadovala, pa na početku ere povijest ne bilježi nikakav napredak u istraživanju prirode. Rimski je imperator Dioklecijan, u strahu da alkemičari ne proizvedu jeftino zlato i unište ionako klimavo gospodarstvo Rimskog Carstva, zapovijedio (296) da se unište alkemijska djela, i da se onemogućiti rad alkemičara. Ipak su dio alkemijskog znanja spasili nestorijanci, pripadnici kršćanske sekte i sljedbenici carigradskog patrijarha Nestorija, koji su pred progonima u V st. pobjegli u Perziju.

Arap. U VII stoljeću Arapi osvajaju Siriju, Perziju i Egipat. Upoznaju helenističku kulturu i marljivo prevode filozofska i znanstvena djela. U dodiru s nestorijancima upoznaju se s alkemijom i ubrzo daju i vlastiti doprinos. Najpoznatiji je arapski alkemičar Džabir ibn Hajan (oko 720–813), poznat u Evropi kao Geber. Prihvatio je Aristotelovo učenje o četiri elementa, ali im je dodao dva kemijska elementa: živu i sumpor. Geber je mislio da se metali sastoje od različitih dijelova žive i sumpora, i da nastaju od njih u utrobi Zemlje. Prema tome, za dobivanje zlata samo se trebala pronaći tvar koja olakšava miješanje žive i sumpora u pravom omjeru. Staro je vjerovanje bilo da je to suhi prah, što su Grci zvali kserion, koji na arapskom postaje al-iksir, a u Evropi eliksir. Vjerovanje da eliksir ima čudotvorna svojstva proširilo se i na medicinu i počinje se vjerovati da se njime može postići besmrtnost. Otad se alkemija razvija u dva smjera: traganje za zlatom i traganje za eliksirom života. Geber je ostavio točan opis amonij-klorida, opis priprave koncentrirane octene kiseline i slabe dušične kiseline.

Perzijski alkemičar i liječnik Abubekr Muhammad ibn Zakarija al-Razi (866–925), u Evropi poznat kao Rhases, ostavio je prvu klasifikaciju kemijskih tvari i opisao pribor za izvođenje eksperimenata u kemiji. Njega je mnogo više interesirala medicina, pa je npr. opisao kako se lomovi kostiju imobiliziraju sadrenim zavojima. Arapski alkemičar Avicena, latinizirano ime perzijskog filozofa i liječnika Abu 'Alī al-Husein ibn 'Abd Allah ibn Sina (980–1037) sumnja u mogućnost transmutacije na temelju dotadašnjeg negativnog iskustva. On kaže da alkemičari nemaju moć pretvorbe metala, i jedino mogu proizvoditi imitacije zlata i srebra. Napisao je *Kanon medicine* i najpoznatije je ime u medicini srednjeg vijeka. Poslije Avicene arapska znanost naglo propada zbog prodora Turaka i Mongola s istoka i napada kršćana sa zapada.

Evropa, koja od 300. do 1100. ne doprinosi razvitku kemije, upoznaje kemiju i prirodne znanosti iz arapskih knjiga prevedenih na latinski u vrijeme prodora Arapa u Španjolsku i kasnije u vrijeme križarskih ratova. Arapski utjecaj na razvoj evropske kemije vidi se i u brojnim arapskim nazivima, koji su se u kemiji održali do danas, npr. alkalije, alkohol, nafta, cirkonij itd.

Kasni srednji vijek. Početkom XII stoljeća evropski znanstvenici raspolažu s nekoliko djela koja sažimlju alkemijska znanja iz prošlosti, a naročito doprinos Arapa.

Prvi važniji evropski alkemičar bio je njemački teolog i filozof, dominikanac Albert Veliki (Albertus Magnus, 1193. ili 1206–1280), koji je točno opisao arsen. Poznavao je djela Avicene i njegovu kritiku transmutacije elemenata. Proučavao je Aristotela i svojim je djelima uveo njegovo učenje u srednjovjekovnu Evropu. Suvremenik Alberta Velikog, engleski filozof, znanstvenik i redovnik Roger Bacon (1214–1292/4) postao je poznat po jasno izraženoj vjeri u eksperiment i primjenu matematičkih metoda u znanosti. Zbog tih svojih ideja, koje su bile i te kako revolucionarne za Evropu u XIII stoljeću, zbog negiranja skolastičkog učenja i kritike Alberta Velikog i Tome Akvinskog (najpoznatiji skolastički filozof, 1225–1274), bio je proganjan i zatvaran. Od njega je ostao i prvi zapis o pušćanom prahu (v. *Eksplodivi*, TE3, 528), pa se krivo smatra otkrivačem pušćanog praha (vjerojatno su ga donijeli Arapi u Evropu iz Kine). S pušćanim prahom razvit će se nova ratna tehnika, koja će potpuno izmijeniti srednjovjekovni način ratovanja i omogućiti će za slijedećih pet stoljeća evropskim narodima osvajanja ostalih kontinenata.

Jedan od važnih alkemičara srednjeg vijeka o kojem se ništa ne zna, osim da je možda bio Španjolac, pisao je (oko 1300) pod imenom Geber, koje je pripadalo arapskom alkemičaru Džabir ibn Hajanu iz VIII stoljeća. Njemu se pripisuje otkriće jakih mineralnih kiselina (sumporne i dušične), koje su znatno utjecale na razvoj kemije, jer su alkemičari tada dobili sredstvo za otapanje mnogih tvari i za ostvarenje mnogih reakcija. U to vrijeme papa Ivan XXII (1317) zabranjuje rad alkemičarima zbog varanja i misticizma, a možda i zbog straha od proizvodnje jeftinog zlata. Zato su se alkemičari ponovno povukli i izolirali od javnosti, pa će polako nestajati, a njihov san o transmutaciji elemenata bit će ostvaren tek u novo, atomsko doba.

Jatrokemija. I dok alkemija polagano u svom mističnom izdaju nestaje, u Evropi se pojavljuju bitne promjene. To je doba zemljopisnih otkrića (Kolumbo otkriva Ameriku 1492), otkriva se tisak pomičnim lijevanim slovima (Gutenberg tiska Bibliju 1452–1455), širi se učenje da Zemlja nije središte svemira (Kopernik, 1473–1543), kako su to smatrali stari grčki astronomi, itd. To je doba preporoda evropske umjetnosti, kulture i misli. Novi se duh ogleda i u djelima najpoznatijih prirodoslovaca XV stoljeća, Agricole i Paracelsusa. Nijemac Georg Bauer (1494–1555), latinizirano Agricola, bio je liječnik, a interesirala ga je metalurgija (v. *Metalurgija*) i mineralogija (v. *Mineralogija*) zbog moguće veze s medicinom. Njegovo djelo *De re metallica* (O metalima), izdano 1556, najvrednije je djelo o metalurgiji, mineralogiji (tim je djelom utemeljena mineralogija kao znanost) i praktičkoj kemiji do tada. Švicarac, liječnik, Theophrastus Bombastus von Hohenheim (1493–1541), bolje poznat kao Paracelsus, koje je ime sam odabrao (a znači bolji od Celsusa; to je rimski pisac o medicini, čija su se djela u to doba ponovo pojavila i prema kojima je Paracelsus bio vrlo kritičan), vjerovao je u ljekovitost minerala, a smatrao je zadatkom alkemije pronalaženje i pripravu lijekova. Smatra se začetnikom jatrokemije, iako je sličan stav zastupao Avicena prije pet stoljeća. No, ipak su djela Paracelsusa puna mistike; vjerovao je u astrologiju. Prihvatio je teoriju četiriju elemenata, ali je vjerovao da se u tijelima javljaju kao tri principa: živa, sumpor i sol. Živa je princip nepostojanosti i taljivosti, sumpor zapaljivosti, a sol je princip postojanosti i negorivosti. Prva dva principa već su alkemičari poznavali, ali Paracelsus im je prvi dodao sol. Prvi je u Evropi spomenuo cink i upotrebljavao naziv alkohol. Zbog svog misticizma bio je napadan. Tako je npr. Nijemac, profesor povijesti, Andreas Libau (1540–1616), poznat pod latiniziranim imenom Libavius, objavio 1597. knjigu *Alchymia*, u kojoj je sažeo sva dostignuća srednjovjekovne alkemije i koja se može smatrati prvim kemijskim priručnikom. Napisana je jasno i bez misticizma, a oštro napada nejasne i mračne teorije, koje je nazvao *paracelzijanizmima*. Ipak se složio s Paracelsusom da je glavni zadatak alkemije služiti medicini. Libavius je prvi opisao dobivanje klorovodične (solne) kiseline, kositar(IV)-klorida, amonij-sulfata i *carske vode* ili zlatotopke (smjese koncentrirane dušične i klorovodične kiseline u omjeru 1:3), koja je to ime dobila jer može otopiti zlato, a čak je natuknuo mogućnost razlikovanja mineralnih tvari na temelju

oblika njihovih kristala, koji se dobivaju koncentriranjem otopine. Bio je, međutim, uvjeren da je transmutacija moguća i da je proizvodnja zlata krajnji cilj kemije.

Belgijanac Johann Baptista van Helmont (1577–1644), liječnik po struci, a kemičar po interesu, također je vjerovao u transmutaciju, a važan je za razvoj kemije jer u nju uvodi mjerenje. Tvrdio je da metal otopljen u kiselini ostaje metal i da se on može izolirati pogodnim postupkom. Istraživao je plinove, zrak, a otkrio je ugljik(IV)-oksid. Uveo je naziv plin (gas, što je fonetski flamanski pisana grčka riječ $\chi\alpha\omicron\varsigma$ chaos *zbrka, nered*, jer su plinovite tvari bez oblika i volumena). Van Helmont je odbacio teoriju o četiri elementa i tvrdio da su jedino zrak i voda pravi elementi. Budući da je eksperimente izvodio vrlo pažljivo uz točno mjerenje, njegovo djelo je veza između alkemije i moderne kemije. Poslije njega postignuto je još nekoliko vrijednih rezultata, ali je vrijeme alkemije i jatrokemije prošlo, jer je kvantitativno mjerenje u fiziku već bio uveo talijanski fizičar, astronom i matematičar Galileo Galilei (1564–1642) proučavajući slobodni pad. Prijelaz na kvantitativni pristup kemiji, međutim, nije bio brz, trajao je gotovo 150 godina.

Baravar Johann Rudolph Glauber (1604–1670), vrlo vješt praktičar, otkrio je kristalni natrij-sulfat $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, vrlo djelotvoran purgativ nazvan *čudotvorna sol*, koji je kao *Glauberova sol* dopro do našeg vremena. Opisao je destilaciju drva, a imao je vrlo jasnu predodžbu da se soli sastoje od kline i baze, te prilično točnu predodžbu o kemijskom afinitetu. Francuz Nicolas Lemery (1645–1715) klasificirao je sve tvari u tri grupe prema prirodnoj podjeli na mineralno, biljno i životinjsko carstvo. Smatrao je da postoji pet načela: tri aktivna (živa, sumpor i sol) i dva pasivna (voda i zemlja). Njegova knjiga *Cours de chimie* odlikuje se praktičkim prikazom, a upotrebljava Descartesovu korpuskularnu teoriju (René Descartes, 1596–1650, francuski filozof, matematičar i fizičar, poznat pod latiniziranim imenom Renatus Cartesius), prema kojoj svojstva tvari ovise uglavnom o obliku čestica. Nijemac Otto Tachenius (druga polovica XVII stoljeća) u svojoj je knjizi *Hippocrates Chemicus* (1668) dao točnu definiciju soli, prema kojoj se sve soli sastoje od dva dijela: kiselinskog i alkalijskog. Izmislio je jednostavan uređaj za kvalitativnu analizu. Jedan od posljednjih istaknutih alkemičara bio je Saksonac Johann Kunckel (1630–1703), vješt praktičar, koji je vjerovao u mogućnost pretvorbe metala, ali nije nikada lažno tvrdio da ju je ostvario. Suotkrivač je fosfora (uz Henninga Branda iz Hamburga), koji je izolirao (1676) iz urina slično kao nešto prije Brand (1674) i nešto kasnije Boyle (1680). Fosfor je (v. *Fosfor*, TE5, str. 507) prvi izolirani element koji prije nije bio poznat ni u kojem obliku.

Znanstvena kemija

Početkom kemije u modernom smislu može se smatrati 1661. godina, kad je izašla knjiga *The Sceptical Chymist* (Skeptični kemičar) irskog fizičara i kemičara Roberta Boylea (1627–1691). U tom je djelu Boyle podvrgao kritici alkemiju i napustio stare ideje o elementima koje potječu od starih Grka. Pristupio je definiciji s praktičnog stanovišta. Element je još od Talesova vremena smatran primarnom jednostavnom tvari od koje se sastoji svemir. Boyleova je ideja da se svaki predloženi element mora ispitati da bi se utvrdilo može li se na neki način razložiti na jednostavnije tvari. Prema tome se određena tvar smatra elementom sve dok se ona ne uspije rastaviti u jednostavnije sastojke. Boyleov stav da sve do tada poznate elemente treba podvrgnuti ispitivanju i eksperimentu, naravno, ne dokazuje da je on znao što su elementi. Smatrao je da su svi elementi izgrađeni od neke primarne materije, a da je različitost svojstava elemenata posljedica različitih oblika i gibanja čestica primarne materije. U povijesti znanosti Boyle će ostati zabilježen kao otkrivač zakona koji kaže da je pri stalnoj temperaturi konstantan produkt tlaka i volumena (idealnog) plina. Budući da Boyle u svojoj formulaciji zakona nije naveo uvjet stalne temperature, već je to učinio francuski fizičar Edmé Mariotte (1630–1684), koji je zakon otkrio neovisno od Boylea, zakon se naziva Boyle-Mariotteov zakon.

Flogistonska teorija. Objašnjenje procesa izgaranja bila je glavna preokupacija kemičara potkraj XVII stoljeća. Vatra i gorenje fascinirali su čovjeka otkada ih je otkrio, pa joj je katkada pridavao i nadnaravna svojstva. Pitanja koja su mučila kemičare bila su: zašto neke tvari gore, a druge ne gore, i kakva je priroda izgaranja. Stari su Grci mislili da tvar koja može gorjeti sadrži vatru kao element. Alkemičari su slično razmišljali, pa su smatrali da goriva tvar mora sadržavati načelo sumpor. Geber je smatrao da tvari izgaranjem nešto gube, što nije mogao definirati. Englezi R. Boyle, njegov asistent Robert Hooke (1635–1703) i John Mayow (1641–1679) te Francuz Jean Rey (prva polovica XVII stoljeća) ostvarili su napredak u razumijevanju procesa izgaranja pravilnim eksperimentiranjem, opazivši da, npr., metali izloženi žarenju dobivaju na težini. Taj način proučavanja procesa gorenja nije nastavljen, jer je zamah dobila flogistonska teorija. Tvorcima te teorije bili su Becher i Stahl, njemački kemičari.

Johann Joachim Becher (1635–1682) u djelu *Physicae subterraneae* (1669) tvrdi da se tijela sastoje od zraka, vode i triju vrsta zemlje: jedna je zapaljiva (*terra pinguis* tusta zemlja), druga je nepostojana (*terra mercurialis*), a treća je čvrsta (*terra lapida*). One odgovaraju sumporu, živi i soli, trima načelima alkemičara. Becher je tumačio gorenje kao proces u kojem nestaje tusta zemlja. Georg Ernst Stahl (1660–1734) preuzima Becherovu teoriju o tustoj zemlji i pretvara je u flogistonsku teoriju (izloženu u djelu *Fundamenta chymiae*, 1723), jer naziva tustu zemlju *flogiston*, izvedenu od grčke riječi $\phi\lambda\omicron\gamma\iota\sigma\tau\acute{o}\varsigma$ phlogistos *zapaljen*. Prema Stahlu gorive tvari su bogate flogistonom, a proces gorenja se sastoji u gubitku flogistona. Tvari prestaju gorjeti kad čitav flogiston iščezne, tako npr. drvo gori jer je bogato flogistonom, a pepeo ne, jer više, ne sadrži flogistona. Stahl je dalje tvrdio da je hrđanje metala slično gorenju drva, jer metal ima flogiston, a hrđa ga nema. Metal se obogaćuje flogistonom u procesu izolacije iz rude, jer se ruda, koja je vrlo siromašna flogistonom, zagrijava drvenim ugljenom, koji je vrlo bogat flogistonom. Flogiston prelazi iz ugljena u metal, koji se tim procesom oslobađa, a ostaje pepeo, koji ne sadrži flogistona. Zapravo, to je bila i osnovna prednost Stahlove flogistonske teorije što je ona sjedinila mnoge poznate činjenice koje su naoko bile vrlo različite. Tako se flogiston-skom teorijom objašnjavala emisija animalne topline i njeno obnavljanje hranom. Slično se gašenje vatre i gušenje živog organizma u zatvorenom prostoru tumačilo zasićenjem zraka flogistonom u zatvorenom prostoru. Međutim, jedna se eksperimentalna činjenica (poznata npr. Reyju već 1630. godine, trideset godina prije rođenja Stahla) tvrdoglavo protivila flogiston-skoj teoriji: metali izloženi žarenju uvijek su postajali teži. Stahl je objasnio taj fenomen ovako: flogiston ima negativnu težinu, pa metalu poraste težina gubitkom flogistona.

Obaranje flogistonske teorije bilo je moguće proširivanjem znanja o plinovima i točnim mjerenjima plinovitih tvari koje se oslobađaju gorenjem. To je postalo moguće kad je engleski kemičar Stephen Hales (1677–1761) otkrio kvantitativni postupak prikupljanja plina u pogodnoj posudi nad vodom kroz koju se plin dovodi staklenom cijevi. Prvi koji je počeo obarati flogistonsku teoriju (ne znajući, jer je vjerovao u nju) bio je škotski kemičar Joseph Black (1728–1799). Jakim zagrijavanjem, naime, vapnenac (kalcij-karbonat) otpušta plin, a zaostaje vapno, kalcij(II)-oksid. Ako se uhvaćeni plin pusti preko vapna, dobiva se ponovno vapnenac. Taj plin (ugljik(IV)-oksid) bio je identičan plinu koji je otkrio van Helmont prije jednog stoljeća. Black je taj plin nazvao *čvrsti zrak*, jer se mogao kombinirati (učvrstiti) s vapnom u krutu tvar. Štoviše, dokazao je da zrak sadrži ugljik(IV)-oksid u malim količinama, jer se vapno stajanjem na zraku pretvara u vapnenac. Taj je rezultat imao dalekosežne posljedice, jer je dokazivao da zrak nije element, već da se sastoji najmanje od dviju jednostavnijih tvari. Black je također pokazao da svijeća ne gori u ugljik(IV)-oksidu. Primijetio je, naime, da svijeća u zatvorenoj posudi gori neko vrijeme, a onda se ugasi. To je bilo razumljivo, jer je svijeća gorenjem trošila kisik i proizvodila ugljik(IV)-oksid. Međutim, ako se nastali plin ukloni, zaostali plin ne podržava gorenje.

Daniel Rutherford (1749–1819), jedan od Blackovih učenika, nastavio je njegove pokuse. Stavljao je u izoliranu posudu miša, a kad bi uginuo, u zraku je još neko vrijeme gorjela svijeća, a zatim bi u tom zraku zapalio fosfor, koji bi također neko vrijeme gorio. Nakon toga bi taj zrak proveo kroz otopinu koja apsorbira ugljik(IV)-oksid. Tako obrađeni zrak ne bi više podržavao gorenje, a niti bi miš u njemu mogao živjeti. Tu je pojavu Rutherford pokušao objasniti flogistonskom teorijom. Tumačio je da je zrak na kraju pokusa bio potpuno zasićen flogistonom i nije ga više mogao primati, pa tvari u njemu nisu ni mogle gorjeti. Takav je plin nazvao *flogistirani zrak*. Rutherford je zapravo otkrio dušik (v. *Dušik*, TE3, str. 490), a da to nije znao.

Drugi Blackov učenik, Benjamin Rush (1745–1813), bio je prvi profesor kemije u SAD (Philadelphia, 1769).

Znanje o plinovima proširili su engleski kemičari Cavendish i Priestley i švedski kemičar Scheele, koji su također bili pobornici flogistonske teorije. Henry Cavendish (1731–1810) u svom djelu o plinovima *On Factitious Air* (1766) opisuje otkriće vodika. Taj je plin dobio kao rezultat reakcije metala s kiselinama, a poznat je bio R. Boyleu i S. Halesu, a vjerojatno i drugima. Međutim, Cavendish je vodikova svojstva sustavno istražio, a nazvao ga je *zapaljivi plin iz metala*, jer je različitim, ali vrlo točnim pokusima ustanovio da je njegova količina uvijek jednaka bez obzira koja se kiselina upotrijebi za otapanje jednake količine metala. Taj je proces rastumačio oslobađanjem flogistona zbog djelovanja kiseline na metal, a oslobodeni flogiston bez promjene stvara zapaljivi zrak. Joseph Priestley (1733–1804) bio je svećenik, a kemijom se bavio iz zabave. Prvi je napravio soda-vodu (voda + ugljik(IV)-oksid) i može se smatrati pretečom industrije bezalkoholnih pića. Pripravio je crveni živa-oksid (1774), a dekompozicijom živa(II)-oksida dobio je živu (v. *Živa*) i plin vrlo neobičnih svojstava, jer su u njemu gorive tvari gorjele jače i brže nego u zraku. Pokušao je objasniti taj fenomen pomoću flogistonske teorije. Tvari u tom plinu gore tako jako i brzo jer je taj plin bez flogistona i želi brzo nadoknaditi manjak. Zato je Priestley novi plin nazvao *deflogistirani zrak*, suprotno Rutherfordovu *flogistiranom zraku*. Kasnije je taj plin nazvan kisik (v. *Kisik*). Zanimljivo je napomenuti da su pokusi Cavendisha i Priestleyja bili točni, ali su oni izvodili pogrešne zaključke i dali netočna objašnjenja opaženih fenomena. Priestleyjevo djelo *Doctrine of Phlogistone Established* (1800) posljednji je pokušaj održavanja flogistonske teorije nasuprot Lavoisierovoj teoriji. Carl Wilhelm Scheele (1742–1786) opazio je da različite gorive tvari, kao npr. sumpor i fosfor, smanjuju volumen zraka u kojem su izgorjeli, a da je zaostali plin lakši od običnog zraka i da ne podržava gorenje. Zaključio je da se zrak sastoji od dva različita plina, od kojih jedan nema svojstvo privlačenja flogistona, dok drugi plin (obično $\frac{1}{4}$ ukupne mase zraka) privlači flogiston. Scheele je ta dva sastojka zraka nazvao *verdorbene Luft* (nečisti zrak) i *Feuerluft* (vatreni zrak), u kojim se danas prepoznaju dušik i kisik. Studirajući gorenje pretpostavio je da se toplina sastoji od vatrene zraka i flogistona, pa da bi se rastavila na sastojke, mora se staviti u dodir s nekom tvari koja ima veći afinitet prema flogistonu nego vatreni zrak. Tako je zagrijavajući crveni živa(II)-oksid dobio čisti vatreni zrak, i kisik je bio konačno otkriven kao plin bez boje i mirisa koji podržava gorenje, ali ne gori. Taj je pokus učinio između 1771. i 1773, ali je zbog nemara izdavača izvještaj o tom pokusu otisnut tek 1777. U međuvremenu Priestley je također otkrio kisik (l. VIII 1774) i rezultat objavio u djelu *Experiments and Observations on Different Kinds of Air* (1775).

Scheele je bio vrlo plodan istraživač. Otkrio je klor, magan, klorovodik, cijanovodik, sumporovodik, nekoliko organskih kiselina (npr. tartarnu, oksalnu, limunsku) i više anorganskih kiselina (npr. fosfornu).

Znanstvena teorija procesa gorenja. Začetnici burnog razvoja moderne kemije bili su ruski prirodoslovac i pjesnik Mihail Vasiljevič Lomonosov (1711–1765) i francuski kemičar Antoine Laurent Lavoisier (1743–1794). Oni su oborili flogistonsku teoriju i utemeljili teoriju oksidacije (v. *Oksidacija i redukcija*).

Lomonosov je bio prvi prirodoslovac koji je odbacio flogistonsku teoriju (1756), smatrajući da se gorive tvari izgaranjem spajaju s dijelom zraka. On je objavio svoj rad na ruskom jeziku, pa kemičari zapadne Evrope, uključivši i Lavoisiera, nisu znali za njega. Lomonosov nije nastavio rad na proučavanju procesa gorenja, već su ga zaokupljali problemi fizike, astronomije, zemljopisa, a autor je prve ruske gramatike i utemeljitelj Moskovskog sveučilišta (1755). Lavoisier je bio izvrstan eksperimentator, a vaga (v. *Vaganje*) bila mu je glavna pomoć u radu. Na taj je način uveo egzaktna mjerenja u kemijska istraživanja. Tako se npr. tvrdilo da voda nakon duljeg ključanja prelazi u zemlju. Da bi to provjerio, Lavoisier je kroz 101 dan pustio da voda ključa u staklenoj posudi, kondenzirao ju je i vraćao u posudu. Eksperimentalni uređaj bio je hermetički zatvoren, a Lavoisier je točno odredio težinu vode i staklene posude prije početka pokusa. Nakon 101 dan prekinuo je ključanje, ohladio je staklenu posudu i ustanovio da se njena težina smanjila za težinu alkalijskih silikata koje je voda otopila sa stijenki staklene posude. Ukupna težina posude i vode prije i poslije pokusa nije se promijenila. Taj je pokus demonstrirao snagu egzaktnog mjerenja u kemijskom istraživanju i oborio je tvrdnju o pretvorbi vode u zemlju. Lavoisier je započeo 1772. god. studirati proces izgaranja, jer je to bio središnji kemijski problem njegova vremena, a ranije je (oko 1760) predložio metodu za poboljšanje ulične rasvjete grada Pariza. Najprije je pokazao da je dijamant čisti ugljik, jer je izgaranjem u zatvorenoj posudi proizveo jedino ugljik(IV)-oksid. Nakon toga (1773–1774) izveo je pokus kojim je oborio flogistonsku teoriju. Žario je metale, olovo i kositar, u hermetički zatvorenoj posudi s ograničenom količinom zraka. Metali su se na površini pokrili slojem oksida. Metal prekriven oksidom bio je teži od metala nepokrivenog oksidom, a ukupna težina posude, zraka, metala i oksida ostala je nepromijenjena. To znači, ako je metal dobio na težini, da je nešto drugo u posudi izgubilo ekvivalentnu težinu. Ako je takav zaključak ispravan, morao bi postojati djelomični vakuum u posudi. Čim bi se otvorila posuda, zrak bi ušao u nju i tada bi ukupna težina postala veća nego prije pokusa. To je značilo da se metal pri žarenju nije spajao s flogistonom, već nečim materijalnim iz zraka. Kad je ponovio te pokuse izgarajući drvo u zatvorenoj posudi, ustanovio je opet, iako je preostali pepeo bio znatno lakši od drva, da je ukupna težina posude i tvari prije i poslije pokusa ostala nepromijenjena. Drvo je, dakle, izgarajući proizvelo novu tvar, plin ugljik(IV)-oksid, koja je imala jednaku težinu kao izgorjeli dio drveta i nestali dio zraka. Na temelju tih pokusa Lavoisier je formulirao zakon o održanju mase (težine) u kemijskim procesima, prema kojem se masa ne može uništiti ili nastati, što je jedan od temeljnih prirodnih zakona. Da bi se potpuno mogao razumjeti proces gorenja, moralo se odrediti što u zraku sudjeluje u izgaranju. U listopadu 1774. godine J. Priestley je posjetio Pariz i susrevši Lavoisiera ispričao mu je o svojem otkriću *deflogistiranog zraka*. Lavoisier je shvatio o čemu se radi pa je 1775. godine objavio da se zrak sastoji od dva plina u omjeru 1:4. Plin koji čini $\frac{1}{4}$ zraka kemijski se spaja s gorivim materijalima i taj je plin nazvao kisik (prema grčkom *ὀξύγηνος* oksigenes *potekao od kiselog*, jer je Lavoisier mislio da je kisik nužan sastojak svih kiselina). Preostale $\frac{3}{4}$ zraka koje nisu podržavale gorenje (Rutherfordov *flogistirani zrak*) nazvao je azot (prema grčkom *ἄ* a *βηζ* *ζωτικός* zotikos *životan*). Lavoisier je 1789. godine objavio djelo *Traité élémentaire de chimie* (Elementarna rasprava o kemiji). To je prvi moderni kemijski priručnik, koji sjedinjuje dotadašnje kemijsko znanje. Knjiga sadrži novu kemijsku nomenklaturu i pregled do tada poznatih kemijskih elemenata. Navedena su 33 elementa, dva među njima nisu tvari (svjetlo i toplina); a za osam je kasnije dokazano da su spojevi (npr. vapno).

Klasična atomistička teorija. Kako se elementi kombiniraju u spojeve, pitanje je koje je mučilo kemičare potkraj XVIII i u prvoj polovici XIX stoljeća. Njemački kemičar Jeremias Benjamin Richter (1762–1807) otkrio je zakon o ekvivalentnim ili spojinim masama (težinama) (1791), prema kojem određena masa jedne tvari reagira s određenom masom druge tvari. Uveo

je, dakle, stehiometriju u kemiji. Tablicu ekvivalenata izvedenu na temelju Richterovih, prilično nejasnih rezultata, objavio je 1802. godine njemački kemičar Ernst Gottfried Fischer (1754–1831). Francuski kemičar Joseph Louis Proust (1754–1826) otkrio je zakon o stalnim masenim omjerima (1797), a Dalton zakon o višekratnim omjerima (1803). J. Dalton u djelu *A New System of Chemical Philosophy* (Novi sustav kemijske filozofije, 1808) raspravlja o atomskoj teoriji. Uzeo je ime atom za najmanje nevidljive i nedjeljive čestice tvari, odajući priznanje Demokritu za njegovu atomsku teoriju. Daltonova atomska teorija može se sažeti u slijedeće postulate: a) atomi su realne vrlo sitne čestice materije koje se kemijskom promjenom ne mogu više djeliti, b) atomi jednog te istog elementa slični su i imaju jednaku masu, a atomi različitih elemenata imaju različite mase; svaki je element karakteriziran masom svojih atoma, i c) kemijski spojevi nastaju spajanjem elemenata. Prema tome, nemoguća je transmutacija elemenata, jer su svi eksperimenti pokazali da se elementi sastoje od karakterističnih atoma. Suvremena nuklearna fizika pokazala je, međutim, da je umjetna pretvorba elemenata moguća, ali u doba alkemičara nije bilo moguće predvidjeti postupke fizike visokih energija. Dalton promatra kemijske spojeve kao strukture sastavljene od više atoma; uveo je nove simbole elemenata i kemijske formule spojeva (sl. 2).

Prije Daltona upotrebljavali su se stari kineski i grčki kemijski simboli, te alkemijski simboli. Napredak je bio očit, svaki je simbol predstavljao jedan atom, a formula spoja bila je sastavljena od onoliko simbola elemenata koliko ih ima u molekuli. Dalton je također predložio i prvu tablicu relativnih atomskih masa (tradicionalno nazvanih atomskim težinama), koje su većinom bile potpuno nerealne. Budući da je imao netočnu formulu vode, tvrdio je da se jedan težinski dio vodika spaja sa osam težinskih dijelova kisika u vodu. Ako se pretpostavi da vodikov atom ima težinu jedan, težina bi kisikova atoma iznosila osam jedinica. Jöns Jakob Berzelius (1779–1848), švedski kemičar, prvi je odredio atomske težine (1828) koje su vrlo bliske današnjim vrijednostima, osim za dva do tri elementa. On je pridao vodikov atomsku težinu jedan, ali je kisik na njegovoj skali imao atomsku težinu 15,9.

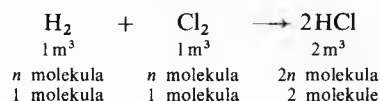
Primjeri ranih kemijskih simbola Grka	Primjeri alkemijskih simbola	Primjeri Daltonovih simbola	
 Voda	 Voda	 Bakar	 Voda
 Ocat	 Ocat	 Vodik	 Amonijak
 Arsen	 Arsen	 Kisik	 Ugljični monoksid
 Živa	 Živa	 Dušik	 Ugljična kiselina
 Zlato	 Vatra	 Sumpor	 Sumporna kiselina
 Srebro	 Antimon	 Sumpor	 Fosfor
 Olovo	 Sapun	 Fosfor	 Sumporna kiselina
 Bakar	 Salitra	 Olovo	 Sumporna kiselina
 Željezo	 Vitriol (sumporna kiselina)	 Ugljik	 Dušikov oksid
 Sumpor	 Vinski alkohol		

Sl. 2. Stariji kemijski simboli

Belgijski kemičar Jean Servais Stas (1813–1891) i američki kemičar Theodore William Richards (1868–1928) odredili su točnije vrijednosti atomskih težina; Richards je vrlo preciznim mjerenjima odredio te vrijednosti s najvećom mogućom točnošću pomoću kemijskih mjerenja. Kasnije je kao osnovica prema kojoj se određuju atomske težine uzet kisik (atomska težina 16,00) umjesto vodika. Konačno su fizičkim metodama određene atomske težine, koje su za vrlo male vrijednosti veće

od onih koje se dobivaju kemijskim postupcima, a 1961. godine međunarodni sastanak fizičara i kemičara prihvatio je kao osnovicu za određivanje relativnih atomskih masa ugljikov izotop mase 12, kojemu je pridana relativna masa točno 12. Berzelius je također predložio nove simbole elemenata: početno slovo ili početno i još jedno slovo latinskog imena elementa; npr. Au = Aurum (zlato), Ag = Argentum (srebro), Pb = Plumbum (olovo) itd. Berzeliusovi kemijski simboli elemenata održali su se do danas. Pomoću njih se lako pišu kemijske formule: H₂O (voda), CO₂ (ugljik(IV)-oksid), AgCl (srebro(I)-klorid), i kemijske jednačbe: SO₂ + H₂O = H₂SO₃ (otapanje sumpor(IV)-oksida u vodi).

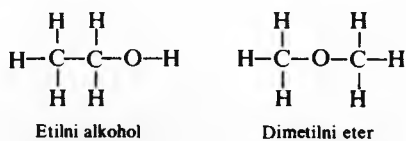
Molekule. Engleski kemičari William Nicholson (1753–1815) i Anthony Carlisle (1768–1840) prvi su rastavili vodu u sastavne plinove, kisik i vodik, pomoću električne struje i tako otkrili elektrolizu. Francuski prirodoslovac Joseph-Louis Gay-Lussac (1778–1850) otkrio je da se voda dobiva spajanjem dvaju volumena vodika s jednim volumenom kisika. Eksperimentirajući s različitim plinovima, izveo je zakon kemijskog spajanja prema volumenu (1808). Taj zakon nije bio jasan, jer se pojavljuje paradoks ako su plinovi sastavljeni od atoma. Naime, ako reagira jednaki volumen vodika s jednakim volumenom klora, trebao bi se dobiti jednaki volumen klorovodika, što se ne događa, jer se dobiva dvostruko veći volumen klorovodika. Taj je problem riješio talijanski prirodoslovac Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro (1776–1856), koji je pretpostavio (1811) da su najmanje čestice nekog plina molekule a ne atomi. Naziv je izveden iz novolatinskog *molecula* mala masa (v. *Molekula*). Na temelju pretpostavke o postojanju molekula Avogadro postavlja hipotezu (danas Avogadrovo načelo) da jednaki volumeni svih plinova koji se nalaze u istim uvjetima temperature i tlaka sadrže jednaki broj molekula. Primijeni li se Avogadrovo načelo na Gay-Lussacov zakon, dobiva se da 1 m³ vodika spajanjem sa 1 m³ klora daje 2 m³ klorovodika:



Avogadrova je hipoteza bila zaboravljena gotovo pola stoljeća dok je nije njegov zemljak Stanislao Cannizzaro (1826–1910) ponovno iznio u časopisu *Nuovo cimento* (1858). Cannizzaro je uvidio da se Avogadrova hipoteza može upotrijebiti za razlikovanje atomske i molekularne mase i za određivanje atomskih masa. Molekularna masa hlapljivog spoja može se odrediti pomoću njegovih para, jer je omjer gustoće tih para i poznate gustoće para nekog spoja jednak omjeru molekularnih masa. Gustoće para obično se uspoređuju s gustoćom vodika. Još jedan vrijedan rezultat slijedi iz tih razmatranja i Avogadrova načela. Budući da jedan mol bilo kojeg plina sadrži, prema definiciji, jednaki broj molekula, molarni volumeni svih plinova moraju biti jednaki. Pokusom je utvrđeno da 1 mol svakog plina uz standardne fizičke uvjete (273,15 K i 1 atm = 0,101325 MPa) zauzima približno volumen od 22414 cm³ (1 mol idealnih plinova ima točno toliki volumen). Taj se volumen naziva *standardni molarni volumen plina*. Molarni volumeni realnih plinova nešto se međusobno razlikuju, pa npr. vodik, argon i helij za standardne fizičke uvjete imaju molarne volumene 22432, 22396 i 22390 cm³. Broj je molekula u molu plina 6,02217 · 10²³ (Avogadrov broj).

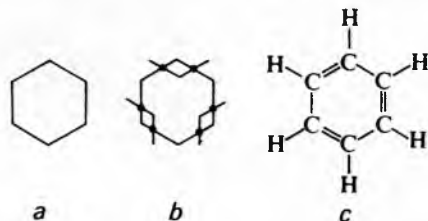
Strukturne formule. Edward Frankland (1825–1899), engleski kemičar, bavio se metalo-organskim spojevima (v. *Organometalni spojevi*), pa je postavio teoriju (1852) koja će kasnije postati poznata kao teorija valencije (kasnolatinski *valentia* moć, sposobnost), prema kojoj svaki atom ima određenu moć vezivanja. Tako će se vodikov atom pri normalnim uvjetima vezati samo s jednim atomom nekog elementa. Slično vrijedi za natrij, kalij, klor, srebro. Svi oni imaju valenciju jedan. Ako se jedan atom nekog elementa veže sa dva jednaka ili različita atoma drugih elemenata, onda taj element ima valenciju dva itd. Ugljik, npr., ima valenciju četiri. Koncept valencije naišla je na naročitu primjenu u organskoj kemiji, jer je omo-

gućila upotrebu strukturnih formula organskih spojeva. Škotski kemičar Archibald Scott Couper (1831–1892) predložio je da se crticama prikažu sile sjedinjavanja koje djeluju među atomima (one se danas nazivaju vezama). Ruski kemičar Aleksandar Mihailovič Butlerov (1826–1886) pomoću strukturnih formula rastumačio je pojavu strukturnih izomera, tj. spojeva s istim empirijskim formulama, ali različitih fizičkih i kemijskih svojstava. Npr. etilni alkohol i dimetilni eter imaju istu empirijsku formulu C_2H_6O , ali različite strukturne formule (sl. 3) i različita svojstva.



Sl. 3. Strukturne formule spoja C_2H_6O

Pri uvođenju strukturnih formula u kemiju pojavio se problem strukturne formule benzena, kojemu je empirijska formula C_6H_6 . Problem je riješio njemački kemičar Friedrich August von Kekulé (1829–1896), koji je predložio (1865) heksagonalnu formulu benzena (sl. 4a), a nešto poslije (1866) predložio je model s jednostrukim i dvostrukim vezama (sl. 4b), koji je ekvivalentan suvremenoj (Kekuléovoj) strukturi (sl. 4c):



Sl. 4. Strukturna formula benzena C_6H_6 . a) heksagonalna formula, b) formula s jednostrukim i dvostrukim vezama, c) Kekuléova strukturna formula

Periodski zakon. Početkom XIX stoljeća otkriveno je više kemijskih elemenata. Engleski kemičari Smithson Tenant (1761–1815) i Charles Hatchett (1765–1847) otkrivaju osmij, iridij i niobij, a švedski kemičar Anders Gustav Ekeberg (1767–1813) otkriva tantal. U prvoj četvrtini XIX stoljeća poznato je ukupno 55 elemenata. Tada se pitalo koliko još ima nepoznatih elemenata, da li je njihov broj konačan, da li postoji neka veza između njih, mogu li se elementi nekako svrstati po svojim fizičkim i kemijskim svojstvima. Prvi je uočio vezu između elemenata njemački kemičar Johann Wolfgang Döbereiner (1780–1849). Opazio je (1817) da je atomska masa stroncija (v. Stroncij) približno jednaka srednjoj aritmetičkoj vrijednosti atomskih masa kalcija i barija. Kasnije je zapazio da to vrijedi i za druge skupine elemenata: litij, natrij i kalij; klor, brom i jod; sumpor, selen i telur. Budući da su se u svakoj skupini nalazila po tri elementa, nazvao ih je trijadama (1829). Većina poznatih elemenata, međutim, nije se uklapala u njegov sustav, pa sustav trijada nije bio prihvaćen. Slijedeću klasifikaciju elemenata učinio je engleski industrijski kemičar John Alexander Reina Newlands (1837–1898), koji je poredao (1864) poznate elemente po rastućim atomskim težinama i opazio je da svaki osmi element, počevši od bilo kojega, ima slična kemijska svojstva. Zato je nazvao svoj sustav zakon oktava (tabl. 1) i referirao o njemu na sastanku Londonskog kemijskog društva (1865). Njegov sustav nije bio prihvaćen, jer je bilo redaka koji su sadržavali vrlo različite elemente, pa je većina kemičara smatrala da je potpuno slučajno što se nekada pojavljuje podudarnost između sustava oktava i stvarnosti. Kad je D. I. Mendeljejev objavio svoju tablicu elemenata, pokazala se vrijednost Newlandsovih rezultata.

Periodski zakon gotovo su istodobno i neovisno otkrili njemački kemičar Julius Lothar Meyer (1830–1895) i ruski kemičar Dmitrij Ivanovič Mendeljejev (1834–1907), ali prvenstvo

pripada Mendeljejevu, jer je njegov rad objavljen u travnju 1869. (poslan je za objavljivanje u ožujku 1869), a Meyerov rad objavljen je 1870. (u uredništvo je stigao u prosincu 1869). Meyer je klasifikaciju elemenata temeljio na fizičkim svojstvima elemenata, na atomskom volumenu (volumen jednog mola atoma elementa pri njegovom vrelištu), koji je periodička funkcija relativne atomske mase, a prikazao ju je grafički.

Tablica 1
NEWLANDSOVE OKTAVE (1865)

1 H	8 F	15 Cl	22 $\begin{Bmatrix} \text{Co} \\ \text{Ni} \end{Bmatrix}$	29 Br	36 Pd	42 I	50 $\begin{Bmatrix} \text{Pt} \\ \text{Ir} \end{Bmatrix}$
2 Li	9 Na	16 K	23 Cu	30 Rb	37 Ag	44 Cs	53 Tl
3 Ga	10 Mg	17 Ca	25 Zn	31 Sr	38 Cd	45 $\begin{Bmatrix} \text{Ba} \\ \text{V} \end{Bmatrix}$	54 Pb
4 B	11 Al	19 Cr	24 Y	33 $\begin{Bmatrix} \text{Ce} \\ \text{La} \end{Bmatrix}$	40 U	46 Ta	56 Th
5 C	12 Si	18 Ti	26 In	32 Zr	39 Sn	47 W	52 Hg
6 N	13 P	20 Mn	27 As	34 $\begin{Bmatrix} \text{Di} \\ \text{Mo} \end{Bmatrix}$	41 Sb	48 Nb	55 Bi
7 O	14 S	21 Te	28 Se	35 $\begin{Bmatrix} \text{Ro} \\ \text{Ru} \end{Bmatrix}$	43 Te	49 Au	51 Os

Mendeljejev je svoju klasifikaciju elemenata prikazao kao tablicu, a temeljio ju je na kemijskim svojstvima elemenata, koja su funkcije relativne atomske mase. Prikaz klasifikacije elemenata u tablici (tabl. 2) imao je prednosti pred grafičkim prikazom, jer su se mogli predvidjeti elementi koji su još nedostajali. Mendeljejev je elemente poredao po valencijama, pa je morao nekoliko elemenata pomaknuti unaprijed, iako bi im po atomskoj masi pripadalo neko niže mjesto.

Tablica 2
PRVA MENDELJEJEVLJEVA TABLICA (ožujak, 1869)

Grupa					
I	II	III	IV	V	VI
H 1			Ti 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	Pd 106,6	Os 199
			Cu 63,4	Ag 108	Hg 200
			Zn 65,2	Cd 112	
			? 68	U 116	Au 197?
			? 70	Sn 118	
Li 7	Be 9,4	Mg 24	As 75	Sb 122	Bi 210
	B 11	Al 27	Se 79,4	Te 128?	
	C 12	Si 28	Br 80	I 127	
	N 14	P 31	Rb 85,4	Cs 133	Tl 204
	O 16	S 32	Sr 87,6	Ba 137	Pb 207
	F 19	Cl 35,5	Ce 92		
	Na 23	K 39	La 94		
		Ca 40	Di 95		
		? 45	Th 118?		
		Er? 56			
		Yt? 60			
		In? 75,6			

Mendeljejev je periodski zakon potanko prikazao 1871. godine novom, popraavljenom (periodskom) tablicom elemenata. Na temelju takve tablice preorekao je postojanje i opisao fizička i kemijska svojstva do tada nepoznatih šest elemenata, koji su imali svoja mjesta u periodskom sustavu elemenata. Nazvao ih je eka-bor, eka-aluminij, eka-silicij, eka-mangan, dvi-mangan i eka-tantal (u sanskritu: *eka* prvi, *dvi* drugi). Ispravnost Mendeljejevljeva periodskog zakona potvrđena je otkrićima prvih triju preorečenih elemenata, koji su nazvani skandij (1879, švedski kemičar Lars Fredrick Nilson, 1840–1899; ime po Skandinaviji), galij (1875, francuski kemičar Emile Lecoq de Boisbaudran, 1838–1912; ime po Galiji) i germanij (1886, njemački kemičar Clemens Alexander Winkler, 1838–1904; ime po Germaniji). Njihova su se svojstva vrlo dobro podudarala s onima koje je predvidio Mendeljejev. Iako je prije bilo skeptika, tada više nitko nije mogao poreći vrijednost periodskog

sustava elemenata. Kasnije su nađena preostala tri elementa koje je Mendeljejev predvidio: protaktinij (1917), renij (1925) i tehnećij (1937).

Termokemija. Fizika i kemija razvijale su se do XIX stoljeća kao odvojene prirodne znanosti. Tada, međutim, fizičare počinje zanimati problem prijenosa topline. Dio fizike koji se bavi topline, prijenosom topline i odnosom topline i drugih oblika energije zove se termodinamika (v. *Termodinamika*). Eksperimentalni rezultati engleskog fizičara Jamesa Prescottta Joulea (1818–1889), filozofski argumenti njemačkog liječnika i fizičara Juliusa Roberta Mayera (1814–1878) i matematička formulacija njemačkog fizičara i fiziologa Hermanna von Helmholtza (1821–1894) osnova su prvoga glavnog stavka termodinamike ili zakona o sačuvanju energije, kao temeljnog zakona koji vrijedi bez izuzetaka za sve prirodne pojave. Taj zakon kaže da se u pretvorbama oblika energije ne stvara niti uništava energija. Dalja istraživanja francuskog fizičara Nicolasa Léonarda Sadija Carnota (1796–1832), engleskog fizičara Williama Thomsona, kasnije lorda Kelvina od Largsa (1824–1907), i njemačkog teorijskog fizičara Rudolfa Juliusa Emanuela Clausiusa (1822–1888) pokazala su da toplina spontano prelazi s mjesta više na mjesto niže temperature i da se rad jedino može dobiti ako postoji prijelaz topline ujetovan razlikom temperatura. Taj se zaključak može poopćiti i tada vrijedi za bilo koji oblik energije koji prelazi s mjesta višeg na mjesto nižeg intenziteta. Clausius (1850) uveo je funkciju entropiju (grčki *ἐντροπή* entropie *okretanje*) i pokazao da entropija sustava raste pri svakoj spontanoj promjeni energije. To je temelj drugog glavnog stavka termodinamike. Takav napredak u fizici nije mogao ostati bez utjecaja na kemiju, pogotovo što su kemijske reakcije (izgaranje drva i ugljena) glavni izvori topline u XIX stoljeću. Tu se dodiruju fizika i kemija, pa kasnije nastaje fizička kemija kao posebna disciplina. Termokemija je prva dodirna točka kemije i fizike. To je dio fizičke kemije koji proučava toplinske učinke kemijskih reakcija. Termokemiju je utemeljio švicarsko-ruski kemičar Germain Henri Hess (1802–1850), koji je objavio (1840) rezultate vrlo točnih mjerenja, prema kojima količina proizvedene ili apsorbirane topline pri prijelazu nekog kemijskog sustava iz nekog početnog u neko konačno stanje ostaje jednaka bez obzira na put promjene i bez obzira na broj stupnjeva toga prijelaza. Taj je rezultat poznat kao Hessov zakon. Odatle slijedi zaključak da je algebarski zbroj oslobođene i apsorbirane topline u pojedinačnim stupnjevima reakcije jednak toplini neposredne reakcije. Toplina reakcije jednaka je razlici ukupne energije reaktanata i produkata, a to znači da je toplina reakcije promjena ukupne energije (ili entalpije) reakcijskog sustava.

Fizička kemija. Francuski kemičar Pierre Eugène Marcelin Berthelot (1827–1907, poznat još po radovima iz organske kemije, npr. sinteza etilnog alkohola, i po radovima iz povijesti kemije) i danski kemičar Hans Peter Jørgen Thomsen (1826–1909) određivali su toplinu reakcija pomoću kalorimetra. Došli su do zaključka da se svakom kemijskom promjenom oslobađa toplina ako je postignuta bez vanjskog utjecaja. Taj je zaključak, međutim, netočan, jer tada ne bi bila moguća nijedna spontana endotermna reakcija (reakcija kojoj je za odvijanje potrebna toplina) i jer ne uzima u obzir mogućnost povratnih reakcija. Povratne reakcije bile su poznate u to vrijeme, jer ih je proučavao (1850) engleski kemičar Alexander William Williamson (1824–1904).

Norveški kemičari Cato Maximilian Guldberg (1836–1902) i Peter Waage (1833–1900) proučavali su kemijsku ravnotežu i ustanovili da je kemijska ravnoteža dinamičko stanje reakcijskog sustava, te su postavili zakon kemijske ravnoteže (1863). Njihovi rezultati i radovi američkog fizičara Josiaha Willarda Gibbsa (1839–1903) čine početak razvoja fizičke kemije. Gibbs je uveo pojam (Gibbsove) slobodne energije (slobodna entalpija ili Gibbsova funkcija), koju je definirao izrazom $G = H - TS$, gdje je H entalpija (sadržaj topline), S entropija, a T temperatura. Prvi broj časopisa za fizičku kemiju *Zeitschrift für physikalische Chemie* (1887) (utemeljio ga i bio prvi urednik

njemački kemičar i filozof Friedrich Wilhelm Ostwald, 1853–1932, dobitnik Nobelove nagrade za kemiju za istraživanja na području katalize, kemijske ravnoteže i brzine kemijskih reakcija, 1909) označio je formalni početak fizičke kemije kao posebnog dijela kemije.

Elektrokemijskim pojavama (v. *Elektrokemija*, TE4, str. 363) posvećena su prva godišta časopisa *Zeitschrift für physikalische Chemie*. Početak razvoja elektrokemije vezan je za elektrolizu (elektroliza je rastavljanje kemijskih spojeva na sastojke pomoću električne struje) talina soli alkalijskih metala (v. *Elektroliza alkalijskih klorida*, TE4, str. 405), koju je proveo engleski fizičar i kemičar Humphry Davy (1778–1829). On je (1807) dobio nove elemente kalij (iz kalij-karbonata) i natrij (iz natrij-karbonata). Davyjeve rad na elektrolizi nastavio je njegov asistent Michael Faraday (1791–1867), koji je uveo temeljno nazivlje u elektrokemiju: elektroliza, elektrolit (tvar ili otopina koja može provoditi električnu struju), elektroda (pozitivna anoda; negativna katoda), ion (pozitivni kation; negativni anion). Faraday je objavio (1832) prvi i drugi zakon elektrolize, prema kojima postoji veza između mase tvari oslobođene na elektrodi za vrijeme elektrolize i količine elektriciteta (As) koja je protekla kroz otopinu. Utvrđeno je, također, da otopine elektrolita provode ne samo istosmjernu nego i izmjeničnu struju, ali tada nema pojave elektrolize. Odatle slijedi zaključak da ioni, koji jedini mogu voditi električnu struju u otopini, ne nastaju provođenjem električne struje, već otapanjem elektrolita. I iz drugih pokusa može se zaključiti da su elektroliti u otopini u obliku iona. Na tom temelju švedski kemičar Svante Arrhenius (1859–1927) postavio je teoriju elektrolitičke disocijacije (1887), prema kojoj se elektroliti otapanjem u vodi disociraju na ione. Za to je dobio Nobelovu nagradu za kemiju (1903). Teoriju Arrheniusa prihvatio je nizozemski kemičar Jacobus Henricus van't Hoff (1852–1911), koji se već istakao radom (neovisno o francuskom kemičaru Achilleu Le Belu, 1847–1930) o prostornoj građi ugljikovih spojeva (1874) i tako dao temelj stereokemiji, grani kemije koja proučava prostorni raspored atoma u molekuli. Van't Hoff je razvio teoriju razrijeđenih otopina i pokazao je (1885) da za osmotski tlak (Π) vrijedi relacija $\Pi = cRT$, gdje su c molarna koncentracija otopljenih tvari, R plinska konstanta, a T temperatura. Za te svoje radove postao je prvi dobitnik Nobelove nagrade za kemiju (1901).

Industrijska kemija u XIX stoljeću. Buran razvoj kemije u XIX stoljeću vrlo je mnogo utjecao na razvoj kemijske industrije, a naročito na proizvodnju najvažnijih kemikalija, npr. sode (natrij-karbonat, v. *Natrij*), sumporne kiseline (v. *Sumpor*) i sintetskih boja (v. *Bojila*, TE2, str. 64). Sumporna kiselina H_2SO_4 proizvodila se ili postupkom u olovnim komorama ili kontaktnim postupkom, koji su se gotovo neizmijenjeni održali do danas. U olovnim se komorama sumpor(IV)-oksid (dobiven spaljivanjem sumpora ili neke rude bogate sumporom, npr. pirita FeS_2) oksidira pod katalitičkim djelovanjem dušik(IV)-oksida u sumpor(VI)-oksid, koji s vodom daje sumpornu kiselinu. U razvoju postupka sudjelovali su J. L. Gay-Lussac, koji je predložio toranj (Gay-Lussacov toranj, 1827) za regeneriranje skupih dušikovih oksida, francuski kemičar Eugène Milchior Péligot (1811–1890), koji je predložio mehanizam katalitičkog djelovanja dušik(IV)-oksida, i engleski tvorničar kemikalija John Glover (1817–1902), koji je predložio (1861) uvođenje još jednog tornja (Gloverov toranj) za koncentraciju kiseline. Od 1875. godine u mnogim se mjestima u Njemačkoj i Engleskoj proizvodila sumporna kiselina kontaktnim postupkom, prema kojem se oksidacija sumpor(IV)-oksida u trioksid provodi pomoću katalizatora (obično vanadij(IV)-oksida), a kiselina koja se dobije jest oleum ili dimeća kiselina, jer u sebi sadrži otopljeni SO_3 . Taj je postupak nešto skuplji od postupka u olovnim komorama, jer valja dobro pročistiti plinove da ne dođe do onečišćavanja (trovanja) katalizatora.

Soda Na_2CO_3 dobivala se do početka XIX stoljeća iz prirodnih izvora. Sve veća potreba za sodom potakla je Francusku akademiju (1775) da ponudi nagradu za pretvorbu kamene soli (natrij-klorid), koje ima dovoljno, u sodu. Iako nagrada nije nikad dodijeljena, jedno je rješenje ponudio francuski kemičar

Nicolas Leblanc (1742—1806), koji je proizvodio sodu u St. Denisu blizu Pariza (1791). Taj postupak nije bio gospodarski povoljan, jer se njime gomilaju kalcij-sulfid i solna kiselina, koji se ne mogu dalje upotrebljavati. Zato je potkraj XIX stoljeća uveden novi postupak, nazvan Solvayev postupak, prema belgijskom industrijskom kemičaru Ernestu Solvayu (1838—1922), koji je bio jeftiniji i davao je čišći produkt. Danas se gotovo sva soda proizvodi tim postupkom. U tom postupku amonijak se uvodi u zasićenu vodu otopinu kamene soli. Amonijakna otopina kamene soli neutralizira se ugljik(IV)-oksidom, a iz te se otopine izdvaja soda bikarbona, natrij-bikarbonat (NaHCO_3), koji zagrijavanjem daje sodu.

Industriju organskih boja utemeljio je William Henry Perkin (1838—1907), koji je slučajno sintetizirao boju *anilinski grimiz* nastojeći pripremiti kinin, dragocjeni antimalarik, iz anilina, koji se dobivao iz katrana kamenog ugljena (v. *Katran*, TE 6, str. 733). Perkin je odmah shvatio da je priredio boju, napustio je Sveučilište u Londonu i osnovao tvornicu boja. Njemački kemičar Adolf Baeyer (1835—1917, Nobelova nagrada za kemiju, 1905) pronašao je postupak za dobivanje indiga (modro bojilo), a zatim je izradio gospodarski povoljan tehnološki postupak za njegovu proizvodnju i tako indirektno utjecao na zamiranje plantaža indiga u Indiji.

U XIX stoljeću razvija se i industrija eksploziva. Važan eksploziv nitroglicerina priredio je talijanski kemičar Ascanio Sobrero (1812—1888). To je bio tekući eksploziv snažnog djelovanja, ali vrlo nepraktičan za upotrebu. Alfred Bernhard Nobel (1833—1896) otkrio je dinamit (1866), smjesu nitroglicerina i infuzorijske zemlje (danas se upotrebljavaju i drugi materijali), a 1867. godine počela je i komercijalna proizvodnja dinamita. Dinamit je umjesto za dobrobit i napredak upotrebljavan u mnoge nedopuštene svrhe i za rušenje. Nobel postaje zbog toga uvjereni pacifist, i osniva *Nobelovu zakladu* iz koje se svake godine 10. prosinca, na dan njegove smrti, dodjeljuje Nobelova nagrada za dostignuća u fizici, kemiji, medicini i književnosti, te nagrada za mir (širenje bratstva među narodima).

Kvantna fizika. Početak XX stoljeća obilježen je utemeljenjem kvantne fizike. Tada je (1901) njemački fizičar Max Karl Ernest Ludwig Planck (1858—1947) rastumačio zračenje crnog tijela modelom skokovitih promjena, napustivši načelo staro dvije tisuće godina, prema kojem se prirodne pojave ne zbivaju u skokovima (*natura non facit saltus*), već postupno uz kontinuirane promjene. Klasična fizika, koju je formulirao engleski prirodoslovac Isaac Newton (1642—1727), nije mogla objasniti spektralnu distribuciju zračenja. Planck je to uspio tek kada je postulirao da se zračenje može emitirati ili apsorbirati u diskretnim količinama. Minimalna je diskretna količina energije kvant energije $h\nu$, gdje je h Planckova konstanta ($h = 6,62620 \cdot 10^{-34}$ Js), jedna od temeljnih konstanti svemira, a ν frekvencija titranja oscilatora, jer je pretpostavljeno da crno tijelo sadrži oscilatore različitih frekvencija koji mogu emitirati ili apsorbirati zračenje. Planck je za svoje otkriće dobio Nobelovu nagradu za fiziku (1918). Dalji je razvoj kvantne fizike bio vrlo brz. Fizičar Albert Einstein (1879—1955) rastumačio je (1905) pomoću Planckove teorije fotoelektrični efekt (emitiranje elektrona s površine metala pod utjecajem ultraljubičastih i rendgenskih zraka) i za to je dobio Nobelovu nagradu za fiziku (1921). Danski fizičar i dobitnik Nobelove nagrade za fiziku (1922) Niels Hendrik David Bohr (1885—1962) postavlja teoriju strukture atoma (1913), koja je dobro objasnila spektar vodikova atoma, ali nije mogla rastumačiti pojave za atome s više elektrona. Njih će objasniti tek valna mehanika (v. *Atom*, TE1, str. 456). Početkom XX stoljeća bilo je poznato da atom ima finiju strukturu, a poznate su bile i dvije subatomske čestice: elektron i proton, a neutron je otkrio (1932) engleski fizičar James Chadwick (1891—1974) i za to je otkriće dobio Nobelovu nagradu za fiziku (1935). Pokusi su pokazali da elektron ima dvojnju prirodu, da je to subatomska čestica koja ujedno pokazuje i valna svojstva. Austrijski fizičar Erwin Schrödinger (1887—1961) izveo je valnu jednadžbu (1926), temeljnu jednadžbu valne mehanike, kojom je opisao valnu prirodu materije (Nobelova nagrada za fiziku, 1933). Takav

razvoj fizike omogućio je nove poglede na kemijsku vezu. W. Heitler i F. London primijenili su (1927) valnu jednadžbu na molekulu vodika, pa to predstavlja početak kvantne kemije (primjena kvantne mehanike na kemiju) i početak razvoja suvremene teorije valencije.

Razvoj teorije kemijske veze. Problem prirode kemijske veze zanimao je kemičare od početka znanstvene kemije. Jedna od najranijih teorija kemijske veze bila je predložena već početkom XIX stoljeća. J. J. Berzelius (1817) postavio je dualističku ili elektrokemijsku teoriju kemijskog spajanja na temelju elektrolize otopina i talina soli. Prema toj se teoriji elementi, koji su po prirodi ili elektropozitivni (metali, vodik) ili elektronegativni (nemetali), spajaju samo kada imaju naboj suprotnog predznaka. Elektrostatska sila drži na okupu u spoju takve atome. To je elektrokemijska teorija kemijske veze, koja se nije mogla primijeniti na organske spojeve, a ni na strukture sastavljene od istovrsnih atoma (npr. N_2 , O_3), pa je sredinom XIX stoljeća zaboravljena. Francuski kemičar Auguste Laurant (1807—1853) postavlja unitarnu teoriju kemijskog spajanja (1836), prema kojoj dosta nejasni *afinitet* ili *sila vezivanja* tjera elemente da tvore spojeve. Interes za električnu prirodu kemijske veze obnovio je S. Arrhenius svojom teorijom o elektrolitičkoj disocijaciji (1887). Početkom XX stoljeća postojalo je uvjerenje da je kemijska veza u anorganskim spojevima ionska (heteropolarna), a u organskim homeopolarna nepoznate prirode.

Znatna korak naprijed u teoriji kemijske veze učinili su (1916) neovisno dva znanstvenika. Teoriju ionske veze razvio je njemački fizičar i kemičar Walter Kossel (1888—1956), a američki kemičar Gilbert Newton Lewis (1875—1946) rastumačio je do tada nejasnu homeopolarnu vezu, pretpostavivši da atomi u kemijskoj vezi mogu imati zajedničke elektrone. Lewisovu teoriju prihvaća američki kemičar Irving Langmuir (1881—1957, Nobelova nagrada za kemiju, 1932), koji uvodi naziv *kovalencija* za vezu sa zajedničkim parom i *elektrovalencija* za ionsku vezu.

Otkriće elektrona (H. P. J. Thomson, 1897), Bohrov model vodikova atoma i razvoj valne mehanike omogućili su modernu formulaciju kemijske veze. Prvi su to učinili, kako je već spomenuto, Heitler i London (1927). Oni su otvorili put elektronskoj teoriji kemijske veze, nazvanoj *teorija valentnih struktura*. Njezinom su razvoju doprinijeli američki kemičar Linus Pauling (1901—, Nobelova nagrada, 1954) i američki fizičar John Clark Slater (1901—1976).

Gotovo istodobno razvija se paralelna teorija kemijske veze, nazvana *teorija molekularnih orbitala*. Za njen razvoj zaslužni su njemački fizičar Friedrich Hund (1896—), američki kemičar Robert Saunderson Mulliken (1896—, Nobelova nagrada za kemiju, 1966), njemački fizičar Erich Hückel (1896—) te engleski kemijski teoretičari sir John Lennard-Jones i Charles Alfred Coulson (1910—1974). Teorija valentnih struktura bila je odmah prihvaćena, jer je logični nastavak ranijih napora i odgovara kemijskoj intuiciji. Teorija molekularnih orbitala znatno je složenija i tek je nakon drugoga svjetskog rata prodrila u kemiju kao jedna od temeljnih kemijskih teorija. Kad se jedna ili druga teorija primjenjuju na velike molekule, tada se računske operacije nužno izvode na elektroničkom računalu. Tada je praktička prednost u teoriji molekularnih orbitala. Može se, međutim, pokazati da su obje teorije ekvivalentne, jer jedna i druga uspješno objašnjavaju temeljna svojstva kemijskih veza i elektronsku strukturu molekula.

Radioaktivnost. Usporedo s razvojem kvantne fizike, koja je bila pretežno teorijska disciplina, razvija se i nuklearna fizika i nuklearna kemija (v. *Nuklearna kemija*), koje su pretežno eksperimentalne discipline. Radioaktivnost (spontani prijelaz jednih kemijskih elemenata, odnosno nuklearnih vrsta, u druge popraćen emisijom ioniziranih atoma helija, elektrona i elektromagnetskog zračenja) prvi je zapazio (1896) francuski fizičar Antoine Henri Becquerel (1852—1908), uočivši djelovanje zračenja uranove rude na fotografsku ploču. Toj je pojavi dala naziv radioaktivnost poljsko-francuska fizičarka i kemičarka Maria Curie-Sklodowska (1867—1934), koja je u zajednici sa svojim suprugom, francuskim fizičarom Pierreom Curiejem

(1859—1906), otkrila radioaktivne elemente polonij i radij (1898). Becquerel i suprugu Curie za svoje su otkriće dobili Nobelovu nagradu za fiziku (1903), a Maria Curie dobila je još jednom Nobelovu nagradu, i to za kemiju (1911), za radove o kemiji polonija i radija.

Slijedeći važan korak učinio je engleski fizičar Ernest (kasnije lord) Rutherford (1871—1937, Nobelova nagrada za kemiju, 1908), koji je otkrio α -čestice i β -čestice te γ -zrake, i tako objasnio radioaktivno zračenje. Od njega potječe i (planetarni) model atoma, koji se sastoji od pozitivno nabijene jezgre oko koje kruže negativno nabijeni elektroni.

Atomski broj. Njemački fizičar Max Theodor Felix von Laue (1879—1960, Nobelova nagrada za fiziku, 1914) pokazao je pomoću x-zraka (otkrio ih 1895. godine njemački fizičar Wilhelm Konrad Röntgen, 1845—1923) da su kristali geometrijski građeni. Engleski fizičar Charles Glover Barkla (1877—1944) pokazao je da svaki element ogiba x-zrake na karakterističan način (Nobelova nagrada za fiziku, 1917). Engleski fizičar Henry Gwyn-Jeffreys Moseley (1887—1915) otkrio je da valna duljina tih karakterističnih x-zraka postaje to kraća što je veća atomska masa elementa. Sve to pokazuje da se atomu svakog elementa može pridodati karakteristični broj (atomska masa), koji je jednak nuklearnom naboju atoma. Kad se elementi poredaju po rastućem atomskom broju, očituje se periodski zakon. Tada se može rastumačiti i položaj nekih elemenata, npr. joda i telura, u periodskom sustavu. U tom sustavu, naime, telur dolazi prije joda iako ima veću atomsku masu, jer telur ima manji atomski broj (52) od joda (53). Odatle slijedi moderna definicija elementa: kemijski je element tvar sastavljena od atoma jednakoga atomskog broja.

Nuklearne reakcije. Osim kemijskih reakcija, koje se definiraju kao procesi u kojima se atomi reaktanata pregrupiraju i tako nastaju nove strukture bez promjene svojstava atoma, postoje i reakcije u kojima sudjeluju jezgre atoma. Takve reakcije nazivaju se nuklearne reakcije. Prilikom nuklearnih reakcija nastaju novi elementi, pa je tako ostvaren san alkemičara. Nuklearna je reakcija nepovratna, njezina brzina ne ovisi o vanjskim fizičkim i kemijskim činiocima, a prilikom nuklearne reakcije oslobađa se ogromna energija. Istraživanjem nuklearnih reakcija bavi se nuklearna znanost, koja obuhvaća nuklearnu fiziku, nuklearnu kemiju i nuklearnu tehnologiju. U posljednjih tridesetak godina nuklearna se znanost toliko razvila da je postala jedno od najvažnijih područja istraživanja u prirodnim znanostima.

Nuklearne reakcije mogu biti prirodne i umjetne. U prirodne nuklearne reakcije ubraja se spontana pretvorba jednog elementa u drugi, npr. urana ($^{238}_{92}\text{U}$) u olovo ($^{206}_{82}\text{Pb}$). Prva je umjetna nuklearna reakcija ostvarena 1919. godine kad je E. Rutherford izložio dušik radioaktivnom djelovanju radija i dobio kisik. U toj se nuklearnoj reakciji brza α -čestica (jezgra helijeva atoma) sudara s dušikovim atomom, a jezgra dušikova atoma hvata jezgru helijeva atoma i pri tome nastaje atom izotopa kisika s masom 17 ($^{17}_8\text{O}$) i proton: $^{14}_7\text{N} + ^4_2\text{He} \rightarrow ^{17}_8\text{O} + ^1_1\text{H}$ (izotopi su atomi istog elementa koji se međusobno razlikuju samo po masi, ali imaju ista kemijska svojstva). Poslije je utvrđeno da samo jedna α -čestica pobuđuje nuklearnu reakciju od oko 300000 takvih čestica koje prolaze kroz dušik. Nuklearne reakcije pobuđene prirodnom radioaktivnošću ograničene su na lake atome, jer α -čestice ne mogu prodrijeti do jezgara težih atoma, zbog toga što se tom prodoru suprotstavlja prevelik pozitivni naboj, koji postaje to veći što je veći atomski broj. Čim se to spoznalo, bilo je jasno da će se umjetna pretvorba teških atoma moći provesti ili α -česticama mnogo veće energije, koje će usprkos odbojnim silama prodrijeti u bombardiranu atomsku jezgru, ili česticama manjeg naboja i velike energije, kao što su npr. protoni. To se može postići u generatorima za ubrzanje čestica, pa se pristupilo konstrukciji takvih generatora. Prvi takav generator, nazvan akcelerator, konstruirali su 1929. godine engleski fizičar John Douglas Cockroft (1897—) i irski fizičar Ernest Thomas Sinton Walton (1903—). Njime su pretvorili litij u helij bombardiranjem protonima: $^7_3\text{Li} + ^1_1\text{H} \rightarrow ^4_2\text{He} + ^4_2\text{He}$. Cockroft i Walton dobili su Nobelovu nagradu za fiziku (1951). U takvom se akceleratoru čestice tokom ubrzanja kreću po pravcu, pa

je bilo nepogodno graditi tako duge generatore u kojima bi se mogle ubrzati čestice do željenih ogromnih energija. Skoro u isto vrijeme (1930) američki je fizičar Ernest Orlando Lawrence (1901—1958) konstruirao drugu vrst akceleratora, nazvan ciklotron, u kojem se čestice ubrzavaju krećući se po spirali. Za taj doprinos Lawrence je dobio Nobelovu nagradu za fiziku (1939). Konstruiran je (1945) akcelerator, nazvan sinhrotron, koji proizvodi protone ogromnih energija, a betatron je sinhrotron za ubrzanje β -čestica. U nas u Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu postoji manji ciklotron.

Pomoću akceleratora mogu se provesti najrazličitije umjetne nuklearne reakcije. Uspjelo je, također, proizvesti umjetne izotope. Oni ne postoje u prirodi, jer su nestabilni i radioaktivnom pretvorbom prelaze u stabilne izotope. Umjetni izotopi nazivaju se radionuklidima, a pojave u vezi s njima umjetna radioaktivnost. Umjetnu radioaktivnost otkrili su (1934) francuski fizičari Irène Joliot-Curie (1897—1956) i Frédéric Joliot (1900—1958, Nobelova nagrada za kemiju, 1935).

Kemijska industrija u XX stoljeću. Razvoj kemijske industrije u XX stoljeću raznolik je i vrlo brz; na njega su utjecali brz razvoj kemije i opći tehnološki napredak.

Jedan od najvažnijih podviga u kemijskoj industriji XX stoljeća jest industrijska proizvodnja amonijaka neposredno iz dušika i vodika. Problem sinteze amonijaka u laboratoriju riješio je njemački kemičar Fritz Haber (1868—1934). Njemu je uspjelo (1905) prirediti amonijak izravnim spajanjem plinovitog dušika i vodika ($\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$) uz pogodne kontaktne katalizatore (oksidi željeza, kalija, molibdena, aluminija itd.). Haber je dobio Nobelovu nagradu za kemiju (1918). Međutim, put od znanstvenog rješenja do tehnološke provedbe sinteze amonijaka nije bio jednostavan. Bio je, osim toga, potreban takav tehnološki postupak u kojem će se, iz gospodarskih razloga, upotrebljavati dušik iz zraka. Amonijak je bio potreban za proizvodnju amonij-sulfata, dušikova umjetnog gnojiva, a jeftini postupak dobivanja amonijaka srušio bi monopol čilske salitre na tržištu dušikovih gnojiva, a ujedno bi se uklonila bojazan od iscrpljivanja nalazišta u Čileu. Haber je svoj postupak sinteze amonijaka prodao tvornici B.A.S.F. (Badische Anilin- und Sodafabrik A.G.), koja je povjerila Karlu Boschu (1874—1940) da pronađe tehnološko rješenje. Bosch je uočio da za gospodarski opravdanu proizvodnju amonijaka treba vrlo visok tlak i vrlo visoka temperatura. Problem se, dakle, sveo na pronalaženje pogodnih materijala, koji mogu izdržati visoke tlakove i temperature što se pojavljuju prilikom sinteze amonijaka. Bosch nije našao pogodan materijal, ali je svojom zamisli otvorio put industrijskoj kemiji i tehnologiji visokih tlakova. Konstruirao je cilindrični reaktor sa dvije stijenke. U vanjskom dijelu između dva cilindra nalazi se relativno hladna smjesa vodika i dušika pod tlakom od 20 MPa, a u unutrašnjem cilindru spaja se vodik s dušikom i nastaje amonijak. Tu je tlak od 20 MPa i temperatura od 773 K, koja se dijelom održava i toplinom oslobođenom za vrijeme reakcije. Materijal stijenke unutrašnjeg cilindra mora biti otporan samo na visoku temperaturu, a materijal stijenke vanjskog cilindra otporan samo na visoki tlak. Za vanjski cilindar pogodan je obični čelik koji može lako izdržati tlak od 20 MPa na umjerenoj temperaturi, a za unutrašnji cilindar upotrijebljen je, nakon dužeg traganja i eksperimentiranja, krom-čelik s vrlo malo ugljika. Taj se postupak (Haber-Boschov postupak) počeo primjenjivati pred prvi svjetski rat. Boschu je donio polovicu Nobelove nagrade za kemiju (1931).

Drugu je polovicu nagrade dobio njemački industrijski kemičar Friedrich Karl Rudolf Bergius (1884—1949) za doprinos razvoju upotrebe visokih tlakova u kemiji i kemijskoj tehnologiji, što je kasnije (1935) upotrijebljeno za hidrogenaciju ugljena i teških ulja za dobivanje goriva za motore s unutrašnjim izgaranjem (v. *Hidrogenacija*, TE 6, str. 386).

U XX stoljeću razvile su se dvije velike grane kemijske industrije: industrija umjetnih vlakana i polimera (v. *Polimerizacija i polikondenzacija*) i industrija plastičnih masa i umjetnih smola (v. *Plastične mase i umjetne smole*), koje su karakteristične za naše doba (doba plastičnih tvari). Od umjetnih polimernih materijala naročito su upotrebljivi viskoza, Neopren i Nylon.

Viskozu su pripravili engleski industrijski kemičari Charles Frederick Cross (1855—1935) i Edward John Bevan (1856—1921) iz celuloze, Neopren američki kemičari Wallace Hume Carothers (1896—1937) i Julius Arthur Niewland (1878—1936) polimerizacijom klorbutadiena (kloroprena), a Nylon W. H. Carothers iz poliamidnih smola u istraživačkom laboratoriju tvornice Du Pont u SAD. Nylon je poslije drugoga svjetskog rata gotovo svugdje zamijenio tradicionalne prirodne materijale, npr. u odjeći, obući, ribarstvu, planinarstvu, industriji, medicini, kirurgiji, farmaceutskoj kemiji, kućanstvu itd. Nylon je tako postao prisutan u životu modernog čovjeka i on je jedan od znakova raspoznavanja civilizacije druge polovice XX stoljeća.

Poslije drugoga svjetskog rata u Velikoj Britaniji proizveden je Terylen kondenzacijom tereftalne kiseline i etilen-glikola te polimerizacijom nastalog monomera, koji ima sličnu primjenu kao Nylon.

Prve priprave polimera bile su zapravo slučajne. Tražio se metodom pokušaja i pogreške najbolji način priprave, jer se nisu poznavali struktura polimera i mehanizam polimerizacije. Njemački kemičar Hermann Staudinger (1881—1965) proučavao je svojstva i strukturu polimera i drugih velikih molekula (makromolekula). Za svoja istraživanja na području makromolekularne kemije dobio je polovicu Nobelove nagrade za kemiju (1953). Drugi njemački kemičar Karl Ziegler (1898—1973) i talijanski kemičar Giulio Natta (1903—) pokazali su kako se pogodnim katalizatorima može usmjeriti polimerizacija i tako dobiti polimeri željenih svojstava. Oni su, također, dobili Nobelovu nagradu za kemiju (1963). Njihove je rezultate moguće upotrijebiti u pripravi plastičnih masa. Suvremena je tehnologija polimera, između ostalog, usmjerena na pripravu heterocikličkih polimera koji su otporni na visoke temperature.

Još je u XIX stoljeću bila poznata umjetna plastična masa dobivena iz celuloze (v. *Celuloza*, TE2, str. 564; *Celulozni derivati*, TE2, str. 581). Englez Alexander Parkes dobio je ksilonit (1865) iz nitroceluloze i malog dodatka kamfora. Taj su materijal u SAD neovisno otkrili braća Hyatt (1869); nazvali su ga celuloid. Celuloid je lako zapaljivi materijal i tek kad je nitroceluloza zamijenjena celuloznim acetatom, celuloid je našao široku primjenu.

Početkom XX stoljeća priređen je bakelit, jedna od najupotrebljivijih plastičnih masa, jer je vrlo tvrd, otporan na vodu i otapala, a ne provodi električnu struju. Priredio ga je 1909. belgijsko-američki kemičar Leo Hendrik Baekeland (1863—1944) iz fenola (v. *Fenoli*, TE 5, str. 388) i formaldehida uz dodatak punila.

Polivinil-klorid je polivinilna smola koja se dobiva polimerizacijom vinil-klorida. Vinil-klorid dobiva se od prirodnih sirovina: od klora iz morske soli (v. *Klor*) i acetilena iz kalcij-karbida, koji se proizvodi od vapnenca i koksa (v. *Kalcij*, TE 6, str. 638). Polivinil-klorid je bijeli termoplastični prah koji se prerađuje u plastične predmete s plastifikatorom ili bez njega (v. *Otapala i omekšivači*), koji se dodaje krutim plastičnim masama i lakovima radi omekšavanja i povećavanje elastičnosti, npr. esteri ftalne i fosforne kiseline, pri čemu se dobivaju fleksibilni, odnosno tvrdi proizvodi.

Mnoge stare kemijske industrijske grane, poznate od davnih vremena, kao npr. industrija vrenja (v. *Tehnička mikrobiologija*), sapuna (v. *Sapuni*), kozmetike i mirisa (v. *Kozmetika*), stakla (v. *Staklo*), porculana, kože (v. *Kožarstvo*), prehrambena industrija (v. *Konzerviranje hrane*; v. *Proteinske namirnice*), industrija boja i lakova (v. *Bojila*, TE2, str. 84; v. *Pigmenti*; v. *Lakovi i boje*; v. *Prirodne boje i bojila*), papira (v. *Papir*), duhana, lijekova (v. *Lijekovi*), antibiotika (v. *Antibiotici*, TE 1, str. 302), poboljšale su tehnološke postupke zahvaljujući novim znanstvenim dostignućima u kemiji. Velika je odlika kemijske industrije našeg doba da su metode pokušavanja i čiste empirije odbačene i da se tehnološki progres temelji na znanstvenim istraživanjima i točnoj kontroli proizvodnog procesa, gdje je vrlo važna kontrola proizvodnje elektroničkim računalima. Takvi postupci naročito se upotrebljavaju u petrokemiji (v. *Petrokemija*) i preradi nafte (v. *Nafta*).

Podjela kemije

Kemija se tijekom svojeg razvoja toliko razvila da je iz praktičkih razloga razvrstana na uža područja. Između temeljnih i primijenjenih kemijskih disciplina nema oštiri granica. Područja su temeljne kemije: anorganska kemija, organska kemija ili kemija ugljikovih spojeva, analitička kemija (v. *Kemijska analiza*; v. *Instrumentalne metode analitičke kemije*, TE 6, str. 494), fizička kemija, nuklearna kemija (v. *Atomska jezgra*, TE 1, str. 479) i biokemija. Biokemija je danas (iako u budućnosti može postati mnogo važnija) manje zanimljiva za tehniku, osim nekih naročitih područja, npr. neke grane biokemijskog inženjerstva (v. *Enzimi*, TE 5, str. 334). Područja su primijenjene kemije: tehnološka kemija, agrikulturna kemija, medicinska i farmaceutska kemija, prehrambena kemija, toksikološka kemija, rudarska kemija, arheološka kemija itd.

Anorganska kemija je grana kemije koja obuhvaća sve elemente i njihove spojeve osim organskih spojeva ugljika, a tradicionalno se razvrstava na opću anorgansku kemiju i na sistematiku elemenata i njihovih spojeva. Opća anorganska kemija obuhvaća temeljne pojmove i zakone, od kojih mnogi vrijede za cijelu kemiju. Sistematika anorganske kemije obuhvaća pregled fizičkih i kemijskih svojstava elemenata i spojeva.

TEMELJNI ZAKONI KEMIJSKOG SPAJANJA I PERIODSKI SUSTAV ELEMENATA

Postoje četiri temeljna zakona kemijskog spajanja prema masi (težini) i jedan zakon kemijskog spajanja prema volumenu.

Zakon o održanju mase otkrio je i formulirao A. L. Lavoisier. Prema tom zakonu nikakve se promjene ne mogu opaziti u ukupnoj masi svih tvari koje sudjeluju u kemijskoj reakciji. Hans Landolt (1831—1910), švicarski fizički kemičar, vrlo je preciznim mjerenjima odredio taj zakon s točnošću od 10^{-7} . Prema Einsteinovoj teoriji relativnosti, međutim, mora se pri svakoj kemijskoj reakciji dio ukupne mase m reaktanata pretvoriti u energiju E kemijske reakcije prema relaciji: $E = mc^2$, gdje je c brzina širenja svjetlosti ($2,997925 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$). Odatle slijedi da bi točnost vaganja morala biti najmanje 10^{-10} da bi se ustanovio gubitak mase koja se pretvorila u reakcijsku energiju. Ako je reakcijski sustav zatvoren, zakon o održanju mase vrijedi općenito, jer su mase i energije u zatvorenom sustavu uvijek konstantne. Budući da se pri nuklearnim reakcijama oslobađa velika energija, što ujedno znači i veliki gubitak mase, za njih ne vrijedi zakon o održanju mase u klasičnoj formulaciji.

Zakon stalnih masenih omjera otkrio je J. L. Proust (1797), a objavio ga 1799. godine. Prema tom zakonu određeni kemijski spoj uvijek sadrži određene kemijske elemente u stalnom masenom omjeru. J. S. Stas je potvrdio ispravnost toga zakona vrlo preciznim mjerenjima (oko 1860). Otkrićem izotopa zakon stalnih masenih omjera malo je modificiran, jer će kemijski spojevi sadržavati iste kemijske elemente u istom masenom omjeru, samo kad je raspodjela izotopa ujednačena.

Zakon masenih višekratnika otkrio je J. Dalton (1803), a on glasi: kad se dva elementa spajaju u više kemijskih spojeva, mase su jednog od elemenata, koje se spajaju s određenom masom drugog elementa, višekratnici određene mase. Točnost toga zakona provjerili su najprije J. J. Berzelius (1810—1812), a kasnije J. S. Stas (1849).

Zakon spojnih ili ekvivalentnih masa otkrio je J. B. Richter (1791), a objavio 1792. godine. Prema tom zakonu mase dvaju elemenata (ili višekratnici tih masa) koje reagiraju s jednakom masom nekog trećeg elementa reagiraju i međusobno, a isto tako i s određenom masom nekog četvrtog elementa. Mase elemenata koje ulaze u međusobne kemijske reakcije nazivaju se spojnim masama ili ekvivalentnim masama. Ekvivalentna masa vodika uzima se kao jedinica. Zakon se spojnih ili ekvivalentnih masa može definirati i drukčije: elementi se međusobno spajaju u kemijske spojeve u omjeru svojih ekvivalentnih masa ili višekratnika tih masa. Budući da su u prošlom stoljeću vrijednosti atomskih masa bile nesigurne, mnogi su prirodoslovci (kao npr. H. Davy) radije upotrebljavali ekvivalentne mase. Danas je si-

tuacija bitno različita. Međunarodni sustav jedinica (*Système International d'Unités*, SI) postao je (1960) odlukom Generalne konferencije za utege i mjere obveznim za sve zemlje potpisnice Konvencije o metru (pa tako i za Jugoslaviju). Međunarodni savez za čistu i primijenjenu kemiju (*International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC) prihvatio je (1970) SI-sustav i preporučio nazive i simbole kemijskih veličina i onih fizičkih veličina koje su važne za kemiju. Ta preporuka sadrži i preciznu definiciju mola: mol je količina tvari određene kemijske formule koja sadrži toliko čestica ili skupina čestica koliko ima atoma u 0,012 kg ugljikova izotopa ^{12}C . Te čestice mogu biti atomi, molekule, ioni, elektroni itd., ili točno definirane skupine takvih čestica. Npr. 1 mol sumporne kiseline (H_2SO_4) ima masu 0,098 077 6 kg, a magnezijev dikation (Mg^{2+}) 0,024 305 kg. Novom je definicijom mola ekvivalent mase kao jedinica zastario i ne preporučuje se njegova upotreba.

Zakon spojin volumena otkrio je J. L. Gay-Lussac (1808). Zakon glasi: volumeni plinova koji međusobno reagiraju ili nastaju kemijskom reakcijom stoje u omjeru malih prirodnih brojeva, kad su mjerenja obavljena pri stalnim fizičkim uvjetima (stalna temperatura i tlak).

Periodski sustav elemenata. Prema suvremenoj definiciji periodskog zakona fizička i kemijska svojstva elemenata i njihovih spojeva periodička su funkcija atomskih brojeva. Mendeljejev je u svojem izvornom radu (1869) naveo tzv. periodski sustav elemenata kratkih perioda. U novije se vrijeme upotrebljava periodski sustav elemenata dugih perioda (tabl. 3), koji je pregledniji, jer bolje prikazuje sličnost elemenata i oštrije razlučuje elemente različitih svojstava.

Do danas je poznato 106 elemenata (posljednja tri elementa otkrivena su nedavno pa je većina njihovih svojstava još nepoznata). Elementi su svrstani u periodskom sustavu u sedam horizontalnih redova, koji se nazivaju periode. Prva je perioda vrlo kratka (sadrži dva elementa), druga i treća perioda su kratke (sadrže svaka po osam elemenata), četvrta i peta su duge periode (po 18 elemenata), šesta je perioda vrlo duga (32 elementa), a sedma nepotpuna (sa 20 elemenata). Svaka perioda, osim prve, počinje alkalijskim metalom, a sve završavaju, osim sedme, plemenitim plinom. Unutar četvrte, pete, šeste i sedme periode nalaze se prijelazni elementi, a unutar šeste i sedme periode unutrašnji prijelazni elementi, lantanidi (v. *Rijetke zemlje*) i aktinidi (v. *Aktinij i aktinidi*, TE 1, str. 46). Periode čine osam okomitih skupina, a svaka skupina sastoji se od dvije podskupine (A i B). Podskupina VIIIA često se označuje kao nulta podskupina. Elementi iste podskupine imaju vrlo slična fizička i kemijska svojstva. Metali su na lijevoj strani i u sredini periodskog sustava, a nemetali na desnoj strani. Polumetali ili metaloidi nalaze se na prijelazu između metala i nemetala. Budući da elementi u donjem lijevom dijelu periodskog sustava imaju najizrazitija metalna svojstva, a elementi u gornjem desnom dijelu nemetalna svojstva, metaloidi se nalaze u dijagonalnom području od sredine prema donjem desnom dijelu periodskog sustava. Metaloidi su slijedeći elementi: bor (v. *Bor*, TE 2, str. 110), silicij (v. *Silicij*), germanij (v. *Germanij*, TE 6, str. 124), arsen (v. *Arsen*, TE 1, str. 423), antimon (v. *Antimon*, TE 1, str. 308), telur (v. *Telur*) i polonij. Općenito, slijeva nadesno kroz periodu smanjuju se metalna, a rastu nemetalna svojstva elemenata. Ta se podjela elemenata dobro poklapa s nekim njihovim karakterističnim fizičkim svojstvima, npr. s električnim svojstvima, jer su metali vodiči, metaloidi poluvodiči, a nemetali izolatori.

Periodski sustav elemenata dobio je svoje puno značenje tek razvojem kvantne teorije elektronske strukture atoma, jer raspored elektrona oko jezgre atoma određuje položaj elemenata u periodskom sustavu i njihova svojstva, a odatle i strukturu periodskog sustava. Prema suvremenom shvaćanju atom je agregacija elementarnih čestica (elektron, proton, neutron itd.) koja zadržava svoju cjelovitost u kemijskim promjenama, te je karakteristična za određeni element i njegove izotope. Atomski broj elementa jednak je broju protona, odnosno broju pozitivnih naboja jezgre njegova atoma. Prema tome, atomski je broj jedinstvena karakteristika svakog elementa, pa je kemijski element takva tvar u kojoj svi atomi imaju isti atomski broj.

Tablica 3
PERIODSKI SUSTAV ELEMENATA DUGIH PERIODA

Podskupina Perioda	I A	II A	III A																IV A	V A	VIA	VII A	VIII A	IB	II B	III B	IV B	V B	VIB	VII B	VIII B
1.	^1H																								^3B	^{12}C	^{14}Si				^2He
2.	^3Li	^4Be																							^9F	^{16}O	^{17}Cl				^{10}Ne
3.	^{11}Na	^{12}Mg																							^{13}Al	^{32}Ge	^{33}As	^{51}Sb	^{83}Bi	^{85}At	^{18}Ar
4.	^{19}K	^{20}Ca																							^{31}Ga	^{76}Se	^{77}Br	^{35}Br	^{52}Te	^{86}Kr	^{36}Kr
5.	^{37}Rb	^{38}Sr																							^{49}In	^{116}Sn	^{117}Sb	^{53}I	^{84}Po	^{86}Xe	^{54}Xe
6.	^{55}Cs	^{56}Ba																							^{81}Tl	^{208}Pb	^{209}Bi	^{84}Po	^{86}Rn	^{86}Rn	^{86}Rn
7.	^{87}Fr	^{88}Ra																							^{89}Ac	^{226}Ra	^{227}Ac	^{89}Ac	^{89}Ac	^{89}Ac	^{89}Ac

Svakoj od perioda odgovara jedna kvantna razina ili ljuska, koje se označuju slovima *K, L, M, N, O, P* i *Q*; te oznake potječu od prve sistematike rendgenskih spektara. Svaka ljuska ima finiju strukturu i sastoji se od atomskih orbitala definiranih glavnim kvantnim brojem *n*, azimutskim kvantnim brojem *l*, magnetskim kvantnim brojem *m* i spinskim kvantnim brojem *s*. Kvantni brojevi mogu poprimiti slijedeće vrijednosti: $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$; $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$; $m = l, l - 1, \dots, -(l - 1), -l$; $s = \frac{1}{2}$ i $-\frac{1}{2}$. Atomske se orbitale označuju kvantnim

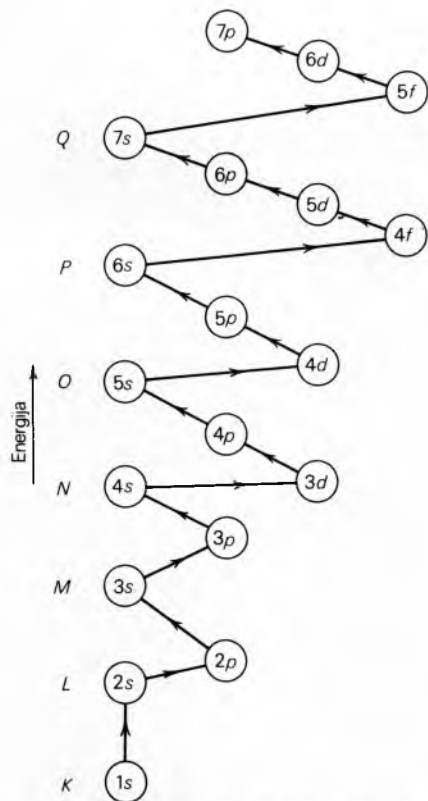
brojevima *n* i *l*: $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, \dots$. Broj označuje glavni kvantni broj *n* (1, 2, 3, 4, ...), a slovo azimutski kvantni broj *l* (*s, p, d, \dots*), jer su atomske orbitale s obzirom na vrijednosti broja *l* označene prema shemi:

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$

$$\text{oznaka} = s, p, d, f, g, \dots$$

Oznake *s, p, d* i *f* početna su slova engleskog nazivlja za spektralne linije karakterističnog oblika: *sharp, principal, diffuse* i *fundamental*. Budući da je *m* ovisan o *l*, on određuje koliko ima *l* orbitala. Tako postoji jedna *s*, tri *p*, pet *d* i sedam *f* orbitala.

Načela gradnje periodskog sustava elemenata sastoje se od tri pravila: 1) Elektroni popunjavaju, u skladu s načelom minimuma energije, najprije orbitale niže energije, a zatim orbitale više energije, za koje vrijede slijedeći odnosi: *a*) orbitale *np* imaju višu energiju od orbitala *ns*, ali su niže energije od orbitala $(n + 1)s$; *b*) orbitale *nd* približno su iste energije kao orbitale $(n + 1)s$, ali su niže energije od orbitala $(n + 1)p$; *c*) orbitale *nf* približno su iste energije kao orbitale $(n + 1)d$. 2) Jednu atomsku orbitalu prema Paulijevu načelu zabrane (otkrio ga je švicarski fizičar Wolfgang Pauli, 1900–1958, Nobelova nagrada za fiziku, 1945) mogu popuniti najviše dva elektrona, ako su im spinovi suprotnog smjera; to je važna spoznaja, jer su fizička i kemijska svojstva elemenata i periodski zakon rezultat prirodnog zakona sadržanog u Paulijevu načelu. 3) Ako elektroni popunjavaju orbitale iste energije (tzv. degenerirane orbitale), tada to čine tako da broj paralelnih spinova bude maksimalan; to je pravilo otkrio F. Hund.



Sl. 5. Shema popunjavanja atomskih orbitala

Raspored elektrona po orbitalama naziva se elektronska konfiguracija atoma. Redoslijed popunjavanja atomskih orbitala prikazuje shema na sl. 5. Energija pojedine orbitale ovisi o popunjenosti ostalih orbitala, pa shema na sl. 5 općenito vrijedi za elektrone u temeljnom stanju elementa uz pojedinačna odstupanja. Na temelju načela gradnje i sheme popunjavanja atomskih orbitala postoje slijedeće potpune elektronske konfiguracije ljuski:

$$\begin{aligned} K\text{-ljuska: } & 1s^2 \\ L\text{-ljuska: } & 2s^2 2p^6 \\ M\text{-ljuska: } & 3s^2 3p^6 \\ N\text{-ljuska: } & 4s^2 3d^{10} 4p^6 \\ O\text{-ljuska: } & 5s^2 4d^{10} 5p^6 \\ P\text{-ljuska: } & 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 \\ Q\text{-ljuska: } & 7s^2 5f^{14} 5d^{10} 7p^6 \end{aligned}$$

EkspONENTI orbitala označuju maksimalnu okupiranost orbitala. Budući da postoje jedna *s*, tri *p*, pet *d* i sedam *f* orbitala, a u svaku orbitalu stanu dva elektrona suprotnog spina, u orbitalu *s* stanu 2, u orbitale *p* ukupno 6, u orbitale *d* 10 i u orbitale *f* 14 elektrona. To je i objašnjenje za duljine pojedinih perioda.

Pri gradnji elektronske konfiguracije nekih elemenata pojavljuju se anomalije. Npr. normalna gradnja elektronske konfiguracije kroma trebala bi imati slijedeći potpuni oblik: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4d^4$. Međutim, temeljno stanje kroma na osnovi spektroskopskih istraživanja ima elektronsku konfiguraciju: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s 4d^5$. Taj je oblik stabilniji od potpunog, jer je elektronsko stanje atoma kroma najstabilnije sa pet nesparenih *d* elektrona paralelnog spina (Hundovo pravilo). Da se to stanje postigne, premješta se jedan *s* elektron u orbitalu *d*, a taj se gubitak energije kompenzira stabilizacijom čitave strukture. Dokaz je za to temeljno stanje Cr^+ , koji ima elektronsku konfiguraciju $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4d^5$, koja je spektroskopski određena, jer elektron koji prvi napusti atom kroma izlazi iz orbitala *s*. U tabl. 4 navedeni su još neki primjeri odstupanja od načela gradnje.

Tablica 4
PRIMJERI Odstupanja od načela gradnje

Element	Atomski broj	Konfiguracija valentnih elektrona	
		očekivana	stvarna
Cu	29	$3d^9 4s^2$	$3d^{10} 4s$
Mo	42	$4d^4 5s^2$	$4d^5 5s$
Pd	46	$4d^8 5s^2$	$4d^{10}$
Ag	47	$4d^9 5s^2$	$4d^{10} 5s$
Pt	78	$4f^{14} 5d^8 6s^2$	$4f^{14} 5d^9 6s$
Au	79	$4f^{14} 5d^9 6s^2$	$4f^{14} 5d^{10} 6s$

Već je spomenuto da je položaj svakog elementa u periodskom sustavu točno određen njegovim atomskim brojem. No, jednom je elementu ipak teško odrediti položaj u periodskom sustavu. To je element vodik (v. *Vodik*), koji je najrašireniji element u prirodi. Može se smatrati članom IA podskupine, jer ima samo jedan elektron u orbitali *s*, slično kao i elementi koji se ubrajaju u skup alkalijskih metala (*Li, Na, K, Rb, Cs, Fr*). Međutim, kako mu nedostaje samo jedan elektron do stabilne elektronske konfiguracije plemenitih plinova, mogao bi biti članom VIIB podskupine, koja sadrži halogene elemente (*F, Cl, Br, I, At*). Po svojim fizičkim (npr. ionizacijski potencijal) i kemijskim svojstvima (npr. elektronegativnost) ne pripada niti jednoj od tih dviju podskupina periodskog sustava, pa ipak ga većina autora svrstava u IA podskupinu, a neki (npr. L. Pauling) istodobno u IA i VIIB podskupinu. U sistematici kemijskih elemenata i spojeva obično se vodik izdvaja i posebno obrađuje.

Elektroni atoma svrstavaju se u vanjske, koji se nazivaju valentnim elektronima, i služe za formiranje kemijske veze, a najvećim su dijelom odgovorni za naročita svojstva elemenata, i u unutrašnje elektrone, koji zadržavaju svoju konfiguraciju gotovo nepromijenjenu pri stvaranju spojeva. S obzirom na elek-

tronsku strukturu vanjske ljuske svi elementi, osim vodika, mogu se svrstati u pet blokova.

Blok plemenitih plinova sadrži He, Ne, Ar, Kr, Xe i Rn (v. *Plemeniti plinovi*). Njihove valentne ljuske potpuno su popunjene, pa su ti elementi neaktivni, iako mogu tvoriti spojeve u reakciji s vrlo aktivnim tvarima.

Blok s sadrži elemente prve i druge (IA i IIA) podskupine periodskog sustava (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba i Ra), koji u valentnoj orbitali s imaju jedan ili dva elektrona. Elementi su toga bloka vrlo elektropozitivni metali koji tvore ione; oni imaju fiksnu valenciju, koja je jednaka broju podskupine, u gotovo svim svojim spojevima.

Blok p sadrži elemente od IIIB do VIIIB podskupine periodskog sustava (sl. 6). U taj blok ulazi 25 elemenata, od kojih su 7 metali, 7 polumetali i 11 nemetali. Obično im valencija odgovara broju podskupine ili broju podskupine umanjenom za dva.

IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	
B	C	N	O	F	
Al	Si	P	S	Cl	
Ga	Ge	As	Se	Br	Nemetali
In	Sn	Sb	Te	I	
Tl	Pb	Bi	Po	At	
					Polumetali

Sl. 6. Blok p elemenata u periodskom sustavu

Blok d sadrži prijelazne metale (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Fr, Pt, Au, Hg). Oni tvore obojene ione, koji su paramagnetični. Imaju vrlo različite valencije, tvore komplekse i katkada posjeduju izrazita katalitička svojstva. Zbog razlika u elektronskoj strukturi i naravno u kemijskom ponašanju između elemenata Cu, Zn, Ag, Cd, Au i Hg, koji imaju d orbitale potpuno popunjene (d^{10}), i ostalih elemenata d-bloka, još uvijek postoje razlike u mišljenjima o preciznoj definiciji grupe prijelaznih metala.

Blok f obuhvaća lantanide (ili lantanone) i aktinide (ili aktinone), koji se zajedničkim imenom nazivaju unutrašnjim prijelaznim metalima. Kako je vrlo mala energijska razlika između valentnih orbitala lantanida i aktinida, elementi unutar lantanidne i aktinidne serije imaju vrlo slična kemijska svojstva. Štoviše, jer su energetske razlike između 5f, 6d i 7s elektrona neznatne, može se govoriti jedino o vjerojatnim elektronskim konfiguracijama aktinida.

TIPOVI KEMIJSKE VEZE

O tipu i prirodi kemijske veze određuje raspodjela valentnih elektrona, koji sudjeluju u tvorbi veze. Tri su granična tipa kemijske veze, koji se bitno razlikuju prema raspodjeli valentnih elektrona. To su ionska, kovalentna i metalna veza (o metalnoj vezi bit će riječi kasnije).

Duljina i energija veze karakteristični su parametri kemijske veze. Duljina veze je ravnotežni razmak između jezgara atoma koji sudjeluju u tvorbi veze. Energije veze (osim za dvoatomske molekule) hipotetičke su vrijednosti definirane postulatom, prema kojem je energija atomizacije nekog spoja (energija rastavljanja spoja u sastavne atome) jednaka zbroju energija veza u tom spoju. Grubo rečeno, energija veze jednaka je energiji potrebnoj za disocijaciju veze. Taj parametar nije teorijski opravdan, ali ima veliku praktičnu vrijednost, npr. u termokemiji. Jakost kemijske veze smanjuje se s povećanjem duljine veze. Međutim, udaljenost među atomima ne može, osim nasilno, postati manja od duljine veze, jer djeluju jake sile odbijanja. Odatle slijedi da je duljina veze ravnotežno stanje između pri-

vlačnih i odbojnih sila među atomima koji tvore tu vezu. Budući da je udaljenost među atomima bitan preduvjet za formiranje kemijske veze, oni moraju doći blizu jedan drugome. To se postiže sudarima, a od mnogih sudara samo malo njih pobuđuje stvaranje kemijske veze.

Ionska veza. Ionska veza nastaje između atoma elemenata s malom energijom ionizacije i atoma s velikim elektronskim afinitetom. Atom male energije ionizacije (elektropozitivan atom) lakše predaje elektron (elektron-donor, od latinskog *donare* darivati), i pri tom postaje kation (pozitivno nabijen ion). Atom velikog elektronskog afiniteta (elektronegativan atom) lako prima elektron (elektron-akceptor, od latinskog *acceptare* primati) i pri tom postaje anion (negativno nabijeni ion). Elektronske konfiguracije kationa i aniona poprimaju energijski povoljnije konfiguracije odgovarajućih plemenitih plinova. To znači da ionska veza omogućuje atomima koji sudjeluju u njevoj tvorbi, da postignu niže, stabilnije energijsko stanje od njihova normalnog stanja. Ionsku vezu vrlo lako ostvaruju alkalijski i zemnoalkalijski elementi, kao elektron-donori, s halogenim elementima, kao elektron-akceptorima (alkalijski i zemnoalkalijski halogenidi). Budući da takvi spojevi nastaju čistom ionskom vezom, oni se nazivaju ionskim spojevima. Pogodan je primjer za prikaz ionske veze spoj kalij-klorid KCl. Potpune su elektronske konfiguracije kalija i klora: K($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$) i Cl($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$). Kalij lako gubi elektron iz orbitale 4s (prvi je ionizacijski potencijal kalijeva atoma vrlo nizak, 4,34 eV) i prelazi u kation K^+ , koji tada ima elektronsku konfiguraciju K^+ ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$), koja odgovara konfiguraciji argona Ar($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$). Elektron iz orbitale 4s kalija prima klor u svoju orbitalu 3p i prelazi u klorid-ion Cl^- , koji ima elektronsku konfiguraciju Cl^- ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$), koja također odgovara konfiguraciji argona. Zbog suprotnih naboja iona kalij i klor drže se zajedno i daju ionski spoj kalij-klorid. Temeljne značajke ionskih spojeva rezultat su naročite prirode ionske veze. Budući da je ionska veza elektrostatske prirode, ona nije usmjerena, pa elektrostatsko privlačenje djeluje snažno oko cijelog iona. Ionski se spojevi kristaliziraju u vrlo dobro zbijenim strukturama velike tvrdoće i visokog tališta, a lako su topljivi u vodi, jer molekule vode stabiliziraju oslobođene ione.

Kovalentna veza. Kovalentnu vezu tvore nemetali međusobnim spajanjem, a ona nastaje stvaranjem zajedničkih elektronskih parova, pa oba atoma koji sudjeluju u tvorbi veze imaju zajedničku elektronsku konfiguraciju, koja je energijski povoljnija (stabilnija) od konfiguracije samih atoma. Ako spomenuti uvjeti nisu ispunjeni, ne stvara se kemijska veza. Ilustrativan je primjer vodikove molekule H_2 , koja je stabilna, i nestabilne helijeve molekule He_2 . Vodikova molekularna struktura H_2 energijski je stabilnija (energija veze molekule vodika iznosi 435,1 kJ/mol) od dva pojedinačna vodikova atoma, a molekularna struktura helija He_2 energijski je nestabilnija u usporedbi sa dva helijeva atoma.

Svaki elektronski par čini jednu kovalenciju, koja se u grafičkim prikazima kemijskih formula označuje crticom, npr. H—H. Karakteristike su kovalentne veze: valentnost, zasićenost i usmjerenost. Valentnost je svojstvo atoma da tvori kemijsku vezu. Zasićenost kovalentne veze ogleda se u postizanju energijski najpovoljnije elektronske konfiguracije kovalentnog spoja. Npr., u prirodi pri normalnim uvjetima uvijek se nalazi amonijak NH_3 , a nikada spoj NH_3^+ . Kovalentna veza pokazuje izrazitu usmjerenost. Tako npr. metan CH_4 ima četiri atoma vodika smještena u vrhovima tetraedra u središtu kojega se nalazi atom ugljika. Svojstvo usmjerenosti najčešće vodi do visoke simetrije kovalentnih spojeva.

Uspješna teorija kemijske veze mora objasniti te značajke kovalentne veze. Takve su teorije nastale primjenom valne mehanike na kemiju. Postoje dvije suvremene teorije kemijske veze (i strukture molekula): teorija valentnih struktura i teorija molekularnih orbitala.

Teorija valentnih struktura pomoću novih ideja, kao npr. uvođenjem hibridizacije ili miješanja valentnih atomskih orbitala (L. Pauling, 1931), objasnila je valentnost, zasićenost i usmjerenost kovalentne veze. Tako se npr. tetraedrijska struktura silicij(IV)-fluorida SiF_4 tumači miješanjem jedne s i triju p orbitala

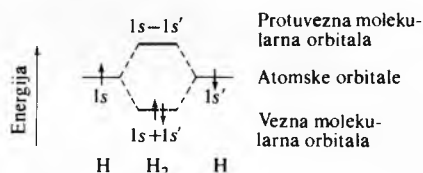
silicijeva atoma, pa nastaju četiri sp^3 hibrida, koji vežu četiri atoma fluora, a četiri tako nastale veze usmjerene su u uglove tetraedra, jer je to energijski optimalna elektronska i geometrijska struktura molekule za sp^3 hibridizaciju. Najvažnije vrste hibridizacije vide se u tabl. 5.

Tablica 5
VRSTE HIBRIDIZACIJE

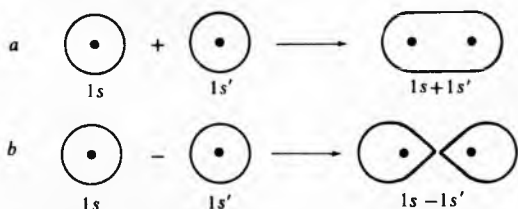
Hibrid	Broj hibrida	Usmjerenost hibrida u prostoru	Primjeri
sp	2	kolinearna (digonska)	BeCl_2 , HgCl_2
sp^2	3	trigonska	BF_3
sp^3	4	tetraedarska	dijamant, CH_4 , SiF_4
dsp^2	4	kvadratna	PtCl_4^{2-} , AuCl_4^-
sp^3d	5	trigonsko-bipiramidska	PF_5
sp^3d^2	6	oktaedarska	SF_6 , SiF_6^{2-} , PCl_6^-
d^2sp^3	6	oktaedarska	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$
d^4sp	6	trigonsko-prizmatna	MoS_2 , $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_2\text{S}_2)_3$
d^4sp^2	7	deformirana trigonsko-o-prizmatna s dopunskim vrhom	TaF_7^{2-}
d^4sp^3	8	trigonsko-dodekaedarska	$\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$

Teorija molekularnih orbitala također je uspješno rastumačila kemijske veze (i strukture molekula) kao i teorija valentnih struktura, a naročito je pogodna za proučavanje veza vrlo složenih molekularnih struktura. Prema teoriji molekularnih orbitala (MO-teorija) moguće je kombinirati atomske orbitale njihovim zbrajanjem ili oduzimanjem (tzv. LCAO-aproksimacija ili aproksimacija linearnog kombiniranja atomskih orbitala). Zbrajanjem se dobivaju vezne, a odbijanjem protuvezne molekularne orbitale. U svaku molekularnu orbitalu mogu se smjestiti najviše dva elektrona. Populacija veznih orbitala opisuje vezu (ali ne na jednostavan i slikovit način) i doprinosi stabilnosti molekule. Ako elektroni moraju ući i u protuvezne orbitale, njihov je doprinos negativan; one, naime, destabiliziraju vezu i molekularnu strukturu. To se pojavljuje u molekuli kisika O_2 . U njoj se nalaze dva elektrona u protuveznim orbitalama. Zbog toga je veza u O_2^+ kraća ($1,12 \cdot 10^{-8} \text{ m}$) i jača (energija disocijacije $6,48 \text{ eV}$) od veze u O_2 , koja je dulja ($1,21 \cdot 10^{-8} \text{ m}$) i slabija ($5,08 \text{ eV}$).

Jednostavni dijagram molekularnih orbitala vodikove molekule u temeljnom stanju vidi se na sl. 7, a stvaranje vezne i protuvezne molekularne orbitale vodikove molekule može se slikovito prikazati crtežima na sl. 8.



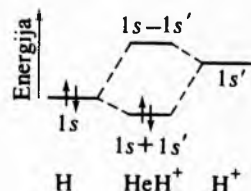
Sl. 7. Dijagram molekularnih orbitala vodikove molekule u temeljnom stanju



Sl. 8. Prikaz formiranja vezne (a) i protuvezne (b) molekularne orbitale vodikove molekule

Molekularne orbitale moguće je svrstati u dvije grupe: a) molekularne orbitale između jednakih atoma, koje prikazuju homonuklearnu vezu (homonuklearne molekule, npr. H_2) i b) molekularne orbitale između nejednakih atoma, koji tvore hetero-

nuklearnu vezu (heteronuklearne molekule, npr. HCl). Za prikaz heteronuklearne molekule u dijagramu molekularnih orbitala pogodan je molekularni ion HeH^+ u temeljnom stanju (sl. 9). Iz tog dijagrama proizlazi da bi molekularni ion HeH^+ trebao predstavljati stabilnu strukturu. Taj je teorijski rezultat potvrđen pokusom, jer je utvrđeno da energija disocijacije veze $\text{He}-\text{H}^+$ iznosi $1,8 \text{ eV}$.



Sl. 9. Dijagram molekularnih orbitala iona HeH^+ u temeljnom stanju

Takav pristup kemijskoj vezi i strukturi molekula traži postavljanje dijagrama molekularnih orbitala za svaki slučaj posebno. Postoje različiti postupci koji omogućuju, čak i vrlo precizno, konstruiranje takvih dijagrama. U praksi se pojavljuje problem pravilne upotrebe takvih dijagrama i njihove interpretacije, jer su na prvi pogled daleko od kemijskog iskustva i intuicije.

Temeljne su značajke homonuklearnih (homopolarnih) kovalentnih spojeva: a) da imaju točno određenu strukturu i geometrijski oblik zbog usmjerenosti i krutosti kovalentne veze (to je naravno karakteristika i heteronuklearnih, heteropolarnih, kovalentnih spojeva) i b) da su privlačne sile između molekula homopolarnih spojeva vrlo slabe. Takvi su spojevi zbog toga na sobnoj temperaturi (293 K) najčešće plinovi (npr. H_2 , O_2 , N_2) ili tekućine (npr. Br_2), a kad se pojavljuju kao krutine, ili lako sublimiraju (npr. I_2) ili imaju nisko talište (npr. S_8). Postoje izuzeci, a to su one homopolarne tvari koje se pojavljuju kao makromolekule, npr. dijamant C_n . Takvi spojevi imaju veliku tvrdoću i vrlo visoko talište. Homopolarni kovalentni spojevi, osim toga, gotovo su netopljivi u vodi i u tekućem ili krutom stanju ne provode električnu struju.

Djelomični ionski karakter kovalentne veze. Homonuklearne kovalentne veze karakterizira kovalentna veza koja nastaje između dva jednaka atoma (npr. $\text{Cl}-\text{Cl}$), a u njoj je elektronski par simetrično smješten. Međutim, sudjeluju li u tvorbi veze dva nejednaka atoma, koji imaju različit afinitet za elektrone, u kovalentnoj vezi elektronski par nije više simetrično raspoređen i nastaje heteropolarna molekula. Asimetrično smješteni elektronski par u vezi djelomično polarizira kovalentnu vezu, tj. jedan atom u vezi postaje slabo pozitivan (δ^+), a drugi slabo negativan (δ^-). Klorovodik HCl , voda H_2O i amonijak NH_3 primjeri su molekula s djelomično polariziranom kovalentnom vezom.

Polarizirana kovalentna veza ima djelomično ionski karakter, a molekule s takvim vezama pokazuju dipolni karakter. Stupanj dipolnog karaktera molekule određuje se mjerenjem dipolnog momenta molekule. Molekula, naravno, pokazuje dipolni moment jedino ako se središta parcijalnog negativnog i pozitivnog naboja ne poklapaju (slučaj simetričnih molekula, npr. CO_2). Dipolni moment molekule μ jednak je umnošku totalnog naboja Q i udaljenosti r između težišta naboja, pa je $\mu = Qr$. Smjer se dipolnog momenta označuje strelicom $\rightarrow$, koja je

usmjerena prema negativnom polu, npr. $\text{H}-\text{F}$. Starija jedinica

za dipolni moment je 1 debye (kratica D, prema nizozemskom fizičaru i kemičaru Peteru Josephu Wilhelmu Debyeu, 1884–1966, koji je otkrio dipolni moment, Nobelova nagrada za kemiju, 1936), a SI-jedinica je coulombmetar, Cm ($1 \text{ D} = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$). Dipolni se moment može upotrijebiti za određivanje ionskog karaktera kovalentne veze. Ionski karakter kovalentne veze dvoatomskih molekula određuje se iz omjera izmjerenog i izračunanog dipolnog momenta za molekulu s čistom ionskom vezom. Npr., ionski se karakter veze u molekuli HCl računa iz relacije: $(\mu_{\text{HCl}})_{\text{rac}} = Q \cdot r_{\text{H}-\text{Cl}} = 1,60 \cdot 10^{-19} \cdot 1,28 \cdot 10^{-10} =$

= $2,05 \cdot 10^{-29} \text{ Cm}$ ili $6,14 \text{ D}$, gdje je $Q = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ naboj elektrona, a $r_{\text{H-Cl}} = 1,28 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ duljina veze vodik-klor. Budući da je izmjereni dipolni moment klorovodika $(\mu_{\text{HCl}})_{\text{izm.}} = 1,03 \text{ D}$, ionski karakter veze H-Cl iznosi 17%. Među vodikovim halogenidima najizraženiji dipolni karakter ima veza H-F , a veza H-I ima tek neznatan dipolni karakter (tabl. 6).

Tablica 6
DIPOLNI MOMENT I IONSKI KARAKTER VEZE
VODIKOVIH HALOGENIDA

Vodikov halogenid	HF	HCl	HBr	HI
Dipolni moment	1,91	1,03	0,78	0,38
Ionski karakter veze	43%	17%	11%	5%

Kovalentni spojevi mogu sadržavati veze s različitim ionskim karakterom, pa je prijelaz između čiste kovalentne i čiste ionske veze postupan.

Elektronegativnost elemenata. Sila kojom atom nekog elementa privlači elektrone naziva se njegovom elektronegativnošću. L. Pauling je prvi pokazao da se elektronegativnost svakog pojedinog elementa A može izraziti koeficijentom elektronegativnosti χ_A . Najveći koeficijent elektronegativnosti ima fluor (4,0), a najmanji imaju cesij i francij (0,7). Razlika u elektronegativnosti između elemenata A i B, $\chi_A - \chi_B$, određuje prema Paulingu postotak ionskog karaktera njihove veze (tabl. 7).

Tablica 7
OVISNOST POSTOTKA IONSKOG KARAKTERA VEZE
O RAZLIČI ELEKTRONEGATIVNOSTI

$\chi_A - \chi_B$	% ionskog karaktera veze	$\chi_A - \chi_B$	% ionskog karaktera veze
0,0	0	1,4	32
0,2	1	1,6	40
0,4	3	1,8	47
0,6	7	2,0	54
0,8	12	2,2	61
1,0	18	2,4	68
1,2	25	2,6	74

R. S. Mulliken je elektronegativnost definirao nešto drugačije. Naime, atom elementa visokog ionizacijskog potencijala IP pokazuje malu tendenciju da preda elektron atomima drugih elemenata. Ako pak element ima visoki elektronski afinitet EA, nastojat će privući elektrone. Odatle slijedi da tendencija povišavanja elektronskog naboja atoma nekog elementa ovisi o oba čimbenika, pa je Mulliken predložio izraz $\chi = \frac{1}{2}(\text{IP} + \text{EA})$ kao fizikalno opravdan za određivanje elektronegativnosti elemenata. Međutim, taj prijedlog ima slabu praktičku stranu, jer za mnogo elemenata nisu poznati elektronski afiniteti, pa nije moguće izraditi potpunu Mullikenovu tablicu elektronegativnosti elemenata. Za neke je elemente ipak to urađeno (tabl. 8). Ograničenost Mullikenove tablice jedan je od razloga upotrebe empirijskih Paulingovih vrijednosti.

Tablica 8
USPOREDBA ELEKTRONEGATIVNOSTI ELEMENATA
PREMA KRITERIJIMA MULLIKENA I PAULINGA

Element	Mullikenova elektronegativnost	Paulingova elektronegativnost
H	7,17	2,1
Li	2,96	1,0
Be	2,86	1,5
B	3,83	2,0
C	5,61	2,5
N	7,34	3,0
O	9,99	3,5
F	12,32	4,0
Na	2,94	0,9
Mg	2,47	1,2
Al	2,97	1,5
Si	4,35	1,8
P	5,73	2,1
S	7,60	2,5
Cl	9,45	3,0

Slabe kemijske veze. Često postoji jaka elektrostatska interakcija F (sila privlačenja) između molekula s dipolnim momentom kao dipolno privlačenje

$$F = \frac{\mu_A \cdot \mu_B}{r_{A-B}^3}, \quad (1)$$

između dipolnih molekula i iona kao ion-dipolno privlačenje

$$F = \frac{e_A \cdot \mu_B}{r_{A-B}^3}, \quad (2)$$

između jakih dipolnih molekula i inducirano dipolnih molekula kao dipol-inducirano dipolno privlačenje te između iona i inducirano dipolnih molekula kao ion-inducirano dipolno privlačenje. Dipolne privlačne sile između molekula nazvane su van der Waalsovima silama, a slaba veza koja nastaje tim privlačenjem naziva se van der Waalsovom vezom. Karakteristika je tih sila da rastu s porastom veličine molekule (i molekularne mase), odnosno s porastom broja elektrona u molekuli. Dobar su primjer van der Waalsove sile halogenih elemenata, najslabije su u fluora, a najjače u joda. Tako je na sobnoj temperaturi jod (v. Jod, TE 6, str. 631) kruta tvar, brom (v. Brom TE 2, str. 539) tekućina, a klor (v. Klor) i fluor (v. Fluor, TE 5, str. 493) plinovi. Odatle naravno slijedi da temperature tališta i vrelišta rastu od fluora prema jodu (tabl. 9).

Tablica 9
SVOJSTVA HALOGENIH ELEMENATA, POSLJEDICA DJELOVANJA
VAN DER WAALSOVIH SILA

	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
Agregatno stanje na temperaturi od 293 K	plin	plin	tekućina	krutina
Atomska masa elementa	18,9984	35,453	79,904	126,9045
Molarna masa, kg/kmol	38,00	70,91	159,81	253,81
Broj elektrona u atomu	9	17	35	53
Temperatura tališta, K	53,4	172,0	265,8	386,7
Temperatura vrelišta, K	84,8	238,3	331,76	457,35

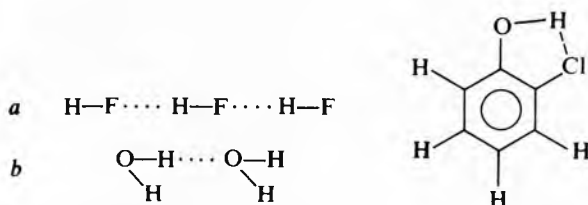
Van der Waalsove sile brzo opadaju s povećanjem duljine veze i djeluju samo kada su molekule blizu, ali postoji udaljenost kad su te sile maksimalne. Na manjoj udaljenosti djeluju odbojne sile (tzv. Bornove sile), koje poništavaju van der Waalsove. Van der Waalsove sile najveće su u čvrstom stanju. Kristali u kojima van der Waalsove sile drže na okupu molekule nazivaju se molekularnim kristalima.

Između nepolarnih (kao i polarnih) molekula uvijek postoje slabe sile koje su rezultat samoinduciranih kratkotrajnih promjenljivih dipola. Zbog orbitalnog gibanja elektrona i vibracija jezgara atoma oko ravnotežnog položaja, čak i u najnižem energijskom stanju i na apsolutnoj nuli, jer i tada čestice imaju, prema kvantnoj teoriji, izvjesnu kinetičku energiju (energija nulte točke), pojavljuju se kratkotrajna asimetrična raspodjela pozitivnog i negativnog naboja i tako nastaje samoinducirani nestalni dipolni karakter molekule. Zbog toga nastaje elektrostatska interakcija između inače nepolarnih čestica. Takve vrlo slabe međumolekularne sile nazivaju se Londonovim ili disperznim privlačnim silama. Budući da su uvijek prisutne i u polarnim česticama, disperzne privlačne sile doprinose van der Waalsovima silama. Disperzne privlačne sile između nepolarnih molekula vrlo su slabe i obrnuto su proporcionalne šestoj potenciji razmaka između središta molekula.

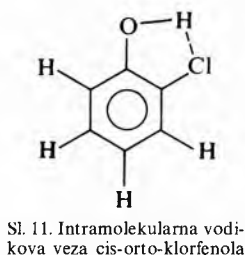
Vodikova veza. Veza koja nastaje između molekula u kojima je vodikov atom vezan na atom velike elektronegativnosti (F, O, N) naziva se vodikovom vezom. Vodikova je veza jača od van der Waalsove, ali je slabija od ionske i kovalentne veze. Zbog vodikove veze molekule kao npr. HF ili H₂O asociraju se ili polimeriziraju u veće molekularne agregate. Moguća struktura dimera vode (H₂O)₂ i trimera fluorovodika (HF)₃ vidi se na sl. 10.

Postoje različiti eksperimentalni dokazi o postojanju vodikove veze: a) abnormalno visoko talište i vrelište vode, b) kri-

stalna struktura leda, c) visoka dielektrična konstanta vode, d) voda ima veliku moć otapanja soli, e) ima karakterističnu vrpcu u infracrvenim spektrima itd. Razlikuju se dvije vrste vodikovih veza: intermolekularna (sl. 10) i intramolekularna (sl. 11). Očigledno je da je za intramolekularnu vodikovu vezu potreban pogodan geometrijski raspored molekule.



Sl. 10. Moguća struktura (a) trimera fluoro-vodika (HF_3) i (b) dimer vode



Sl. 11. Intramolekularna vodikova veza cis-orto-klorfenola

Vodikova je veza sastavljena od nekoliko vrsta interakcija, kao što je pokazao Ch. A. Coulson (1957) proučavajući strukturu leda. Vodikova se veza sastoji od sljedećih interakcija: a) elektrostatsko privlačenje, b) delokalizacija elektrona, c) disperzno privlačenje i d) odbijanje elektronskih oblaka (taj je utjecaj suprotnog predznaka od ostalih interakcija).

Vodikova se veza javlja u mnogim grupama spojeva, npr. u alkoholima, aminima, organskim kiselinama itd. Prisutnost vodikove veze u primarnim alkoholima može se pokazati usporedbom njihovih vrelišta s vrelištima odgovarajućih tiola (tabl. 10).

Tablica 10
USPOREDBA TEMPERATURA VRELIŠTA ALKOHOLA I TIOLA
KAO ILUSTRACIJA DJELOVANJA VODIKOVE VEZE

Alkohol	Temperatura vrelišta, K	Tiol	Temperatura vrelišta, K
CH_3OH	337,5	CH_3SH	278,8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	351	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	310
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	370	$\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$	340
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	390	$\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$	390

Vodikova je veza vrlo značajna u biološkim molekulama, npr. u dvolančanoj deoksiribonukleinskoj kiselini (DNK) lanci su povezani intermolekularnim vodikovim vezama, koje su relativno slabe. Smatra se da je kidanje vodikovih veza u DNK vrlo važno za životne procese.

VRSTE ANORGANSKIH SPOJEVA

Kiseline, baze i soli najvažniji su anorganski spojevi. Neki elementi mogu dati i polimerne spojeve.

Kiseline, baze i soli. Klasična je podjela anorganskih spojeva na kiseline, baze i soli (v. *Kiseline, baze i soli*).

Kiseline su tvari koje disocijacijom u vodi oslobađaju proton H^+ , koji s molekulom vode tvori oksonijev ion H_3O^+ : $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$. Budući da je ion H_3O^+ zajednički svim vodenim otopinama kiselina, karakteristična su svojstva tih otopina zapravo svojstva oksonijeva iona.

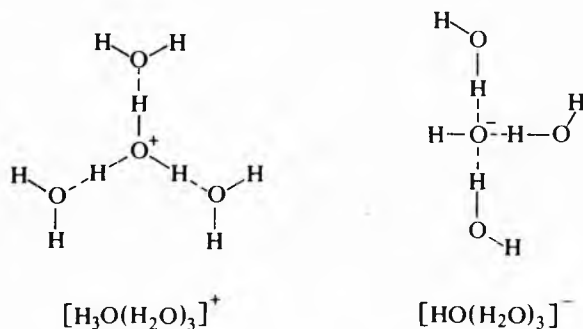
Spojevi koji disocijacijom u vodenoj otopini oslobađaju hidroksilnu grupu OH^- nazivaju se bazama: $\text{BOH} \rightleftharpoons \text{B}^+ + \text{OH}^-$.

To su povijesno najranije definicije kiselina i baza, a potječu još od S. Arrheniusa (1887).

Već prema stupnju disocijacije u vodenoj otopini, kiseline su jake, slabe ili vrlo slabe. Jake su kiseline klorovodična HCl , sumporna H_2SO_4 , dušična HNO_3 itd., slabe su fluoridna HF , sulfatna H_2SO_3 , fosfatna H_3PO_4 itd., a vrlo su slabe sulfidna H_2S , cijanidna HCN , i mnoge druge. Baze mogu biti jake ili slabe. Jake su baze alkalijski i zemnoalkalijski hidroksidi (njihove otopine pokazuju lužnatu reakciju, pa se nazivaju lužinama), a slabe su baze hidroksidi drugih metala. U slabe baze ubraja se i amonijak NH_3 , jer u vodenoj otopini veže proton i oslobađa hidroksid-ion: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$.

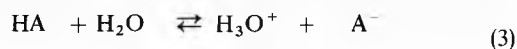
Mjerenjem vodljivosti otopina kiselina i baza zaključuje se da po tri molekule vode okružuju oksonijev ion $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$

i hidroksid-ion $[\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3]^-$. Molekule vode vezane su na oksonijev ion i hidroksid-ion vodikovim vezama (sl. 12).



Sl. 12. Struktura oksonijeva iona i hidroksid-ionu u vodi

Širu definiciju kiselina i baza predložili su neovisno J. N. Brønsted (u Kopenhagen) i T. M. Lowry (u Cambridgeu) (1923). Po Brønsted-Lowryjevoj definiciji kiseline su proton-donori, a baze proton-akceptori. Prema toj koncepciji svakoj kiselini odgovara neka baza, pa se kiseline i baze pojavljuju u parovima. Npr. disocijacija kiseline u vodi,



kiselina baza kiselina baza

pokazuje da se kiselina (HA) predajući proton bazi (H_2O) disocira u kiselinu (H_3O^+) i bazu (A^-) slijeva nadesno, a u obrnutom smjeru baza (A^-) prihvata proton od kiseline (H_3O^+) dajući bazu (H_2O) i kiselinu (HA). U reakciji (3) HA i A^- , te H_3O^+ i H_2O jesu parovi kiselina-baza. Ako je u pojedinom paru kiselina vrlo jaka, tada je njena konjugirana baza vrlo slaba. Vrijedi i obrat, slaboj kiselini odgovara jaka baza. Odatle slijedi da su kiselina i baza relativni pojmovi, jer mnoge tvari mogu u jednoj reakciji reagirati kao kiselina, a u drugoj kao baza. Takav je amfoprotični spoj npr. voda, koja je kiselina kada predaje proton amonijaku, a baza kada prima proton od klorovodika.

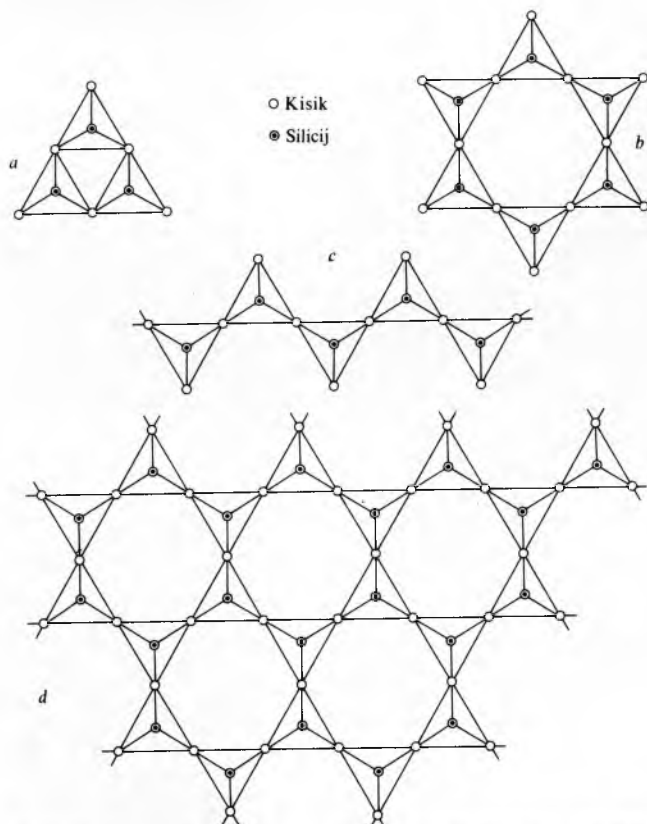
Definicije kiselina i baza od Arrheniusa i Brønsted-Lowryja ipak su ograničene, jer postoje neki spojevi koji se ponašaju kao kiseline (CO_2 , SO_3), a ne sadrže vodik. Međutim, definicija kiselina i baza G. N. Lewisa (1923) i njih obuhvaća. Lewis je definirao kiseline kao akceptore, a baze kao donore elektronskog para. Lewisova definicija obuhvaća sve Brønsted-Lowryjeve kiseline, ali i mnoge dodatne spojeve kao npr. bor(III)-fluorid BF_3 , cink(IV)-klorid ZnCl_4 , aluminij(III)-klorid AlCl_3 itd. Lewisova definicija baza obuhvaća također i sve Brønsted-Lowryjeve baze. Lewisovu teoriju kiselina i baza dopunio je švicarski kemičar G. Schwarzenbach. Prema Schwarzenbachu svaka je kiselina koordinacijski nezasićena molekularna vrsta (molekula, ion), koja zbog toga ima sklonost povezivanja s ligandom (elektron-donorom), tj. bazom. Tako npr. monokationi alkalijskih metala (Na^+ , K^+ itd.) elektronski su zasićeni jer imaju konfiguraciju plemenitih plinova, ali su koordinacijski nezasićeni, pa se vladaju kao dosta jake kiseline u prisutnosti velikih organskih molekula kao elektron-donora.

Soli se sastoje od kationa baze i aniona kiseline. S obzirom na karakter vodene otopine, soli mogu biti neutralne, kisele i lužnate. Neutralne soli su spojevi koji se dobivaju neutralizacijom jednako jakih kiselina i baza, a vodena otopina takvih soli reagira neutralno. Npr. neutralizacija vodene otopine klorovodične kiseline ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) s otopinom kalijeve lužine ($\text{K}^+ + \text{OH}^-$) daje neutralnu vodenu otopinu kalij-klorida: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^- + \text{K}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$. Kisele soli su soli slabe baze i jake kiseline, a njihova otopina reagira kiselo. Primjer je kisele soli amonij-klorid NH_4Cl . Vodena otopina amonij-klorida reagira kiselo, jer sadrži oksonijev ion: $\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$. Lužnate soli su soli jake baze i slabe kiseline, a njihova otopina reagira lužnato. Primjer lužnate soli je natrij-hidrogenkarbonat NaHCO_3 .

Vodena otopina natrij-hidrogenkarbonata reagira lužnato, jer sadrži hidroksid-ion: $\text{Na}^+ + \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Reakcija između kiselih ili lužnatih soli i vode, pri kojoj ponovno djelomično nastaju kiseline i baze, naziva se hidrolizom.

Anorganski polimeri. Polimerni su spojevi česti u organskoj kemiji zbog naročitih svojstava ugljikova atoma. Zato treba očekivati u anorganskoj kemiji polimerne spojeve elemenata srodnih ugljiku (elementi IVB podskupine), pa i ugljika samoga. Polimernim strukturama ugljika mogu se smatrati dijamant i grafit. U dijamantu svaki je atom ugljika tetraedrijski vezan na četiri susjedna ugljikova atoma, pa se dobiva beskonačna prostorna rešetka u kojoj je položaj atoma strogo određen, a svi valentni elektroni sudjeluju u vezama. Takva naročita građa dijamanta uvjetuje i njegova naročita svojstva: dijamant je najtvrdi prirodni materijal, ima vrlo visoko talište (3823 K), ne provodi električnu struju, a odlikuje se velikim indeksom loma svjetlosti. Grafit se strukturno razlikuje od dijamanta po tome što je svaki ugljikov atom povezan trigonalno sa tri susjedna ugljikova atoma, koji svi leže u istoj ravnini. Tako nastaje beskonačan sloj ugljika, a veza između pojedinih slojeva vrlo je slaba. Takva se građa grafita reflektira u njegovim svojstvima: grafit je mekani materijal visokog tališta, koji dobro provodi električnu struju.

Silicij tvori polimerne spojeve. To su npr. silikatni anioni, koji mogu biti linearne ili cikličke građe. Poznata su dva ciklička silikatna iona $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ (sl. 13a) i $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ (sl. 13b), kojima je opća formula $\text{Si}_n\text{O}_{3n}^{6n-}$. Ion $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ pojavljuje se u benitoitu $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$, a ion $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ u berilu $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. Silikatni anioni opće formule $(\text{SiO}_3)_n^{6n-}$ tvore linearne lančaste polimere (sl. 13c), a silikatni anioni opće formule $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{6n-}$ tvore polimere složene lisnate strukture (sl. 13d).



Sl. 13. Struktura polimernih spojeva silicija. a ion $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$, b ion $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$, c anion opće formule $(\text{SiO}_3)_n^{6n-}$, d anion opće formule $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{6n-}$.

Lančastim silikatima pripadaju pirokseni. Glavni su predstavnici piroksena enstatit MgSiO_3 i dioksid $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$. U tim se spojevima paralelni lanci SiO_3^{2-} drže zajedno pomoću metalnih iona koji su smješteni između njih. Ako se dva lanca isprepletu, tvore vrpcu sastava $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{6n-}$. Toj skupini silikata

pripadaju amfiboli. Tipičan je predstavnik amfibola tremolit $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$, koji pripada azbestima. Struktura amfibola slična je strukturi piroksena, jer se paralelni dvostruki lanci struktura $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$ drže zajedno pomoću metalnih iona smještenih između njih. $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ predstavnik je silikata složene lisnate strukture.

Važnu skupinu silikata čine silikati s prostornom mrežastom strukturom. To su složene prostorne strukture u kojima svaki atom kisika pripada dvama tetraedrima. Empirijska je formula takvih silikatnih struktura $(\text{SiO}_2)_n$. Međutim, u tim su strukturama neki silicijevi atomi zamijenjeni atomima aluminija (alumosilikati), pa su takve grupe negativno nabijene. Ako je periodički zamijenjen svaki drugi atom silicija, u kristalnoj se rešetki pojavljuju strukturne jedinice sastava AlSiO_4^- . Ako je pak zamijenjen svaki četvrti silicijev atom aluminijem, javljaju se strukturne jedinice $\text{AlSi}_3\text{O}_8^-$. Za neutralizaciju negativnih naboja obično služe kationi alkalijskih ili zemnoalkalijskih metala. U tu skupinu silikata spadaju tri grupe minerala: glinenci (čine gotovo dvije trećine svih silikatnih stijena), zeoliti i ultramarini. Zeoliti se upotrebljavaju kao molekularna sita (v. *Izmjena iona*, TE 6, str. 576), a ultramarini su obojeni silikati, koji u svojem sastavu imaju i druge negativne ione, npr. Cl^- , S^{2-} , SO_4^{2-} .

METALI

Metali su elementi koji imaju metalna svojstva: metalni sjaj, kovkost, čvrstoću, rastezljivost, veliku električnu i toplinsku vodljivost, visoka tališta i vrelišta. Električna vodljivost metala opada s porastom temperature. Takva fizička svojstva uvjetovana su naročitim elektronskom i strukturnom građom metala. Metali čine većinu elemenata u periodskom sustavu. U drugoj periodi metali su litij (v. *Litij*) i berilij (v. *Berilij*, TE1, str. 707), u trećoj natrij (v. *Natrij*), magnezij (v. *Magnezij*) i aluminij (v. *Aluminij*, TE1, str. 223), u četvrtoj 13 elemenata imaju metalna svojstva, od kalija (v. *Kalij*, TE 6, str. 644) do galija (v. *Galij*, TE 6, str. 1), u petoj 14 elemenata, od rubidija do kositra (v. *Kositra*), u šestoj 29 elemenata, od cezija (v. *Cezij*, TE 2, str. 639) do bizmuta (v. *Bizmut*, TE 2, str. 46), uključivši 14 lantanida, a u sedmoj 12 elemenata od francija do kalifornija.

Dobivanje metala. Svega je nekoliko metala u prirodi u elementarnom stanju: bakar, zlato, srebro, platina (v. *Platinski metali*), živa, meteoritsko željezo. Svi metali nalaze se u prirodi u obliku spojeva (sulfida, sulfata, oksida, hidroksida, karbonata), koji se nazivaju mineralima. Minerali su glavni, i tehnološki najvažniji, sastojak ruda. Rude pored minerala sadrže i druge sastojke, koji se nazivaju jalovinama, jer obično nemaju nikakvu tehničku vrijednost. Udio minerala u rudi vrlo je različit. Rude siromašne mineralima obogaćuju se prije preradbe uklanjanjem jalovine. Jalovina se uklanja različitim metodama: flotacijom (v. *Flotacija*, TE 5, str. 460), sedimentacijom, magnetskom separacijom (v. *Magnetska separacija*), ispiranjem itd.

Metali se iz ruda dobivaju procesom redukcije, a prema standardnom redoks-potencijalu sustava (izmjereni potencijal redoks-sustava uz aktivnost iona 1, tlak 1 atm = 0,101325 MPa i temperaturu 298 K naziva se standardnim redoks-potencijalom). Lako se dobivaju svi metali koji prema parcijalnoj redoks-jednadžbi $\text{M}^{n+} + ne^- \rightarrow \text{M}^0$ imaju pozitivni standardni redoks-potencijal, a metali koji imaju negativni standardni redoks-potencijal dobivaju se to teže što je potencijal negativniji.

Lako se dobivaju bakar, srebro i živa, koji se nalaze u prirodi u obliku sulfida. Takvi se metali dobivaju redukcijskim djelovanjem sulfidnog iona uz zagrijavanje. Proces se odvija u dva stupnja: a) $2\text{MS} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{MO} + 2\text{SO}_2$; b) $\text{MS} + 2\text{MO} \rightarrow 3\text{M} + \text{SO}_2$, gdje je M simbol za metal.

Redukcija metalnih iona iz vodene otopine pomoću nekog drugog metala s manje pozitivnim standardnim redoks-potencijalom također je metoda za lagano dobivanje metala. Cink je npr. (v. *Cink*, TE2, str. 647) dovoljno redukcijsko sredstvo za izolaciju metalnog bakra iz otopine koja sadrži Cu^{2+} -ione: $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^0 \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{Zn}^{2+}$. Ako se opisanim postupcima ne mogu dobiti dovoljno čisti metali, njihovo se pročišćavanje provodi elektrolitički. U elektrolitičkoj rafinaciji debele ploče

sirovog metala služe kao anoda, a tanki lim čistog metala kao katoda. Kao elektrolit služi neka pogodna sol metala koji se rafinira. Metali koji onečišćuju anodu postupno se s otapanjem anode talože na dno elektrolitičke ćelije kao anodni mulj. Npr. anodni mulj koji zaostaje nakon rafinacije bakra služi za dobivanje srebra, a također se obrađuje elektrolitički.

Metali koji se teško dobivaju obično su snažna redukcijska sredstva. Zato su za njihovo dobivanje potrebni ekstremni redukcijski uvjeti, npr. katodna redukcija taline metalne soli. Tako se, npr., aluminij dobiva elektrolizom taline aluminij(III)-oksida Al_2O_3 (v. *Aluminijevi spojevi*, TE1, str. 220) u rastaljenom kriolitu Na_3AlF_6 . Kriolit se upotrebljava zato jer se Al_2O_3 tali tek na temperaturi od 2273 K, što je vrlo nepovoljna temperatura za elektrolizu, a temperatura taljenja kriolita iznosi 1273 K. Na temperaturi nešto višoj od tališta kriolita može se otopiti 10–20% Al_2O_3 uz stalno opadanje temperature, pa je radna temperatura elektrolitske ćelije oko 1223 K. Ćelija se sastoji od grafitnih ploča, koje služe kao katoda, i anode od ugljena. Željezna stijenka ćelije obložena je izolacijskim materijalom i grafitnim pločama. Aluminij se izlučuje na katodi u rastaljenom stanju i zbog veće gustoće pada na dno ćelije odakle se povremeno odvodi. Iznad aluminija pliva talina s rastaljenim Al_2O_3 i tako štiti izolirani metal od oksidacije. Na sličan se način dobivaju magnezij i natrij.

Metale koji nemaju ekstremno negativni redoks-potencijal (ali još uvijek negativniji od $-1,2\text{V}$) moguće je dobiti ili elektrolizom taline neke njihove soli ili redukcijom aluminijem, magnezijem ili natrijem. Ako se upotrebljava aluminij kao redukcijsko sredstvo, polazi se od metalnog oksida: $\text{M}_2\text{O}_3 + \text{Al} \rightarrow 2\text{M} + \text{Al}_2\text{O}_3$. Taj se postupak naziva alumotermijskim postupkom i njime se dobivaju npr. vanadij (v. *Vanadij*), krom (v. *Krom*) i mangan (v. *Mangan*). Ako se pak za redukciju upotrebljava magnezij ili natrij, polazi se od metalnog klorida: $\text{MCl}_4 + 2\text{Mg} \rightarrow \text{M} + 2\text{MgCl}_2$. Tim se postupkom dobivaju npr. titan (v. *Titan*), cirkonij (v. *Cirkonij*, TE2, str. 666) i hafnij.

Postoji i grupa metala kojih dobivanje nije povezano s nekim naročitim poteškoćama, ali nije ni sasvim lagano. U tu grupu spadaju metali koji se po svojem standardnom redoks-potencijalu nalaze između spomenutih grupa. Tada se primjenjuje redukcija ugljikom, redukcija ugljik(II)-oksidom, redukcija molekularnim vodikom i elektroliza vodenih otopina.

Redukcija ugljikom. Metali se najčešće nalaze u obliku sulfidnih ruda, koje je potrebno naprije prženjem (v. *Peći, industrijske*), prevesti u oksidni oblik: $2\text{MS} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{MO} + 2\text{SO}_2$. Zatim se tako dobiveni metalni oksid (ili prirodna oksidna ruda) reducira ugljikom najčešće iz koksa prema shemi: $\text{MO} + \text{C} \rightarrow \text{M} + \text{CO}$ ili $2\text{MO} + \text{C} \rightarrow 2\text{M} + \text{CO}_2$.

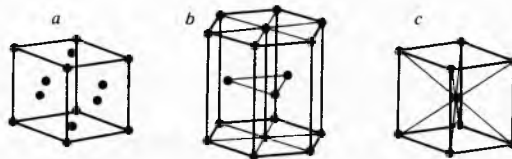
Redukcija ugljik(II)-oksidom prema relaciji $\text{MO} + \text{CO} \rightarrow \text{M} + \text{CO}_2$. Ugljik(II)-oksid vrlo je dobro redukcijsko sredstvo pri visokim temperaturama, iznad 1273 K do 1673 K. Redukcijom pomoću ugljika ili ugljik(II)-oksida dobivaju se željezo (v. *Gvožđe*, TE 6, str. 309), kobalt (v. *Kobalt*), nikal (v. *Nikal*), cink (v. *Cink*, TE 2, str. 647) i kadmij (v. *Kadmij*, TE 6, str. 635).

Redukcija molekularnim vodikom prema relaciji $\text{MO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{M} + \text{H}_2\text{O}$. Ta se metoda upotrebljava kad se ne mogu upotrijebiti kao redukcijsko sredstvo ni ugljik ni ugljik(II)-oksid, jer bi se tada stvarao karbid, slitina metala i ugljika. Redukcijom oksidne rude vodikom dobivaju se npr. molibden (v. *Molibden*) i volfram (v. *Volfram*).

Elektroliza vodenih otopina upotrebljava se kad su potrebne manje količine vrlo čistog metala. Dobivanje cinka primjer je dobivanja metala elektrolizom vodene otopine. Cink se dobiva elektrolizom vodene otopine cink(II)-sulfata (v. *Cinkovi spojevi*, TE2, str. 663). Katoda je aluminijski lim i na njoj se izlučuje cink, a anoda je olovna ploča i na njoj se oslobađa kisik. Taj postupak nije pogodan, jer vodena otopina cink(II)-sulfata mora biti vrlo čista. Kad u otopini postoje nečistoće, one se izlučuju prije cinka, jer on ima negativni standardni redoks-potencijal. Čišćenje otopine cink(II)-sulfata znatno poskupljuje elektrolitički postupak dobivanja cinka. Postupak dobivanja metala elektrolizom vodenih otopina manje se upotrebljava iz gospodarskih razloga.

Struktura metala. Metali se pojavljuju u kristalnom stanju.

Tri su temeljne kristalne strukture metala (sl. 14): a) gusta kubična slagalina (tako se kristaliziraju npr. bakar, nikal, paladij, srebro, iridij, platina, zlato, olovo, aluminij), b) gusta heksagonska slagalina (cink, berilij, magnezij, itrij, kadmij, tehnecij, renij, osmij, gadolinij, erbij, rutenij) i c) prostorno centrirana kubična slagalina (rubidij, kalij, cesij, vanadij, krom, molibden, tantal, volfram, barij).



Sl. 14. Temeljne kristalne strukture metala. a) gusta kubična, b) gusta heksagonska, c) prostorno centrirana kubična struktura

Samo deset metala (mangan, galij, indij, kositar, živa, prometij, samarij, protaktinij, uran i neptunij) nemaju kristalnu strukturu koja odgovara onima na sl. 14. U kristalu atomi metala imaju gotovo uvijek veliki koordinacijski broj: 8 ili 12 najbližih susjeda.

Karakteristična fizička svojstva metala i veliki koordinacijski broj pokazuju da je veza između atoma u metalu različita od kovalentne i ionske. Osim toga, veza je u metalima vrlo jaka, jer je kristalna rešetka metala vrlo stabilna. Ta je veza nazvana metalnom vezom i razlikuje se od ionske veze, jer nema pojave iona, i od kovalentne veze, jer je nemoguće formirati fiksne kovalentne veze između susjednih atoma zbog toga što ne postoji dovoljno valentnih elektrona.

Tri su moderna pristupa proučavanju metalne veze i svojstva metala.

Prvi pristup razvio je L. Pauling. Naročita građa metala rezultat je rezonancije mnogobrojnih struktura u kojima je par elektrona uvijek smješten između neka druga dva atoma. Kako ima više mogućih veza nego parova elektrona, rezonancija uzrokuje potpunu delokalizaciju elektrona, pa je zbog toga red metalne veze uvijek manji od jedan. Red veze je kvantno-mehanički indeks, koji je mjera raspodjele elektrona među atomima koji tvore vezu, i poprima vrijednost jedan za potpunu jednostruku vezu, dva za dvostruku vezu i tri za potpunu trostruku vezu.

Drugi je pristup predložio švicarsko-američki fizičar Felix Bloch (1905—, Nobelova nagrada za fiziku, 1952), koji je razvio jednostavnu teoriju molekularnih orbitala, a koju je poslije detaljno razradio E. Hückel za konjugirane molekule (v. *Aromatski ugljikovodici* TE1, str. 418), za tumačenje delokalizacije elektrona u metalnoj strukturi, jer molekularne orbitale pripadaju cijelom kristalu (Blochove orbitale). Blochov je pristup pridavao elektronima u metalu energijska stanja kao aproksimativna rješenja Schrödingerove jednačice, s restrikcijom da se uzima u obzir kristalna rešetka metala. Kasnije je francuski fizičar Louis Marcel Brillouin (1854—1948) razradio Blochov postupak, i tako je nastala teorija elektronske vrpce krutina.

Treći je pristup proučavanju metalne veze i svojstva metala stariji od prethodnih. Njemački fizičar Paul Karl Ludwig Drude (1863—1906) postavio je (1900) teoriju o *elektronskom plinu*, prema kojoj su valentni elektroni u metalu slobodni i čine neku vrstu plina koji ispunjava kristalnu rešetku pozitivnih iona metala. Teoriju o elektronskom plinu najprije je popravljao nizozemski fizičar Hendrik Antoon Lorentz (1853—1928, Nobelova nagrada za fiziku, 1902), a zatim je (1928) njemački fizičar i matematičar Arnold Sommerfeld (1868—1951) kvantizirao Drudeov elektronski plin (elektroni elektronskog plina raspoređeni su po kvantnim razinama). Teorija o elektronskoj vrpici krutina i teorija o elektronskom plinu (ili o slobodnim elektronima) razvijene su s namjerom da objasne električna, magnetska, toplinska i mehanička svojstva metala, a nije im bila svrha da rastumače kemijsku vezu između atoma u metalu. L. Pauling je prvi uveo metalnu vezu kao novi tip uz ionsku i kovalentnu vezu.

Slitine. Slitine ili legure su materijali koji se sastoje od dviju ili više metalnih komponenata. Najbitnija je značajka slitina da imaju metalna svojstva. Zato se u slitine ubrajaju i oni sustavi koji osim metala sadrže nemetale kao sastavne komponente (npr. ugljik; čelik je slitina željeza i ugljika) ili polumetale (npr. silicij; ferosilicij je slitina željeza i silicija), a imaju metalna svojstva. Slitine su čvrste otopine ili intermetalni spojevi, ali među njima nema izrazite granice.

Čvrste otopine mogu imati sređenu ili nesređenu strukturu. U sređenim čvrstim, npr. binarnim (dvokomponentnim) otopinama atomi jedne komponente zamjenjuju atome druge komponente u položajima koji se pravilno i periodički ponavljaju. Slitina zlata i bakra je primjer čvrste binarne otopine, koja ima karakterističnu tetragonsku kristalnu rešetku. U nesređenim čvrstim otopinama atomi jedne komponente, npr. u binarnoj slitini, zamjenjuju atome druge komponente u rešetki bez pravilnosti i u potpunom neredu.

Slitine koje spadaju u intermetalne spojeve svrstavaju se u guste slagaline nejednakih atoma, intersticijske slitine, Hume-Rotheryjeve faze i valentne intermetalne spojeve.

Vrlo dobra ispunjena prostora temeljna je strukturna karakteristika gustih slagalina nejednakih atoma. Ako su atomi jednaki (ili približno jednaki), to se postiže kubičnom ili heksagonalnom slagalinom. Nejednaki atomi prave različite slagaline, a tip slagaline ovisi o omjeru polumjerâ atomâ (atomske polumjer jednak je polovici razmaka među atomima u kristalu čistog metala), a karakterizira ih koordinacijski broj (koji se definira kao domena atoma pojedine vrste). Primjer je takve slitine legura željeza i niobija NbFe, koja je vrlo otporna prema koroziji.

Intersticijske slitine sastoje se od kristalnih rešetki metalnih atoma, kojima su praznine (ili intersticije) popunjene malim atomima, npr. atomima bora, vodika, ugljika, dušika. Temeljna je kristalna rešetka intersticijskih slitina sastavljena od prijelaznih ili unutrašnjih prijelaznih metala (lantanida, aktinida). Drugi metali ne prave intersticijske slitine, pa to pokazuje da nije odlučujući samo geometrijski raspored, već i moguća kemijska veza između metala i nemetala. Intersticijske slitine vrlo su tvrdi materijali velike toplinske stabilnosti. Takve su slitine: cementit Fe₃C i volfram-karbid WC.

Hume-Rotheryjeve faze (prema engleskom istraživaču metala i legura Williamu Hume-Rotheryju, koji je 1926. godine našao ovisnost strukture tih faza o njihovom sastavu) uglavnom su slitine bakra, srebra i zlata s metalima IIB, IIIB i IVB podskupine periodskog sustava elemenata. Najvažnije su faze što se javljaju u sustavu bakar-cink (slitina poznata pod imenom mjed), pa se Hume-Rotheryjeve faze često nazivaju *slitinama poput mjedi*.

Valentni intermetalni spojevi nastaju od metala koji imaju dosta različite koeficijente elektronegativnosti, pa su svojim strukturnim parametrima i fizičkim svojstvima slični ionskim spojevima. Takve su slitine npr. LiPb, LiAl itd.

METODE PROUČAVANJA ANORGANSKIH SPOJEVA

Prije svakog proučavanja kemijskih spojeva potrebno ih je izolirati od drugih spojeva i očistiti od primjesa. Metode za izolaciju i čišćenje anorganskih spojeva jesu: destilacija, kristalizacija, sublimacija i kromatografija.

Destilacija (v. *Destilacija*, TE3, str. 232) služi za odjeljivanje sastojaka tekućih smjesa pomoću isparivanja i kondenzacije. Lakše hlapljive komponente isparuju se iz tekuće smjese, a u njoj ostaju teže hlapljive tvari. Frakcijska destilacija služi za razdvajanje tvari s bliskim temperaturama vrelišta. Ako se pak spojevi raspadaju pri destilaciji pod atmosferskim tlakom, destilacija se provodi pri sniženom tlaku, jer se tada snižuje i temperatura vrelišta. To je vakuumska destilacija. Moguća je i frakcijska kondenzacija, jer se u smjesi parâ najprije kondenziraju pare onih tvari koje imaju najvišu temperaturu vrelišta.

Kristalizacija (v. *Kristalizacija*) proces je izlučivanja čistih tvari kao kristala (čvrsta faza) iz taljevine ili otopina (tekuća faza). Proces kristalizacije može se i nekoliko puta ponoviti radi pročišćavanja tvari koja se želi izolirati (rekristalizacija).

Sublimacija (v. *Sublimacija*) neposredni je prijelaz tvari iz čvrstog u plinovito stanje zagrijavanjem do određene temperature i ponovnom kondenzacijom u čvrstu tvar.

Kromatografija (v. *Kromatografija*) je skup metoda za razdvajanje tvari iz smjese na temelju razlika u adsorpciji (v. *Adsorpcija*, TE1, str. 1) na nekim materijalima (npr. aluminij-oksidi), odnosno na temelju razlika u topljivosti između dva sustava koji se ne miješaju. Postoje različiti postupci: kromatografija na stupcu, na tankom sloju i na papiru, plinska kromatografija itd.

Određivanje elementarnog sastava spoja. Elementarni sastav nekog kemijskog spoja može se odrediti kemijskom analizom (grčki *ἀνάλυσις* *analisis rastavljanje, lučenje*), kojom se spoj pogodnim postupkom rastavlja na elemente. Kvalitativna analiza sastoji se od operacija kojima se određuje sastav neke tvari. Metode kvalitativne analize jesu suhe i mokre kemijske reakcije. Kvantitativna analiza određuje u kojem omjeru neka tvar sadrži elemente (i funkcionalne grupe). Metode kvantitativne analize jesu gravimetrija, volumetrija, kolorimetrija, spektrometrija, polarimetrija, refraktometrija, polarografija, konduktometrija, potenciometrija itd. Elektroliza je analiza kemijskog spoja pomoću električne struje. Elektroliza je proces kojim se kemijski spoj razlaže na sastavne elemente provođenjem električne struje kroz taljevinu ili otopinu elektrolita. Vrlo je pogodna za rafinaciju metala (v. *Srebro*). Termička analiza (v. *Fazne ravnoteže*, TE5, str. 381) najvažnija je eksperimentalna metoda za pribavljanje podataka o faznim ravnotežama.

Metode strukturne analize. Strukturna analiza služi za određivanje strukture kemijskog spoja spektroskopskim metodama. Spektroskopija proučava interakcije zračenja s molekulama. Pod zračenjem redovito se podrazumijeva elektromagnetsko zračenje od valnih duljina radio-valova do visokoenergijskog gama-zračenja. Proučavanjem zračenja nakon procesa interakcije s molekulama može se ustanoviti cijeli niz podataka o strukturi molekula. Najčešće se proučava apsorpcija, emisija i raspršenje elektromagnetskog zračenja. Za svako određeno područje elektromagnetskog zračenja postoje postupci za snimanje spektara, koji daju specifičnu informaciju o promatranoj molekuli (tabl. 11). Kad je molekula u interakciji sa zračenjem, zbivaju se energetske promjene u molekuli, a vrsta energetske promjene ovisi o području elektromagnetskog zračenja.

Određivanje molekularne mase spoja. Određivanje (relativne) molekularne mase moguće je provesti pomoću gustoće plinova, parcijalnog tlaka pare otapala nad otopinom i osmotskog tlaka.

Molekularna masa plinovitih tvari ili tvari koje se mogu prevesti u plinovito stanje (bez raspadanja) može se odrediti iz njihove gustoće pomoću jednadžbe stanja plina $pV = nRT$, gdje je p tlak, V volumen, n broj molova, R opća plinska konstanta, a T temperatura plina. Broj molova plina određen je omjerom mase m i molarne mase M plina. Uz standardne uvjete (tlak 1 atm = 0,101325 MPa i temperaturu 273,15 K) određuje se normalna gustoća plina ρ_N iz jednadžbe stanja, pa je molarne masa (koja je brojčano jednaka molekularnoj masi plina) $M = 22,414 \rho_N$, jer je 22,414 m³ volumen mola plina uz standardne uvjete. Gustoća plina najčešće se određuje metodom V. Meyera.

Za određivanje molekularne mase tvari, koje se otapaju u pogodnom otapalu, može se iskoristiti pojava da se snižuje tlak para otapala. To je otkrio (1887) francuski kemičar François Marie Raoult (1830—1901). On je utvrdio da je parcijalni tlak para otapala nad otopinom manji od parcijalnog tlaka pare čistog otapala i da je parcijalni tlak para otapala nad razrijeđenom otopinom proporcionalan koncentraciji (molnom udjelu) otapala u otopini (Raoultov zakon). Smanjenjem parcijalnog tlaka pare otapala nad otopinom snižuje se temperatura leđišta i povišuje temperatura vrelišta otopine, što je također otkrio Raoult (1883). Ta se pojava može upotrijebiti za određivanje molekularne mase, jer je broj molova otopljenog tvari u 1 kg otapala C_m (molalitet) jednak omjeru molnog udjela otopljenog tvari x_B i molarne mase otapala M_A pa je $C_m = x_B/M_A$. Označi li se sniženje leđišta ili povišenje vrelišta sa ΔT , slijedi da je $\Delta T = K' x_B$, odnosno $\Delta T = K' M_A C_m$. Budući da je M_A konstanta za određeno otapalo, slijedi da je $\Delta T =$

Tablica 11
PODRUČJA ELEKTROMAGNETSKOG ZRAČENJA I SPEKTROSKOPSKE TEHNIKE

Područje	Valna duljina m	Valni broj cm ⁻¹	Frekvencija Hz	Energija eV	Energijska promjena u molekuli	Informacija	Agregatno stanje uzorka	Spektroskopski postupak
Radio-valno	10 ²	10 ⁻⁴	3 · 10 ⁶	1,2 · 10 ⁻⁸	Orijentacija jezgrinog spina	Kemijski pomak, relaksacijska vremena	Tekuće, čvrsto	Spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije (NMR spektri)
Mikrovalno	10 ⁻¹	10 ⁻¹	3 · 10 ⁹	1,2 · 10 ⁻⁵	Orijentacija elektron- skog spina	(Elektronska) struktura radikala	Tekuće, čvrsto, plinovito	Spektroskopija elektron-spin- ske rezonancije (ESR spektri)
					Rotacije	Međuatomski razmaci, dipolni momenti, rota- cijske barijere	Plinovito	Mikrovalna spektroskopija (rotacijski spektri)
Infracrveno	10 ⁻³	10	3 · 10 ¹¹	1,2 · 10 ⁻³	Vibracije	Jakost kemijske veze, karakteris- tične funkcional- ne grupe	Tekuće, čvrsto, plinovito	Spektroskopija infracrvenog zračenja (IR spektri)
	daleko	5 · 10 ⁻⁶	200	6 · 10 ¹²				
	srednje	2,5 · 10 ⁻⁶	4000	1,2 · 10 ¹⁴				
	blisko	780 · 10 ⁻⁹	1,3 · 10 ⁴	3,9 · 10 ¹⁴	Elektronski prijelazi	Energijske razi- ne, elektronska struktura, među- molekularne sile i interakcije	Tekuće, čvrsto, plinovito	Spektroskopija ultraljubiča- stog i vidljivog zračenja (UV i VIS spektroskopija)
Vidljivo	400 · 10 ⁻⁹	2,5 · 10 ⁴	7,5 · 10 ¹⁴	3				
Ultraljubičasto	200 · 10 ⁻⁹	5 · 10 ⁴	1,5 · 10 ¹⁵	6	Ionizacija	Elektronske razi- ne valentnih elektrona	Plinovito, čvrsto	Fotoelektronska spektroskopija
Vakuum-ultra- ljubičasto	10 · 10 ⁻⁹	10 ⁶	3 · 10 ¹⁶	120				
Rendgensko	10 ⁻¹¹	10 ⁹	3 · 10 ¹⁹	1,2 · 10 ⁵	Nuklearne promjene	Jezgrine razine	Tekuće, čvrsto	Gama-spektroskopija
Gama-zračenje								

$= K C_m$ ili $K = \Delta T / C_m$ u $\text{K mol}^{-1} \text{ kg}$. Vrijednosti za pojedino otapalo mogu se naći u tablicama, i to za sniženje ledišta, odnosno za povišenje vrelišta koje se postiže otapanjem 1 mol tvari u 1 kg otapala, pa je K molarna konstanta sniženja temperature ledišta ili povišenja temperature vrelišta. Budući da je $x_B = (m_B/M_B)/(m_A/M_A)$, slijedi da je $C_m = (m_B/M_B)/m_A$, pa u kombinaciji s izrazom za ΔT daje relaciju za određivanje (relativne) molekularne mase: $M_B = K m_B / (\Delta T m_A)$.

Molekularne mase mogu se odrediti i pokusom određivanja osmotskog tlaka. Jednadžba je za osmotski tlak (van't Hoffova jednadžba) $\Pi V = nRT$. Ako se u nju uvrsti izraz za broj molova otopljene tvari n ($n = m_B/M_B$, gdje je m_B masa otopljene tvari, a M_B njena molarna masa), dobiva se relacija za određivanje molarne mase (molekularne mase) otopljene tvari $M_B = m_B RT / (\Pi V)$. Ta metoda služi za određivanje molekularnih masa samo u posebnim slučajevima, npr. za molekule vrlo velikih molekularnih masa (npr. proteina).

OZNAČIVANJE I NAZIVLJE ANORGANSKIH SPOJEVA

Elementi i spojevi označuju se ili simbolima i formulama, ili nazivima. Elementi se označuju simbolima, tj. kraticama njihovih latinskih naziva, prema prijedlogu J. J. Berzeliusa (tabl. 12).

Takav sustav kemijskih simbola elemenata omogućuje jednostavno i skraćeno označivanje kemijskih spojeva i kemijskih reakcija. Skup simbola koji prikazuju sastav kemijskog spoja naziva se formula kemijskog spoja. Formula (tabl. 13) prikazuje koji se elementi i s koliko atoma nalaze u molekuli nekog kemijskog spoja.

Formule mogu biti empirijske ili strukturne (konstitucijske). Empirijske formule pokazuju koji su elementi u nekom spoju i kako su zastupljeni (tabl. 13). Strukturne formule daju još jednu dodatnu informaciju, one, naime, pokazuju kako su pojedini atomi u spoju međusobno povezani (sl. 15).

Crtica u strukturnim formulama simbolizira kovalentnu vezu. Ionska veza označuje se npr. $\text{K}^+ \text{A}^-$.

Tvar	Empirijska formula	Strukturna formula
Voda	H_2O	
Vodik-peroksid	H_2O_2	
Ugljik (IV)-oksid	CO_2	
Fosforna kiselina	H_3PO_4	

Sl. 15. Primjeri strukturnih kemijskih formula

Često se uz empirijske formule navode i stehiometrijske valencije (ili oksidacijski brojevi, tabl. 14) atoma. Stehiometrijska valencija iona u ionskim spojevima jednaka je ionskoj valenciji ili elektrovalenciji. Stehiometrijska valencija kovalentnih spojeva određuje se prema elektronegativnosti atoma koji tvore spoj. Negativnu stehiometrijsku valenciju imaju atomi veće elektronegativnosti, a pozitivnu atomi manje elektronegativnosti. Tako fluor, koji je element najveće elektronegativnosti, ima u svim svojim spojevima stehiometrijsku valenciju -1 . Kisik ima u svim spojevima, osim s fluorom i u peroksidnoj i superoksidnoj grupi, stehiometrijsku valenciju -2 . Metali imaju uvijek pozitivnu stehiometrijsku valenciju. Vodik u spojevima s nemetalima i polumetalima ima uvijek stehiometrijsku valenciju $+1$, a u spojevima s metalima -1 . Elektroliza talina alkalijskih hidrida dokaz je o postojanju negativnog iona vodika, hidrid-ion H^- , jer se na anodi razvija vodik ($2\text{H}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2e^-$).

Stehiometrijska valencija u molekuli sastavljenoj od jednog elementa jest nula (tabl. 14). Maksimalna pozitivna stehiometrijska valencija nekog elementa jednaka je broju njegovih va-

Tablica 12
NAZIVI, SIMBOLI I NEKE KARAKTERISTIKE KEMIJSKIH ELEMENATA

Naziv	Simbol	Atomski broj	Atomska masa	Atomske valentne orbitale	Elektro-negativnost	Naziv	Simbol	Atomski broj	Atomska masa	Atomske valentne orbitale	Elektro-negativnost
Vodik	H	1	1,0079	1s	2,1	Jod	I	53	126,904 5	4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	2,5
Helij	He	2	4,002 60	1s ²	—	Ksenon	Xe	54	131,30	4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	—
Litij	Li	3	6,941	2s	1,0	Cezij	Cs	55	132,905 4	6s	0,7
Berilij	Be	4	9,012 18	2s ²	1,5	Barij	Ba	56	137,34	6s ²	0,9
Bor	B	5	10,81	2s ² 2p	2,0	Lantan	La	57	138,905 5	5d 6s ²	1,1
Ugljik	C	6	12,011	2s ² 2p ²	2,5	Cerij	Ce	58	140,12	4f ² 6s ²	1,1
Dušik	N	7	14,006 7	2s ² 2p ³	3,0	Praseodimij	Pr	59	140,907 7	4f ³ 6s ²	1,1
Kisik	O	8	15,999 3	2s ² 2p ⁴	3,5	Neodimij	Nd	60	144,24	4f ⁴ 6s ²	1,2
Fluor	F	9	18,998 40	2s ² 2p ⁵	4,0	Prometij	Pm	61	(145)	4f ⁵ 6s ²	—
Neon	Ne	10	20,179	2s ² 2p ⁶	—	Samarij	Sm	62	150,4	4f ⁶ 6s ²	1,2
Natrij	Na	11	22,989 77	3s	0,9	Europij	Eu	63	151,96	4f ⁷ 6s ²	—
Magnezij	Mg	12	24,305	3s ²	1,2	Gadolij	Gd	64	157,25	4f ⁷ 5d 6s ²	1,1
Aluminij	Al	13	26,981 54	3s ² 3p	1,5	Terbij	Tb	65	158,925 4	4f ⁹ 6s ²	1,2
Silicij	Si	14	28,086	3s ² 3p ²	1,8	Disprozij	Dy	66	162,50	4f ¹⁰ 6s ²	—
Fosfor	P	15	30,973 76	3s ² 3p ³	2,1	Holmij	Ho	67	164,930 4	4f ¹¹ 6s ²	1,2
Sumpor	S	16	32,06	3s ² 3p ⁴	2,5	Erbij	Er	68	167,26	4f ¹² 6s ²	1,2
Klor	Cl	17	35,453	3s ² 3p ⁵	3,0	Tulij	Tm	69	168,934 2	4f ¹³ 6s ²	1,2
Argon	Ar	18	39,948	3s ² 3p ⁶	—	Iterbij	Yb	70	173,04	4f ¹⁴ 6s ²	1,1
Kalij	K	19	39,098	4s	0,8	Lutecij	Lu	71	174,97	4f ¹⁴ 5d 6s ²	1,2
Kalcij	Ca	20	40,08	4s ²	1,0	Hafnij	Hf	72	178,49	4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	1,3
Skandij	Sc	21	44,955 9	3d 4s ²	1,3	Tantal	Ta	73	180,948	4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	1,5
Titan	Ti	22	47,90	3d ² 4s ²	1,5	Volfram	W	74	183,85	4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	1,7
Vanadij	V	23	50,941 4	3d ³ 4s ²	1,6	Renij	Re	75	186,207	4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	1,9
Krom	Cr	24	51,996	3d ⁵ 4s	1,6	Osmij	Os	76	190,2	4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	2,2
Mangan	Mn	25	54,938 0	3d ⁵ 4s ²	1,5	Iridij	Ir	77	192,22	4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	2,2
Željezo	Fe	26	55,487	3d ⁶ 4s ²	1,8	Platina	Pt	78	195,09	4f ¹⁴ 5d ⁸ 6s	2,2
Kobalt	Co	27	58,933 2	3d ⁷ 4s ²	1,8	Zlato	Au	79	196,966 5	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s	2,4
Nikal	Ni	28	58,70	3d ⁸ 4s ²	1,8	Ziva	Hg	80	200,59	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²	1,9
Bakar	Cu	29	63,546	3d ¹⁰ 4s	1,9	Talij	Tl	81	204,37	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p	1,8
Cink	Zn	30	65,37	3d ¹⁰ 4s ²	1,6	Olovo	Pb	82	207,2	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	1,8
Galij	Ga	31	69,72	3d ¹⁰ 4s ² 4p	1,6	Bizmut	Bi	83	208,980 4	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	1,9
Germanij	Ge	32	72,59	3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	1,8	Polonij	Po	84	(209)	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴	2,0
Arsen	As	33	74,921 6	3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	2,0	Astat	At	85	(210)	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵	2,2
Selen	Se	34	78,96	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	2,4	Radon	Rn	86	(222)	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶	—
Brom	Br	35	79,905 4	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	2,8	Francij	Fr	87	(223)	7s	0,7
Kripton	Kr	36	83,80	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	—	Radij	Ra	88	226,025 4	7s ²	0,9
Rubidij	Rb	37	85,467 8	5s	0,8	Aktinij	Ac	89	(227)	6d 7s ²	1,1
Stroncij	Sr	38	87,62	5s ²	1,0	Torij	Th	90	232,038 1	6d ² 7s ²	1,3
Itrij	Y	39	88,905 9	4d 5s ²	1,2	Protaktinij	Pa	91	231,035 9	5f ² 6d 7s ²	1,5
Cirkonij	Zr	40	91,22	4d ² 5s ²	1,4	Uran	U	92	238,029	5f ³ 6d 7s ²	1,7
Niobij	Nb	41	92,906	4d ⁴ 5s	1,6	Neptunij	Np	93	237,048 2	5f ⁵ 7s ²	1,3
Molibden	Mo	42	95,94	4d ⁵ 5s	1,8	Plutonij	Pu	94	(244)	5f ⁶ 7s ²	1,3
Tehnecij	Tc	43	(97)	4d ⁵ 5s ²	1,9	Americij	Am	95	(243)	5f ⁷ 7s ²	1,3
Rutenij	Ru	44	101,07	4d ⁷ 5s	2,2	Kirij	Cm	96	(247)	5f ⁷ 6d 7s ²	—
Rodij	Rh	45	102,905 5	4d ⁸ 5s	2,2	Berklij	Bk	97	(247)	5f ⁸ 6d 7s ²	—
Paladij	Pd	46	106,4	4d ¹⁰	2,2	Kalifornij	Cf	98	(251)	5f ¹⁰ 7s ²	—
Srebro	Ag	47	107,868	4d ¹⁰ 5s	1,9	Ajnstajnij	Es	99	(254)	5f ¹¹ 7s ²	—
Kadmij	Cd	48	112,40	4d ¹⁰ 5s ²	1,7	Fermij	Fm	100	(257)	5f ¹² 7s ²	—
Indij	In	49	114,82	4d ¹⁰ 5s ² 5p	1,7	Mendelevij	Md	101	(258)	5f ¹³ 7s ²	—
Kositar	Sn	50	118,69	4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	1,8	Nobelij	No	102	(255)	5f ¹⁴ 7s ²	—
Antimon	Sb	51	121,75	4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	1,9	Lorencij	Lr	103	(260)	5f ¹⁴ 6d 7s ²	—
Telur	Te	52	127,60	4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	2,1	(Kurčatovij)	Ku	104	(258)	5f ¹⁴ 6d ² 7s ²	—

Tablica 13
PRIMJERI EMPIRIJSKIH KEMIJSKIH FORMULA

Tvar	Formula	Sastav formulae jedinice
voda	H ₂ O	2 atoma vodika i 1 atom kisika
natrij-klorid	NaCl	1 atom natrija i 1 atom klora
kalcij-karbonat	CaCO ₃	1 atom kalcija, 1 atom ugljika i 3 atoma kisika
sumporna kiselina	H ₂ SO ₄	2 atoma vodika, 1 atom sumpora i 4 atoma kisika

Tablica 14
EMPIRIJSKE KEMIJSKE FORMULE SA STEHIOMETRIJSKIM VALENCIJAMA

a)	$\overset{+2}{\text{Mg}}\overset{-1}{\text{Cl}}_2$	$\overset{+2}{\text{Ba}}\overset{-2}{\text{O}}$	$\overset{+3}{\text{Al}}\overset{-1}{\text{F}}_3$	$\overset{+3}{\text{Al}}\overset{-1}{\text{H}}_4$	$\overset{+1}{\text{H}}\overset{-2}{\text{O}}$
	$\overset{+1}{\text{H}}\overset{-1}{\text{O}}_2$	$\overset{+7}{\text{Mn}}\overset{-2}{\text{O}}_4$	$\overset{+4}{\text{Mn}}\overset{-2}{\text{O}}_2$	$\overset{-3}{\text{N}}\overset{+1}{\text{H}}_3$	$\overset{+1}{\text{H}}\overset{-1}{\text{F}}$
b)	$\overset{0}{\text{H}}_2$	$\overset{0}{\text{O}}_2$	$\overset{0}{\text{H}}_3$	$\overset{0}{\text{O}}_3$	$\overset{0}{\text{S}}_4$

lennih elektrona. Tako je npr. maksimalna pozitivna stehiometrijska valencija natrija +1, kalija +2, aluminija +3, ugljika +4, dušika +5, sumpora +6, fluora +7 itd. Maksimalna negativna stehiometrijska valencija nekog elementa jednaka je razlici broja osam i broja skupine u kojoj se taj element nalazi. Tako je npr. maksimalna negativna stehiometrijska valencija ugljika -4, fosfora -3, kisika -2, klora -1 itd. Valja istaći da je stehiometrijska valencija empirijski pojam i da se ne odnosi na broj veza atoma u spoju.

Nazivlje anorganskih spojeva. Nazivlje anorganskih spojeva kroz povijest kemije bilo je vrlo nejasno i nesustavno. Nazivlje spojeva obično se odnosilo ili na fizička svojstva spoja (boja), ili na neka druga njegova svojstva (okus), ili na osobu kôja je prva priredila spoj i sl. (tabl. 15).

Međutim, ime spoja treba da odražava konstituciju i strukturu spoja, treba biti racionalno. Definitivno racionalno nazivlje anorganskih spojeva predložila je Komisija za nazivlje anorganskih spojeva Međunarodnog saveza za čistu i primijenjenu kemiju (IUPAC, 1971). Danas se još uvijek upotrebljava i starije (tzv. trivijalno) nazivlje (jer nema razloga da se neka popularna imena kao npr. sumporna ili dušična kiselina ne

upotrebljavaju, naročito u industriji), ali racionalno nazivlje sve više prodire zbog jasnih prednosti, pogotovo kad se radi o nazivlju novopripređenih anorganskih spojeva.

Tablica 15

PRIMJERI TRIVIJALNIH NAZIVA KEMIJSKIH SPOJEVA

soda	Na_2CO_3
potaša	K_2CO_3
solna kiselina	HCl
vitriolno ulje	H_2SO_4
Glauberova (gorka) sol	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
žuta krvna sol	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

Nazivlje ionskih spojeva. Ime je ionskog spoja složenica i sastoji se od imena kationa (koje dolazi uvijek prvo) i imena aniona. Monoatomske kationi imaju isto ime kao i pripadni element. Ako postoji više vrsta kationa različitih valencija istog elementa, tada se valencija stavlja u zagradu uz ime kationa (tabl. 16). Za monoatomske anione ime se tvori od imena elementa (katkada skraćenog) nastavkom -id (tabl. 17).

Tablica 16

PRIMJERI NAZIVA MONOATOMSKIH KATIONA

Na^+	natrij-kation
I^+	jod(I)-kation
Cu^+	bakar(I)-ion
Cu^{2+}	bakar(II)-ion
Fe^{2+}	željezo(II)-ion
Fe^{3+}	željezo(III)-ion

Tablica 17

PRIMJERI NAZIVA MONOATOMSKIH ANIONA

H^-	hidrid-ion
F^-	fluorid-ion
O^{2-}	oksid-ion
S^{2-}	sulfid-ion
N^{3-}	nitrid-ion
C^{4-}	karbid-ion

Poliatomske kationi dobivaju imena na nekoliko načina. Neki poliatomski kationi koji sadrže kisik ili druge halogene elemente (S, Se, Te, Po) imaju imena koja završavaju nastavkom -il. To su uglavnom oni kationi koji imaju identične radikale s već određenim imenima (tabl. 18).

Tablica 18

PRIMJERI NAZIVA POLIATOMSKIH KATIONA S NASTAVKOM -IL

Radikal	Kation
NO	nitrozil
NO_2	nitril
SO_2	sulfuril (sulfonil)
NO^+	nitrozil
NO_2^+	nitril
SO_2^+	sulfuril (sulfonil)

Imena poliatomskih kationa koji su dobiveni dodavanjem na monoatomske anion više protona nego što je potrebno da se dobije neutralna skupina, imaju nastavak -ijev na korijenu anionskog elementa (izuzetak su poliatomski kationi dušika) (tabl. 19), a ioni koji se dobiju od takvih iona zamjenom atoma vodika nekim drugim elementom nazivaju se na isti način.

Tablica 19

PRIMJER NAZIVA POLIATOMSKIH KATIONA S NASTAVKOM -IJEV

H_3O^+	oksonijev ion
H_4P^+	fosfonijev ion
H_4As^+	arsenijev ion
PCl_4^+	tetraklorofosfonijev ion
$(\text{CH}_3)_4\text{Sb}^+$	tetrametilstibinijev ion

Ime amonijev ion zadržan je za NH_4^+ . Supstituirani amonijevi ioni zadržavaju to ime, pa je npr. NF_4^+ tetrafluoroamonijev ion. Supstituirani amonijevi ioni, izvedeni iz dušikovih baza s imenima koja završavaju na -amin, dobivaju imena u kojima je -amin zamijenjen s -amonijev, npr. HONH_3^+ , hidroksilamonijev ion.

Poliatomske anioni dobivaju imena također na nekoliko načina.

Neki poliatomski anioni imaju imena s nastavkom -id. (tabl. 20).

Tablica 20

PRIMJERI NAZIVA POLIATOMSKIH ANIONA S NASTAVKOM -ID

HO^-	hidroksid-ion	N_3^-	azid-ion
O_2^{2-}	peroksid-ion	NH_2^-	imid-ion
O_2^-	superoksid-ion	NH_2^-	amid-ion
O_3^-	ozonid-ion	NHOH^-	hidroksilamid-ion
S^{2-}	sulfid-ion	N_2H_3^-	hidrazid-ion
S_2^{2-}	disulfid-ion	CN^-	cijanid-ion
HF_2^-	hidroendifluorid-ion	C_2^{2-}	acetilid-ion
HS^-	hidrogensulfid-ion	HO_2^-	hidrogenperoksid-ion

Ime većine poliatomskih aniona ovisi o stehiometrijskoj valenciji središnjeg atoma. S porastom stehiometrijske valencije slijedeći dodaci (prefiksi) i nastavci (sufiksi) dolaze ispred latinskog imena ili iza njega: hipo...it, ...it, hipo...at, ...at, per...at, a anioni s perokso-skupinom imaju u imenu dodatak perokso... (tabl. 21).

Primjeri racionalnih imena ionskih spojeva nalaze se u tabl. 22.

Tablica 21

PRIMJERI NAZIVA POLIATOMSKIH IONA OVISNIH O STEHIOMETRIJSKOJ VALENCIJI

Poliatomske kloride	Stehiometrijska valencija atoma klora
ClO^-	hipoklorit-ion
ClO_2^-	klorit-ion
ClO_3^-	klorat-ion
ClO_4^-	perklorat-ion
Poliatomske sumpore	Stehiometrijska valencija atoma sumpora
SO_3^{2-}	hiposulfat-ion
$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	hipodisulfat-ion
SO_3^{2-}	sulfat-ion
$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	hipodisulfat-ion
SO_4^{2-}	sulfat-ion
SO_5^{2-}	peroksosulfat-ion
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	peroksidisulfat-ion

Tablica 22

PRIMJERI RACIONALNIH NAZIVA IONSKIH SPOJEVA

NaCl	natrij-klorid	Cu_2O	bakar(I)-oksid
CuO	bakar(II)-oksid	FeSO_4	željezo(II)-sulfat
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	željezo(III)-sulfat	Cr_2O_3	krom(III)-oksid
CrO_3	krom(VI)-oksid	Al_4C_3	aluminij-karbid
KHS	kalij-hidrogensulfid	KOC	kalij-hipoklorit
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	natrij-peroksodisulfat	NH_4OH	amonij-hidroksid

Nazivlje kompleksnih (koordinacijskih) spojeva. U kompleksnim spojevima nalaze se skupine atoma koji su povezani u više ili manje stabilne kompleksne i nabijene jedinice složene građe. Kompleksni ion $[\text{ML}_k]^{n+}$ (katkada i neutralni kompleks) sastoji se od središnjeg atoma M (u većini slučajeva metal velike ionizacijske energije s nepunjenim orbitalama s, p ili d) i k liganada L (obično ioni ili molekule koje imaju slobodne elektronske parove). Broj k ovisi o svojstvima središnjeg atoma i liganada. Svaki središnji atom ima karakteristični koordinacijski broj, koji je jednak broju liganada izravno vezanih na njega.

Racionalno ime kompleksnog iona izvodi se na temelju slijedećih pravila: a) temeljno ime kompleksnog iona potječe od središnjeg atoma, a uzima se korijen latinskog imena središnjeg metalnog atoma i dodaje mu se nastavak -at, npr.

argentum + at = argentat
aluminium + at = aluminat
plumbum + at = plumbat;

b) stehiometrijska valencija ili oksidacijski broj središnjeg atoma stavlja se u okrugle zagrade iza njegova imena; c) ispred temeljnog imena dolazi nazivlje liganada, a ispred njih njihov broj izveden od grčkih naziva kardinalnih brojeva: mono-, di-, tri-, tetra- itd. Ako je ligand složen sastava, njegovo se ime stavlja u okrugle zagrade, a ispred zagrade dolazi njegov broj

izveden od grčkih priloških oblika brojeva: bis-, tris-, tetrakis-, itd.

Imena anionskih liganada, bez obzira da li su anorganski ili organski, završavaju nastavkom -o (tabl. 23).

Kationi i neutralne molekule kao ligandi ne dobivaju nikakve posebne nastavke (tabl. 24).

Primjeri nazivlja za kompleksne ione nalaze se u tabl. 25, a primjeri nazivlja kompleksnih (koordinacijskih) spojeva u tabl. 26.

Tablica 23
PRIMJERI NAZIVA ANIONSkih LIGANADA

CH ₃ COO ⁻	acetato	H ⁻	hidrido
F ⁻	fluoro	S ²⁻	tio
Cl ⁻	kloro	S ₂ ²⁻	disulfido
Br ⁻	bromo	HS ⁻	merkaptio
I ⁻	jodo	CH ₃ O ⁻	metokso
O ²⁻	okso	CH ₃ S ⁻	metiltio
OH ⁻	hidrokso	(CH ₃) ₂ N ⁻	metilamido
CN ⁻	cijano	N ⁻	nitrido
HO ₂ ⁻	hidrogenperokso	O ₂ ²⁻	perokso

Tablica 24
PRIMJERI NAZIVA KATIONA I NEUTRALNIH MOLEKULA
KAO LIGANADA

NH ₃	amin	»en«	etilendiamin
H ₂ O	akva	H ⁺	hidrogen
CO	karbonil	NO ⁺	nitrozil

Tablica 25
PRIMJERI NAZIVA KOMPLEKSNIH IONA

[AgF ₄] ⁻	tetrafluoroargentat(III)-ion
[Hg(NCS) ₄] ²⁻	tetracijanatmerkurat(II)-ion
[HSO ₄] ⁻	hidrogen-tetraoksosulfat(VI)-ion
[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	heksacijanoferat(II)-ion
[Fe(CN) ₆] ³⁻	heksacijanoferat(III)-ion
[CrCl ₂ (H ₂ O) ₄]	tetraakvadiklorokrom(III)-ion
[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	heksaaminokobalt(III)-ion
[Be(en) ₂] ²⁺	bis(etilendiamin)berilij-ion
[Ni(CO) ₄] ⁰	tetrakarbonilnikal(0)

Tablica 26
PRIMJERI NAZIVA KOMPLEKSNIH SPOJEVA

K ₂ [OsCl ₅ N]	kalij-pentakloronitridoosmat(VI)
Ba[BrF ₄]	barij-tetrafluorobromat(II)
K[AuS(S ₂)]	kalij-(disulfido)tioaurat(III)
K[B(C ₆ H ₅) ₄]	kalij-tetrafenilborat(III)
[Cr(H ₂ O) ₆]Cl ₃	heksaakvakrom(III)-triklorid
[CoCl(NH ₃) ₅]Cl ₂	pentaaminklorokobalt(III)-diklorid
PtCl ₄ (NH ₃) ₂	diamintetrakloroplatina

Nazivlje kovalentnih spojeva. Ime kovalentnog spoja također je složenica. Sastoji se od niza imena elemenata, a počinje imenom atoma najmanje elektronegativnosti, zatim slijedi njegova stehiometrijska valencija (oksidacijski broj), pa slijedeći atom itd. Druga je mogućnost da se uzme u obzir broj atoma u spoju, pa uz ime elementa stoji u nazivu i broj atoma na grčkom jeziku (tabl. 27).

Tablica 27
PRIMJERI NAZIVA KOVALENTNIH SPOJEVA

CO	ugljik(II)-oksid ili ugljik-monoksid
CO ₂	ugljik(IV)-oksid ili ugljik-dioksid
N ₂ O ₅	dušik(V)-oksid ili didušik-pentoksid
NO ₂	dušik(IV)-oksid ili dušik-dioksid
N ₂ O	dušik(I)-oksid ili didušik-oksid
NO	dušik(II)-oksid ili dušik-oksid
N ₂ O ₃	dušik(III)-oksid ili didušik-trioksid
HCl	vodik-klor ili klorovodik
H ₂ S	vodik-sulfid ili sumporovodik
Ni(CO) ₄	tetrakarbonil-nikal
SO ₂	sumpor(IV)-oksid ili sumpor-dioksid
SO ₃	sumpor(VI)-oksid ili sumpor-trioksid

Nazivlje spojeva bora. Najjednostavniji spoj bora i vodika BH₃ zove se boran, a viši njegovi hidridi borani. Broj bo-

rovih atoma u molekuli pojedinog borana označuje se brojem na grčkom jeziku (izuzev latinske nazive nona za 9 i undeka za 11, umjesto grčkih ennea i hendeka). Broj atoma vodika u pojedinom boranu navodi se u okrugloj zagradi iza imena spoja (tabl. 28).

Tablica 28
NAZIVI HIDRIDA BORANA

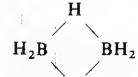
B ₂ H ₆ B ₄ H ₁₀	diboran(6) tetraboran(10)	B ₅ H ₉ B ₅ H ₁₁	pentaboran(9) pentaboran(11)
---	------------------------------	---	---------------------------------

Ako se ugradi u borane neki drugi atom, ime takvog spoja formira se onako kako se u organskokemijskom nazivlju uključuje zamjena. Npr. ugrađivanjem ugljika, sumpora ili dušika dobivaju se slijedeće klase spojeva: karbaborani, tiaborani i azaborani. Npr. B₁₀C₂H₁₂ naziva se dikarbadodekaboran(12). Nazivi radikala izvedenih iz borana BH₃ vide se u tabl. 29, a radikala izvedenih iz diborana(6) B₂H₆ u tabl. 30. Ako je potrebno zbog jasnoće, može se dodati imenu radikala i broj vodikovih atoma u zagradi ispred nastavka -il, npr. diboran(5)il.

Tablica 29
NAZIVI RADIKALA IZVEDENIH IZ BORANA

H ₂ B—	boril
HB <	borandiil
B <	borantriil

Tablica 30
NAZIVI RADIKALA IZVEDENIH IZ DIBORANA(6)

H ₂ BH ₂ BH— —HBH ₂ BH—	diboranil 1,2-diborandiil
H ₂ BH ₂ B <	1,1-diborandiil
	(1-2)diboranil

Kemijsko nazivlje u nas. Jugoslavija nema izrađena zajednička pravila za davanje naziva anorganskim spojevima. U SR Hrvatskoj Komisija za nazivlje anorganskih spojeva Hrvatskog kemijskog društva izrađuje pravila prema definitivnom prijedlogu Komisije za nazivlje IUPAC.

FIZIČKA KEMIJA

Područje kojim se bavi fizička kemija teško je točno definirati. Slobodnije definirano može se reći da je fizička kemija grana kemijske znanosti koja proučava međusobnu ovisnost fizičkih i kemijskih promjena. Metode i postupci fizičke kemije mogu se, međutim, podjednako primjenjivati u fizici, kemiji i biologiji, što znači da je područje koje obuhvaća fizička kemija vrlo široko. Praktički ne postoji dio kemije u kojem na neki način nije prisutna fizička kemija, jer ona uključuje istraživanje promjena, svojstava i struktura plinovitog, tekućeg i čvrstog stanja materije, metalnog i koloidnog stanja (v. *Koloidika*), te stanja na granicama faza i otopine. Proučavanje utjecaja topline, svjetla i električnih pojava na stanja materije tvori područje fizičke kemije kao što su termokemija, fotokemija (v. *Fotokemija* TE5, str. 597; *Fotokemijska tehnologija*, TE5, str. 605) i elektrokemija. Ako se slijedi povijesni razvoj fizičke kemije, mogu se razlikovati tri glavna područja: a) proučavanje makroskopskih sustava, koje obuhvaća klasičnu termodinamiku (v. *Termodinamika*) i kemijsku kinetiku (v. *Kemijska kinetika*), b) proučavanje zakona pomoću kojih se može predvidjeti ponašanje makroskopskih sustava u ravnotežnom i neravnotežnom stanju na temelju svojstava submikroskopskih čestica, atoma i molekula, koje obuhvaća statističku termodinamiku i c) proučavanje strukture atoma i molekula.

Termodinamika. Termodinamika je dio fizike koji se bavi proučavanjem toplinskih pojava, prijenosa topline i odnosa to-

plina i drugih oblika energije. Ona obuhvaća klasičnu termodinamiku, statističku termodinamiku i kinetičku teoriju plinova. Statistička termodinamika i kinetička teorija plinova sastavni su dijelovi statističke mehanike, koja proučava toplinska svojstva fizičkih sustava pomoću klasične i kvantne mehanike te računa vjerojatnosti.

Klasična termodinamika. Klasična se termodinamika temelji na tri glavna stavka termodinamike. Prvi je glavni stavak termodinamike proširenje načela o očuvanju energije, koji kaže da se u energijskim pretvorbama ne može ni stvoriti ni uništiti energija. Taj zakon pokazuje nemogućnost konstruiranja stroja koji ne bi nikada stao kad bi jednom bio pokrenut i koji bi pri tom obavljao koristan rad (perpetuum mobile). Drugi glavni stavak termodinamike kaže da ne postoji periodički proces za potpuno pretvaranje topline u mehaničku energiju, a svaki se proces odvija uz povećanje entropije.

Prvi glavni stavak termodinamike može se formulirati relacijom

$$dU = dQ + dW, \quad (4)$$

gdje je U unutrašnja energija, Q toplota, a W mehanička energija. Entropija S definirana je relacijom

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad (5)$$

gdje je T termodinamička temperatura. Ako se mehanička energija prikaže tlakom p i volumenom V ($dW = -pdV$), te se u relaciju (4) uvrsti vrijednost za dQ iz (5), dobiva se kvantitativna formulacija drugoga glavnog stavka

$$TdS = dU + pdV, \quad (6)$$

koji je osnova za termodinamičke proračune procesa u kojima se unutrašnja energija pretvara u mehaničku energiju.

Treći glavni stavak termodinamike (ili Nernstov teorem, prema Waltheru Hermannu Nernstu, 1864–1941, njemačkom fizičaru i kemičaru, Nobelova nagrada za kemiju, 1920) kaže da je nemoguće bilo kojim postupkom smanjiti temperaturu nekog sustava na apsolutnu nulu konačnim brojem operacija.

Statistička mehanika. Zadatak je statističke mehanike da statističkim metodama rastumači makroskopske pojave na temelju poznavanja mogućih energijskih stanja pojedinačnih čestica (atoma i molekula). Veličine specifični toplinski kapacitet, toplota reakcije, kemijska ravnoteža, brzina kemijskih reakcija itd. rezultat su statističkog (prosječnog) ponašanja mnogobrojnih čestica, a njihove vrijednosti mogu se eksperimentalno odrediti. Statistička mehanika dopušta uspostavljanje teorijske veze između mikroskopskih mehaničkih svojstava i makroskopskih termodinamičkih svojstava, a ta se veza može simbolički prikazati kao u tabl. 31. Osim ovih postoje i tzv. eksternalne varijable koje su zajedničke mehaničkim i termodinamičkim svojstvima, kao npr. volumen, vanjsko električno polje itd. Shema u tabl. 31 daje jedinstvenu molekularnu i statističku sliku makroskopskih pojava, koje su se nekad tumačile samo temeljnim zakonima termodinamike.

Tablica 31

MEĐUSOBNE VEZE MEHANIČKIH SVOJSTAVA MOLEKULE
I TERMODINAMIČKIH SVOJSTAVA SUSTAVA

Mehanička svojstva molekula	Termodinamička svojstva sustava
Položaji (x_i, y_i, z_i)	Temperatura (T)
Impulsi (p_{xi}, p_{yi}, p_{zi})	Tlak (p)
Mase (m_i)	Masa (m)
Kinetičke energije (E_{ki})	Entropija (S)
Potencijalne energije (U_{ij})	Unutrašnja energija (U)
	Slobodna energija (G)

Kinetička teorija plinova. Jedan od prvih pokušaja da se rastumače makroskopske pojave pomoću mikroskopskih modela bila je kinetička teorija plinova, koju su razvili škotski fizičar James Clerk Maxwell (1831–1879) i austrijski fizičar Ludwig Boltzmann (1844–1906). Njihov se pristup temeljio na pretpostavkama da su molekule materijalne točke, da je kinetička

energija jedini oblik energije koju imaju molekule, da su moguće sve vrijednosti kinetičke energije i da ne postoje interakcije između molekula osim elastičnih sudara. Naravno, u stvarnosti je sasvim drugačije, jer su molekule vrlo složene građe, postoje mnogi komplicirani oblici unutrašnje energije molekula, energija je kvantizirana, postoje intermolekularne sile velikog dometa, a neelastični sudari pobuđuju reakcije. Međutim, Maxwell i Boltzmann u trenutku postavljanja kinetičke teorije plinova nisu mnogo znali o strukturi molekula, a ništa o kvantiziranju energije. Ipak, usprkos Maxwell-Boltzmannovim aproksimacijama mnoge su se pojave mogle rastumačiti kinetičkom teorijom plinova, kao npr. tlak, Daltonov zakon parcijalnih tlakova, jednadžba stanja idealnih plinova, viskoznost, difuzija, toplinska vodljivost.

Tako se npr. može pokazati kako je tlak u plinu povezan s kinetičkom energijom molekula plina. Neka se u posudi oblika kocke s bridom a nalazi n molekula koje se gibaju izotropno (tj. u svim smjerovima jednakom brzinom). Komponente brzine c molekula uzduž osiju x , y i z pravokutnog koordinatnog sustava označene su sa c_x , c_y i c_z . Molekula mase m koja se giba brzinom c_x u smjeru osi x udarat će na stijenke posude okomite na tu os prosječnom silom $\bar{F} = 2mc_x^2/a$, a tlak (sila na jedinicu površine) bit će

$$p = mc_x^2/a^3 = mc_x^2/V. \quad (7)$$

Prosječna je brzina za izotropno gibanje $\bar{c}^2 = 3c_x^2$, a ono se može dovesti u oblik koji vrijedi za 1 mol plina, ako se pomnoži s Avogadrovim brojem N_A pa se za tlak dobiva

$$p = mN_A \bar{c}^2/3V. \quad (8)$$

Isti izraz vrijedi i za druge parove stijenki. Budući da je ukupna kinetička energija za 1 mol plina $E_k = mN_A \bar{c}^2/2$, veza je između tlaka i kinetičke energije određena relacijom

$$E_k = 3pV/2. \quad (9)$$

Boltzmannov zakon raspodjele. Ako svaka molekula u skupu drugih molekula ima moguća energijska stanja opisana valnim funkcijama Φ_k , stanje makroskopskog sustava ovisit će o raspodjeli molekula prema energijskim stanjima. Neka se N_j molekula nalazi na energijskoj razini E_j , kojoj odgovara g_j stanja, odnosno valnih funkcija (Φ_k). Ukupni je broj molekula $N = \sum_j N_j$, a ukupna je energija $E_{\text{tot}} = \sum_j N_j E_j$. Raspodjela molekula na moguća energijska stanja može se prikazati brojem molekula na pojedinim energijskim razinama, $(N_j) = (N_0, N_1, N_2, \dots)$. Svojstva sustava čestica, koja se žele odrediti, funkcija su takve raspodjele. Sve raspodjele nisu moguće, a sve moguće raspodjele nisu jednako vjerojatne. Zato se zadatak traženja raspodjele sastoji od dva stupnja: a) određivanje fizički mogućih od zamišljenih raspodjela i b) određivanje vjerojatnosti pojave fizički mogućih raspodjela. Postoji mnogo načina na koje se N_j čestica na energijskoj razini E_j može rasporediti na g_j stanja koja pripadaju toj razini. Svaka od tih raspodjela dat će makroskopski identično stanje. Svaki od načina pridodavanja N_j čestica (koje se ne mogu razlikovati) degeneriranim funkcijama (koje sve odgovaraju istoj energijskoj razini), a kojih ima g_j , predstavlja jedno mikrostanje (ili mikroskopski različito stanje). Skup mikrostanja tvori makrostanje (ili makroskopski mjerljivo stanje). Ta su makrostanja upravo raspodjele $(N_j) = (N_0, N_1, N_2, \dots)$. Temeljno je načelo statističke mehanike da su sva mikrostanja jednako vjerojatna. Zato je vjerojatnost $P(N_j)$ da se pojavi određeno makrostanje proporcionalna broju mikrostanja koja tvore to makrostanje $P(N_j) \propto W(N_j)$, gdje je $W(N_j)$ ukupan broj načina raspoređivanja N_j identičnih čestica da se postigne raspodjela (N_j) .

Jezgre, elektroni, protoni i neutroni osnovne su čestice u fizici i kemiji. Za sve njih ne može se upotrijebiti ista statistička raspodjela. Naime, elektroni, neutroni i protoni uvijek su opisani antisimetričnom valnom funkcijom. To znači da njihova ukupna valna funkcija Ψ mijenja predznak pri zamjeni koordinata između bilo koja dva elektrona, protona ili neutrona, pa je $\mathcal{P}\Psi = -\Psi$, gdje $\mathcal{P}$ označuje operaciju zamjene koordinata dviju

čestica. Zato su elektroni, protoni i neutroni antisimetrične čestice, koje slijede Fermi-Diracovu statistiku (prema talijanskom fizičaru Enricu Fermiju, 1901—1954, Nobelova nagrada za radove na području nuklearne fizike, 1938, i prema engleskom fizičaru Paulu Adrienu Mauriceu Diracu, 1902—, polovica Nobelove nagrade za radove s područja kvantne teorije, 1933), pa se često nazivaju Fermi-Diracovim česticama ili fermionima. Jezgre su atoma, međutim, simetrične čestice, jer su uvijek opisane simetričnom valnom funkcijom ($\mathcal{P}\Psi = \Psi$). One slijede Bose-Einsteinovu statistiku (prema indijskom fizičaru i biljnom fiziologu Jagadisu Chandri Boseu, 1858—1937, osnivaču kvantne statistike, i prema A. Einsteinu), a često se nazivaju Bose-Einsteinovim česticama ili bozonima.

Ukupan broj mikrostanja za određivanje raspodjele fermiona određen je izrazom

$$W_{FD}(N_j) = \prod_j \frac{g_j!}{N_j(g_j - N_j)!}, \quad (10)$$

a za određivanje raspodjele bozona

$$W_{BE}(N_j) = \prod_j \frac{(g_j + N_j - 1)!}{N_j!(g_j - 1)!}, \quad (11)$$

gdje Π simbolizira produkt od $j = 1$ do N . Međutim, u razrijeđenim sustavima u kojima je $g_j \gg N_j$ za svaku energijsku razinu E_j gubi se razlika između fermiona i bozona, a broj mikrostanja za određivanje raspodjele prelazi u relaciju

$$W_{MB}(N_j) = \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!}. \quad (12)$$

Iz matematičkih je razloga povoljno uvesti novu vrstu teorijskih čestica, koje se nazivaju bolconima, a slijede Maxwell-Boltzmannovu statistiku, koja vrijedi za fermione i bozone pri dovoljno visokom razrjeđenju.

Nakon što su određene moguće raspodjele i izvedene relacije za računanje raspodjela, određuju se najvjerojatnije raspodjele. Za tu svrhu moraju se odrediti maksimalne vrijednosti funkcije W za fermione, bozone i bolcone s obzirom na diferencijalne promjene populacije pojedinih energijskih razina (dN_j). Pri tom valja uzeti u obzir da varijable N_j nisu međusobno nezavisne, jer postoje ograničenja:

$$N = \sum_j N_j; \quad E_{\text{tot}} = \sum_j N_j E_j. \quad (13)$$

Maksimum funkcije W najbolje je pronaći traženjem maksimuma funkcije $\ln W$ metodom Lagrangeovih neodređenih množitelja. Tako se dobivaju slijedeće raspodjele:

$$\text{za fermione } (N_j)_{FD} = \frac{g_j}{\exp \alpha \exp(\beta E_j) + 1}, \quad (14)$$

$$\text{za bozone } (N_j)_{BE} = \frac{g_j}{\exp \alpha \exp(\beta E_j) - 1}, \quad (15)$$

$$\text{za bolcone } (N_j)_{MB} = g_j \exp(-\alpha) \exp(-\beta E_j), \quad (16)$$

gdje su α i β Lagrangeovi množitelji, koji se određuju iz fizičkih uvjeta sustava, jer su matematički neodređeni. Određivanje množitelja α dovodi do čestičnih particijskih funkcija q , a ako su te čestice molekule, do molekularnih particijskih funkcija. Poznavanje particijskih funkcija vrlo je važno za određivanje termodinamičkih funkcija sustava. Konstante α i β , npr. za bolcone, određene su relacijama $\exp(-\alpha) = N/q$, gdje je $q = \sum_j g_j \exp(-E_j)$, $\beta = (kT)^{-1}$, a k Boltzmannova konstanta ($k = 1,38062 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$). Zakon najvjerojatnije raspodjele za bolcone ili Boltzmannov zakon raspodjele može se prikazati relacijom

$$N_j/N = \frac{g_j}{q} \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right), \text{ odnosno } N_j/N = \frac{g_j \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)}{\sum_j g_j \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)}. \quad (17)$$

Boltzmannov zakon raspodjele može se prikazati i u drukčijem obliku

$$g_j/N_j = \frac{q}{N} \exp\left(\frac{E_j}{kT}\right) \geq q/N, \quad (18)$$

jer je uvijek $E_j/(kT) > 1$. Odatle slijedi da je kriterij primjenljivosti Maxwell-Boltzmannove statistike omjer q/N . Ako je, naime, taj omjer dovoljno velik, uvjet velikog razrjeđenja bit će ispunjen za sve energijske razine.

Statistička termodinamika. Dvije su temeljne veličine u termodinamici: energija (povezana s gibanjem molekula) i entropija (povezana s rasporedom molekula). Primjenom Boltzmannova zakona raspodjele dobivaju se izrazi za energiju i entropiju koji vrijede za makroskopske sustave.

Prosječna ukupna energija mnoštva molekula u stalnom volumenu određena je relacijom

$$\bar{E} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V, \quad (19)$$

gdje je Q particijska funkcija mnoštva, koja je definirana izrazom $Q_N = q^N$ za lokalizirane sustave (kao što su kristali), a izrazom $Q_N = \frac{q^N}{N!}$ za nelokalizirane sustave (kao što su idealni plinovi). Ta relacija za energiju mnoštva može poslužiti npr. za definiranje molarnog toplinskog kapaciteta C_V uz konstantan volumen. Molarni toplinski kapacitet nekog plina jest sposobnost 1 mola plina da primi određenu energiju za zadano povišenje temperature. Molarni toplinski kapacitet uz konstantni volumen određen je izrazom

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V, \text{ odnosno } C_V = \frac{k}{T^2} \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial (1/T^2)} \right)_V. \quad (20)$$

Entropija se definira kao mjera uređenja mnoštva čestica. Entropija uvijek raste kad raste nered u mnoštvu čestica. Za entropiju mnoštva molekula u stalnom volumenu vrijedi relacija

$$S = k \ln Q + kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V. \quad (21)$$

Matematičke formulacije prosječne energije i entropije makroskopskog sustava pokazuju da se te veličine mogu izračunati jedino ako je poznata particijska funkcija mnoštva. Štoviše, pomoću tih temeljnih veličina mogu se jednostavno izvesti i sve ostale termodinamičke funkcije. Dakle, od fundamentalnog je značenja odrediti particijsku funkciju mnoštva čestica.

Energija molekule E_{tot} , već prema vrsti gibanja atoma koji je tvore, sastoji se od nekoliko oblika energije: translacijske E_T , rotacijske E_R , vibracijske E_V i energije elektronskih gibanja E_E , pa je $E_{\text{tot}} = E_0 + E_T + E_R + E_V + E_E$, gdje je E_0 energija prema kojoj se mjere svi ostali oblici energije. Jednadžba vrijedi za međusobno neovisna gibanja, što u stvarnosti nije ispunjeno. Ta relacija pokazuje na mogućnost predviđanja particijskih funkcija na temelju podataka o molekularnoj strukturi. Tako je molekularna particijska funkcija produkt particijskih funkcija za pojedino gibanje atoma u molekuli i za elektronsko gibanje, kad su ta gibanja neovisna. Molekularna je particijska funkcija $q = q_0 \cdot q_T \cdot q_R \cdot q_V \cdot q_E$, gdje je $q_0 = \exp(-E_0/kT)$. q_0 je korekcija ukupne molekularne particijske funkcije s obzirom na ishodište mjerenja energije. Relacije za izračunavanje particijskih funkcija (tabl. 32) vrlo su pogodne za aproksimativno predviđanje vrijednosti termodinamičkih veličina iz podataka o molekularnoj strukturi. Za elektronska gibanja particijska funkcija mijenja se od molekule do molekule. Budući da elektronske razine imaju bitno različite (i veće) energije od ostalih oblika energije molekula, svaki se slučaj razmatra posebno.

Particijska je funkcija za mnoštvo nelokaliziranih molekula određena relacijom

$$Q = q_0^N \frac{q_T^N}{N!} \cdot q_R^N \cdot q_V^N \cdot q_E^N, \quad (22)$$

a za lokalizirane sustave

$$Q = q_0^N \cdot q_T^N \cdot q_R^N \cdot q_V^N \cdot q_E^N \quad (23)$$

Korekcija $N!$ dolazi samo u translacijskim partijskim funkcijama, jer upravo to gibanje onemogućuje razlikovanje molekula u plinu.

Tablica 32
TABLICA PARTICIJSKIH FUNKCIJA

Gibanje	Stupnjevi slobode	Particijske funkcije*	Red veličine
Translacije	3	$q_T = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V$	$(10^{24} \dots 10^{25}) V$
Rotacije (linearne molekule)	2	$q_R = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2}$	$10 \dots 10^2$
Rotacije (nelinearne molekule)	3	$q_R = \frac{8\pi^2 (8\pi^3 I_A I_B I_C)^{1/2} (kT)^{3/2}}{\sigma h^3}$	$10^2 \dots 10^3$
Vibracije	1	$q_V = \frac{1}{1 - \exp(-h\nu/kT)}$	$1 \dots 10$

*Novi simboli u relacijama za partijske funkcije jesu: σ simetrijski broj (jednak je broju položaja dobivenih rotacijama, koji se ne mogu razlikovati); $\sigma = 2$ za linearne molekule koje imaju središte simetrije, $\sigma = 1$ za sve molekule koje nemaju središte simetrije, a I moment inercije.

Kemijska kinetika. Priprava kemijskih spojeva jedna je od glavnih zadaća kemičara. Metode fizičke kemije pomažu da se pokažu granice kemijske reakcije, jer reaktanti nikada potpuno ne prelaze u produkte, i brzina odvijanja reakcija (kemijska kinetika). Kemijska se kinetika (v. *Kemijska kinetika*) sastoji od dva dijela, prvi dio obuhvaća proučavanje homogenih reakcija (to su reakcije koje se u potpunosti odvijaju u jednoj fazi), a drugi dio obuhvaća heterogene reakcije (to su reakcije koje se odvijaju na granicama faza). Proučavanje kinetike neke reakcije obično se sastoji od dva stupnja: a) određivanja brzine reakcije pomoću koncentracija molekula koje sudjeluju u reakciji i konstante brzine reakcije i b) objašnjavanja vrijednosti brzine reakcije na temelju strukture i dinamike molekula koje međusobno reagiraju.

Kemijsku je kinetiku utemeljio Ludwig Wilhelmy (1850) proučavajući hidrolizu šećera (saharoza) u vodenoj otopini kiseline, te je pronašao da je brzina reakcije proporcionalna količini nehidroliziranog šećera prema relaciji $c = c_0 \exp(-k_1 t)$, gdje je c_0 početna koncentracija šećera ($t = 0$), t vrijeme, a k_1 konstanta brzine reakcije.

Uobičajeni eksperimentalni uređaj za kinetička mjerenja sastoji se od termostata (koji održava reakcijski sustav na stalnoj temperaturi) i preciznog sata (za mjerenje vremena). Taj je uređaj vrlo jednostavan, a komplikacije nastaju pri izboru postupka za određivanje koncentracije c u trenutku t , jer jednom započeta reakcija ide do svojega kraja. Zato su najbolje one eksperimentalne metode koje omogućuju kontinuirano mjerenje promjene koncentracije u tijeku reakcije određivanjem takvog fizičkog svojstva koje ne zahtijeva uzimanje uzoraka iz reakcijske smjese, kao npr. mjerenje optičke rotacije (tehnika koju je upotrijebio L. Wilhelmy za svoje pokuse). Druge su pogodne metode: mjerenje apsorpcijskih spektara, mjerenje dielektrične konstante, mjerenje indeksa refrakcije, mjerenje promjena tlaka za vrijeme nekih reakcija u plinskoj fazi itd.

Općeniti je izraz za brzinu reakcije

$$-\frac{dc_A}{dt} = k c_A^a c_B^b \dots c_N^n \quad (24)$$

gdje su $c_A, c_B, \dots, c_N$ koncentracije reaktanata A, B, ... N koji sudjeluju u reakciji, $a, b, \dots, n$ konstante. Prema tome dc_A je promjena koncentracije reaktanta A kojeg se kinetika želi odrediti. Red kemijske reakcije jednak je zbroju eksponenata ($a + b + \dots + n$) u izrazu za brzinu reakcije. Reakcija $N_2O_5 \rightarrow$

$\rightarrow 4NO_2 + O_2$ kemijska je reakcija prvog reda jer je njezina brzina reakcije

$$-\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k_1 [N_2O_5], \quad (25)$$

a reakcije $2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$ primjer je kemijske reakcije drugog reda jer je brzina reakcije

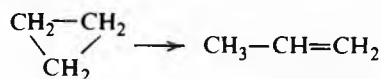
$$-\frac{d[NO_2]}{dt} = k_2 [NO_2]^2. \quad (26)$$

Red reakcije ne mora biti prirodni broj. Npr., dekompozicija acetaldehida (v. *Aldehidi*, TE1, str. 189) u plinskoj fazi na temperaturi 720 K ($CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$) ima brzinu reakcije

$$-\frac{d[CH_3CHO]}{dt} = k [CH_3CHO]^{3/2} \quad (27)$$

pa je to reakcija reda 3/2.

U starijoj kemijskoj literaturi izrazi unimolekularan, bimolekularan, trimolekularan označivali su red reakcije. Sada su, međutim, ti izrazi rezervirani za molekularnost reakcije. Molekularnost reakcije služi za predviđanje mehanizma (ili kemizma) kemijske reakcije. Npr. vrlo je pažljivo ispitana reakcija u plinskoj fazi $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$ i pokazano je da je to bimolekularna reakcija, jer elementarna reakcija zahtijeva dodir dviju molekula (sudar NO i O_3). Molekularnost reakcije određuje broj molekula koje tvore aktivirani kompleks, o kojem će još biti riječi. Primjer unimolekularne reakcije je izomerizacija ciklopropana u propen (sl. 16). Valja naglasiti da je red reakcije eksperimentalni podatak o reakciji, a molekularnost reakcije je podatak o teorijskom mehanizmu reakcije. Reakcijski mehanizam je izraz u općoj upotrebi, a obično ima dvojako značenje. Prvo značenje vezuje mehanizam reakcije s nizom pripadnih elementarnih reakcija koje dovode do ukupne kemijske promjene kojoj se kinetika mjeri. Drugo značenje povezuje mehanizam reakcije s detaljnom analizom o tome kako se kemijske veze reaktanata reorganiziraju da se stvori aktivirani kompleks i zatim da prijeđe u produkte reakcije.

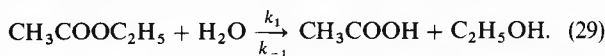


Sl. 16. Izomerizacija ciklopropana u propen

Konstanta ravnoteže kemijske reakcije K daje kvantitativnu ovisnost kemijskog afiniteta o koncentraciji reaktanata i produkata. Neka je $aA + bB \rightarrow cC + dD$ opća kemijska reakcija na nekoj stalnoj temperaturi, tada je konstanta ravnoteže takve reakcije određena relacijom

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (28)$$

U nekim je reakcijama položaj ravnoteže pri određenoj temperaturi i tlaku gotovo potpuno na strani produkata, a u mnogim drugim reakcijama ravnoteža se postiže kad još postoji veća količina reaktanata. Primjer je takve reakcije hidroliza etilnog acetata (v. *Esteri*, TE5, str. 352) u vodenoj otopini:



U smjeru produkata slijeva nadesno teče reakcija koja se naziva polaznom reakcijom, (k_1 je konstanta brzine polazne reakcije), a u smjeru reaktanata zdesna nalijevo teče suprotna reakcija, koja se naziva povratnom reakcijom (k_{-1} je konstanta brzine povratne reakcije). Prilikom određivanja kinetike takve reakcije moraju se uzeti u obzir reakcije u oba smjera. Izrazi za kinetiku takvih reakcija vrlo su složeni. Slično vrijedi i za konzekutivne reakcije (to su reakcije u kojima produkt postaje odmah reaktant u reakciji koja slijedi) i za paralelne reakcije (to su reakcije u kojima reaktanti mogu reagirati istodobno na više načina).

Kemijska relaksacija. Njemački kemičar Manfred Eigen prvi je (oko 1950) upotrijebio metode relaksacije za studij brzih kemijskih reakcija u otopinama (polovica Nobelove nagrade za kemiju, 1967). Temeljna je ideja te metode da se u reakcijskom sustavu koji se nalazi u ravnotežnom stanju naglo promijeni neki fizički parametar o kojem ovisi konstanta ravnoteže reakcije. Reakcijski sustav tada mora doći u novi položaj ravnoteže, a brzina te promjene može se pratiti. Vrijeme relaksacije je vrijeme potrebno da sustav dođe u novo stanje ravnoteže. Ako je pomak kemijske ravnoteže dovoljno malen, brzina uspostavljanja novog stanja ravnoteže uvijek odgovara promjeni prvog reda. Glavni su parametri, koji se mogu naglo promijeniti u relaksacijskim eksperimentima, temperatura, tlak i električno polje.

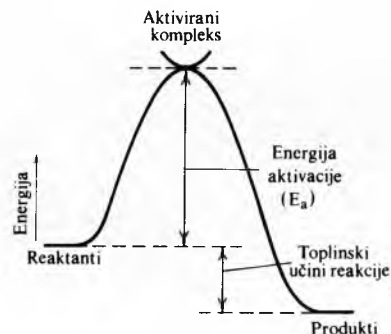
Otvoreni termodinamički sustavi. U reakcijskoj posudi određenog volumena koncentracije se reaktanata i produkata mijenjaju s vremenom sve dok se ne postigne ravnoteža. Uz konstantni tlak i konstantnu temperaturu ta ravnoteža odgovara minimumu (Gibbsove) slobodne energije s obzirom na frakcionalnu konverziju reaktanata u produkte. Takav je reakcijski sustav statičan, jer su volumen i temperatura konstantni, a promjena je samo funkcija vremena. Moguće je i drukčije vođenje kemijske reakcije: u reakcijsku posudu reaktanti kontinuirano ulaze, a smjesa se produkata stalno odvodi. Ako se u reakcijsku posudu uvode reaktanti i odvode produkti konstantnom brzinom, sastav je reakcijske smjese funkcija prostornih koordinata i ne približava se ravnotežnom, već stalnom (stacionarnom) stanju. Stalno stanje sustava ne odgovara minimumu (Gibbsove) slobodne energije, nego nekoj drugoj vrijednosti koja je određena brzinom ulaska reaktanata u reaktor (odnosno brzinom izlaska produkata iz reaktora) i konstantama brzine reakcijskog sustava. Takvi su sustavi u termodinamičkom smislu otvoreni i stoga njihova stanja, invarijantna s obzirom na vrijeme, nisu ravnotežna, već stalna (stacionarna) stanja.

Postoji analogija između žive stanice i reaktora s kontinuiranim miješanjem. Cijela membrana stanice jest otvor za ulaz reaktanata i za izlaz produkata, a difuzija u stanici, zbog njenih vrlo malih dimenzija, osigurava potpuno miješanje reakcijske smjese, kao miješalica u kemijskom reaktoru. Zbog toga se gotovo ista teorijska analiza može primijeniti na kinetiku kemijskog procesa u oba reakcijska sustava, u živoj stanici i u kemijskom reaktoru. Teoriju otvorenih sustava i neravnotežne termodinamike razvio je rusko-belgijski fizičar Illya Prigogine (rođen 1917. u Moskvi, Nobelova nagrada za kemiju, 1977).

Ravnotežna termodinamika. Dosadašnja razmatranja temeljila su se na pretpostavci da su promatrani sustavi u ravnoteži. Postoje, međutim, neravnotežni ili nepovratljivi sustavi. Postoji mnogo mjerljivih veličina neravnotežnih sustava, kao npr. viskoznost, toplinska vodljivost, koeficijent difuzije itd., koja su slična termodinamičkim svojstvima kao što su entropija, temperatura, gustoća jer njihove definicije nisu bazirane niti na jednom modelu o strukturi materije. Odnose između neravnotežnih mjerljivih svojstava proučava neravnotežna termodinamika ili termodinamika nepovratljivih procesa. Mnoge veličine stanja upotrebljavane u ravnotežnoj termodinamici mogu se upotrijebiti bez teškoća i za opisivanje neravnotežnih stanja, kao što su npr. volumen, masa, koncentracija i energija. Problemi nastaju kada se žele upotrijebiti funkcije kao što su tlak, temperatura i entropija za opis neravnotežnih sustava. Da bi se mogli provoditi termodinamički računi za neravnotežna stanja, uveden je postulat koji dopušta definiranje tlaka i temperature za bilo koju točku sustava u kojem se nepovratljivi proces zbiva. Taj se postulat naziva postulatom lokalne ravnoteže, koji kaže da su tlak i temperatura u bilo kojoj točki izvornog neravnotežnog sustava u nekom trenutku t jednaki tlaku i temperaturi i odgovarajućem izoliranom dijelu sustava kad se uspostavi lokalna ravnoteža u trenutku $t + \delta t$. Promatrani dio sustava mora biti tako malen da odgovara točki u sustavu, a opet tolik da sadrži tisuće molekula. Vrijeme δt mora biti vrlo kratko u usporedbi s vremenom koje je potrebno za određivanje mjerljivih promjena u cijelom neravnotežnom sustavu. Prije nego se upotrijebe termodinamičke metode za neravnotežne sustave potreban je još jedan dodatni postulat, koji kaže da su relacije između veličina

stanja (tlak, volumen, temperatura itd.) definirane pomoću postulata o lokalnoj ravnoteži identične s relacijama između ravnotežnih veličina stanja, pa sve relacije između veličina stanja izvedene za ravnotežna stanja vrijede i za veličine stanja definirane za neravnotežna stanja. Slaganje teorijskih predviđanja s eksperimentalnim mjerenjima opravdava uvođenje obaju postulata.

Arrheniusova jednadžba za konstantu brzine reakcije. Krajnji je cilj istraživanja u kemijskoj kinetici odrediti analitičke izraze koji će omogućiti izračunavanje konstante brzine elementarnih reakcija iz strukture molekula koje reagiraju i svojstava sredine u kojoj reagiraju. To je, međutim, izvan dosega današnje teorije, osim za najjednostavnije reakcije: $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$. Teorija kojoj je cilj izravno izračunavanje konstanta brzina kemijskih reakcija naziva se teorijom apsolutnih brzina reakcija. Studij utjecaja temperature na brzinu kemijske reakcije predstavlja važan korak u razvoju teorije apsolutnih brzina reakcija. Arrhenius je izveo relaciju (Arrheniusova jednadžba, 1889) $k = A \exp(-E_a/RT)$, koja povezuje konstantu brzine reakcije s temperaturom, gdje je E_a energija aktivacije reakcije, a A faktor frekvencije (ili faktor uspješnosti sudara). Arrheniusova jednadžba pokazuje da konstanta brzine reakcije raste eksponencijalno s porastom temperature. Vrijednost Arrheniusove jednadžbe potvrđena je brojnim eksperimentalnim rezultatima. Prema toj jednadžbi molekule moraju doći do kritične energije E_a prije nego što mogu reagirati, a faktor $\exp(-E_a/RT)$ odgovara dijelu molekula koje su postigle tu potrebnu energiju. Energija aktivacije predstavlja barijeru potencijalne energije koja se mora svladati da se dođe u aktivirano stanje (sl. 17). Toplinski učini reakcije jednaki su razlici energija aktivacije za polaznu i povratnu reakciju.



Sl. 17. Promjena energije tijekom kemijske reakcije

Teorija sudara za reakcije u plinskoj fazi. Brzine reakcija proučavaju se u otopinama, krutinama, plinovima i na granicama faza. Reakcije u otopini najviše se izučavaju zbog velikog praktičkog značenja, ali su sa stajališta teorije vrlo neugodne za upotrebu statističke mehanike, pa je još daleko do kvantitativnog predviđanja konstanti brzina u otopinama. Reakcije u plinovima znatno su pogodnije (iako za eksperimentiranje složenije) za primjenu postojećih teorijskih metoda. Prva teorija o plinskim reakcijama (M. Trautz, 1916, i W. C. McC. Lewis, 1918) osniva se na kinetičkoj teoriji plinova i sadrži postulat da se katkada za vrijeme sudara molekula u plinu mogu pregraditi kemijske veze i nastati nove molekule od onih koje su se sudarile. Brzina reakcije ovisi o broju sudara u jedinici vremena i o udjelu uspješnih sudara, tj. sudara koji dovode do kemijske promjene. Ta je teorija u biti korektna. Problem je odrediti uspješnost sudara, što se može učiniti pomoću udarnog presjeka σ , koji je mjera vjerojatnosti P promatranog sudarnog procesa: $P = \Gamma \sigma$, gdje je Γ broj ciljeva po jedinici površine.

Ako u sudarnom procesu snop molekula udari u stacionarno središte, tada proces raspršenja ovisi o veličini koja se naziva udarnim parametrom. Udarni parametar b odgovara najkraćem prilazu čestice koja se približava središtu raspršenja. Taj je parametar uključen u relaciju kojom je definiran totalni udarni presjek

$$\sigma = \int_{b_{\min}}^{b_{\max}} 2\pi b(\vartheta) db, \quad (30)$$

gdje je ϑ kut odklona putanje čestice, $b_{\max}$ odgovara kutu $\vartheta = 0$, a $b_{\min}$ kutu $\vartheta = \pi$. Tri su temeljna modela sudara: a) elastični sudar, b) elastični sudar sa superponiranim slabim središnjim privlačnim silama i c) sudar molekula s konačnim središnjim privlačnim i odbojnim silama.

Koncepcija udarnog presjeka može se upotrijebiti za definiranje reakcijskog udarnog presjeka σ_R . Reakcijski udarni presjek upotrebljava se već odavno za proučavanje nuklearnih reakcija, a primjenjuje se na kemijske reakcije odnedavno. Neka je $A + B \rightarrow C + D$ reakcija u kojoj se molekula A približava molekuli B relativnom brzinom v . Tada je brzina te bimolekularne reakcije određena relacijom

$$-\frac{dC_A}{dt} = v\sigma_R(v)C_A C_B = k_2 C_A C_B, \quad (31)$$

a konstanta brzine reakcije relacijom

$$k_2 = v\sigma_R(v), \quad (32)$$

gdje su C_A i C_B broj molekula reaktanata A i B u jedinici volumena. Općenito, može se izračunati konstanta brzine bimolekularne reakcije, ako se poznaje zakon raspodjele $f(E)$ i reakcijski udarni presjek $\sigma_R(E)$, pomoću relacije

$$k_2 = \frac{1}{\mu} \int_0^{\infty} f(E)\sigma_R(E)dE, \quad (33)$$

gdje je E relativna kinetička energija $E = \mu v^2/2$, a μ reducirana masa. Ako se pretpostavi Maxwell-Boltzmannova raspodjela za $f(E)$, a za reakcijski udarni presjek jednostavni model elastičnog sudara čvrstih kugli, dobiva se izraz za konstantu brzine bimolekularne reakcije

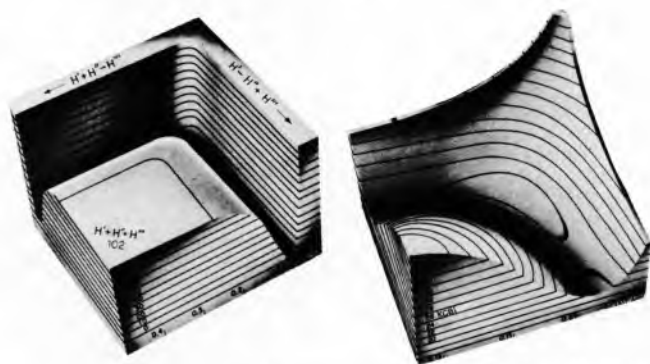
$$k_2 = B(T)\exp(-E_a/kT), \quad (34)$$

gdje je B teorijski faktor uspješnosti sudara, koji ovisi o temperaturi

$$B = \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2}, \quad (35)$$

gdje je d udaljenost središta čvrstih kugli u trenutku sudara. Budući da je B funkcija temperature, ne može se izravno usporediti s Arrheniusovom konstantom A , već je B samo njena korigirana vrijednost.

Plohe potencijalne energije kemijske reakcije. Plohe potencijalne energije daju sliku o odvijanju kemijske reakcije od početka do kraja. Međutim, konstrukcija plohe potencijalne energije kemijske reakcije vrlo je složena. Želi li se prikazati potencijalna energija kemijske reakcije u nekom koordinatnom sustavu, potreban je četverodimenzionalni prostor, koji bi se sastojao od tri prostorne koordinate i energije kao četvrte dimenzije. Konstrukcija takvog prostora još nikada nije provedena. No, problem se može pojednostaviti, jer se za mnoge reakcije zna (za reakciju $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ već je konstruirana



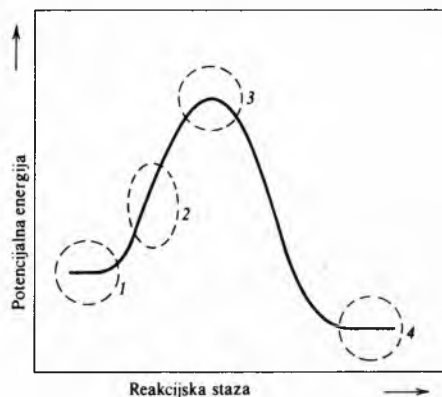
Sl. 18. Model potencijalne plohe reakcije $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ ($H' + H'' - H''' \rightarrow H' - H'' + H'''$)

potencijalna ploha) da postoje energijski preferirani smjerovi približavanja čestica koje reagiraju. Zato se energija reakcijskog sustava može prikazati u ravnini, a potencijalna energija sustava kao ploha u prostoru. Čak i ovo pojednostavnjenje još je uvijek prekomplikirano za konstrukciju potencijalne plohe velike većine reakcija, pa je jedino detaljno proučena reakcija $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ ($H' + H'' - H''' \rightarrow H' - H'' + H'''$) (sl. 18). Konstrukcija potencijalne plohe te reakcije trajala je više godina. Ideja da se kemijska reakcija prikaže plohom potencijalne energije datira iz 1915. godine. Tada je to predložio A. Marcelin, ali prvi su površinu potencijalne energije za reakciju $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ izračunali tek 1931. godine Henry Eyring i Michael Polanyi. Njihova je ploha potencijalne energije u biti semiempirijska, jer su pri njenoj konstrukciji upotrijebili spektroskopske podatke. No, kombinacija teorije i intuicije dala je potencijalnu plohu koja je korektna, kao što su pokazali I. Shavitt, R. M. Stevens, F. L. Minn i M. Karplus (1968), izvevši točnu teorijsku potencijalnu plohu spomenute reakcije.

Konstrukcija potencijalne plohe reakcije ovisi o mogućnosti aproksimativnog razdvajanja elektronskog od nuklearnog gibanja. Takvu aproksimaciju postavili su njemački fizičar Max Born (1882–1970, polovica Nobelove nagrade za fiziku, 1954) i američki fizičar Robert Oppenheimer (1904–1967). Born-Oppenheimerova aproksimacija temelji se na činjenici da su elektroni znatno lakši od jezgara, prema tome se i znatno brže kreću, pa se može pretpostaviti, kao aproksimacija, da elektroni ne osjećaju gibanje jezgara. Ta je aproksimacija općenito dobra, jer je potvrđuju spektroskopski rezultati. Svodi se na to da se za određeni stalni položaj jezgara atoma odredi interakcija elektrona sa stalnim jezgrama i međusobna interakcija elektrona. Totalna elektrostatska energija tih interakcija može se izračunati jedino pomoću metoda molekularne kvantne mehanike, a u sebi uključuju potencijalnu i kinetičku energiju elektrona i potencijalnu energiju interakcije elektrona i jezgara. Ta se totalna elektrostatska energija naziva potencijalnom energijom sustava sa stalnim položajem jezgara atoma. Svaka promjena položaja jezgara zahtijeva novi račun, dok se na kraju ne dobije potencijalna energija sustava kao funkcija položaja jezgara atoma.

Potencijalna ploha reakcije pokazuje da je reakcijski proces kontinuiran, ali da je moguće razlikovati dva dijela procesa u svakoj reakciji: formiranje aktiviranog kompleksa i dekompozicija aktiviranog kompleksa u produkte.

Teorija aktiviranog kompleksa ili teorija prijelaznog stanja. Ploha potencijalne energije, iako računski vrlo složena, dopušta praćenje kemijske reakcije pomoću optimalne reakcijske staze koja ide dolinom (reaktanti), prelazi preko planinskog sedla (aktivirani kompleks) i dolazi u drugu dolinu (produkti). Promjena potencijalne energije uzduž reakcijske staze daje energijski profil reakcije (sl. 19). Taj rezultat dovodi do teorije



Sl. 19. Energijski profil kemijske reakcije. 1 početno stanje u kojem su molekule koje će sudjelovati u reakciji još sačuvalе svoju strukturu i svojstva, 2 polarizirano stanje kad su molekule počele reagirati, ali su još djelomično sačuvalе svoja svojstva, 3 aktivirano (prijelazno) stanje u kojem su reaktanti izgubili svoja svojstva, 4 konačno stanje kad su formirani produkti reakcije

aktiviranog kompleksa prema kojoj se brzina reakcije može predvidjeti na temelju poznavanja strukture i svojstava reaktanata i prijelaznog stanja u kojem su reaktanti formirali aktivirani kompleks. Brzina je reakcije jednaka broju aktiviranih kompleksa koji prolaze vrhom barijere potencijalne energije u sekundi. H. Eyring je prvi (1935) kvantitativno formulirao teoriju apsolutnih brzina reakcija pomoću teorije aktiviranog kompleksa.

Dvije su aproksimacije uobičajene u teoriji aktiviranog kompleksa. Prva se odnosi na izračunavanje koncentracije aktiviranog kompleksa. Pretpostavlja se da je aktivirani kompleks u ravnoteži s reaktantima; ta se ravnoteža može formalno tretirati statističkom mehanikom a da se pri tom čini tek neznatna greška. Druga se odnosi na strukturu aktiviranog kompleksa. Na današnjem stupnju razvoja teorije nije moguće izračunati strukturu aktiviranog stanja, pa se ono obično aproksimira iz strukturnih podataka o reaktantima.

Neka je jednostavna bimolekularna reakcija $A + B \rightarrow$ produkti, tada je u okviru teorije aktiviranog kompleksa prijelazno stanje reakcije aktivirani kompleks $[AB^*]$. Uz pretpostavku da je aktivirani kompleks u ravnoteži s reaktantima $A + B \rightleftharpoons [AB^*]$, konstanta je brzine reakcije određene Eyringovom relacijom

$$k_2 = \mathcal{K} \frac{kT}{h} \frac{q^{\ddagger}}{q_A q_B} \exp(-E_0/kT), \quad (36)$$

gdje su $q^{\ddagger}$, q_A i q_B particijske funkcije prema jediničnom volumenu, E_0 visina najniže energijske razine kompleksa iznad zbroja najnižih energijskih razina reaktanata $A + B$, a $\mathcal{K}$ koeficijent transmisije koji znači vjerojatnost da će se kompleks disociirati u produkte. Preeksponencijalni faktor

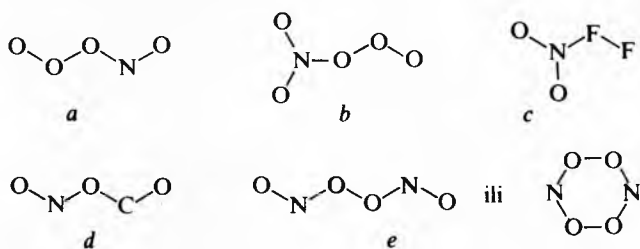
$$B = \mathcal{K} \frac{kT}{h} \frac{q^{\ddagger}}{q_A q_B} \quad (37)$$

ima značenje faktora uspješnosti sudara. Taj se izraz može usporediti s izrazom (35), koji se temelji na jednostavnom modelu elastičnog sudara čvrstih kugli. Za niz bimolekularnih reakcija u plinskoj fazi izračunan je faktor uspješnosti sudara pomoću obaju izraza (tabl. 33). U tim slučajevima teorija aktiviranog kompleksa pokazala se pogodnijom od jednostavnije

Tablica 33
FAKTOR USPJEŠNOSTI SUDARA PREMA RELACIJAMA (35) i (37)

Reakcija	Logaritam faktora uspješnosti, $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$		
	Teorija aktiviranog kompleksa	Jednostavna teorija sudara	Izmjereno
a) $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	11,6	13,7	11,9
b) $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	11,1	13,8	12,8
c) $\text{NO}_2 + \text{F}_2 \rightarrow \text{NO}_2\text{F} + \text{F}$	11,1	13,8	12,2
d) $\text{NO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$	12,8	13,6	13,1
e) $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	12,7	13,6	12,3

Napomena: Pretpostavljene strukture za aktivirane komplekse gornjih reakcija nalaze se na sl. 20.



Sl. 20. Pretpostavljene strukture aktiviranih kompleksa za određivanje faktora uspješnosti sudara (za reakcije u tabl. 33)

teorije sudara. Za aktivirane komplekse u reakcijama u tabl. 33 pretpostavljene su strukture prikazane na sl. 20 na temelju poznatih strukturnih parametara reaktanata.

Teorija aktiviranog kompleksa ili teorija prijelaznog stanja pokazala je kako struktura molekula koje reagiraju utječe na brzinu reakcije, a bila je bitna u proučavanju različitih reakcija u organskoj kemiji, npr. reakcija supstitucije na aromatičkoj jezgri.

Kataliza. J. J. Berzelius (1835) opazio je (to su i prije pazili neki drugi kemičari krajem XVIII i početkom XIX stoljeća, ali tome nisu posvetili veću pažnju) da se kemijske reakcije ubrzavaju dodatkom pogodnih tvari koje se ne mijenjaju u reakciji. Tu je pojavu nazvao katalizom (v. *Kataliza*, TE 6, str. 708), a katalizatorima tvari koje ubrzavaju kemijsku reakciju. Ideja o katalitičkom djelovanju nekih tvari davno se pojavila i moguće je povezati s arapskim alkemijskim eliksirom ili čak s još starijim kineskim pojmom Tsoo Mei, koji označuje posrednika ne samo u kemijskoj promjeni već i u drugim zbivanjima. W. Ostwald je bio prvi (1895) koji je istakao da katalizator utječe na brzinu reakcije, ali da nema utjecaja na kemijsku ravnotežu. Od njega potječe i moderna definicija katalizatora kao tvari koja ubrzava kemijsku reakciju, ali se ne pojavljuje u konačnim produktima reakcije. Katalizatori su se pokazali izvanredno važnim za mnoge usmjerene laboratorijske pripreve spojeva (naročito organskih spojeva), u kemijskoj industriji (jer služe za provedbu i ubrzavanje mnogih tehnoloških procesa i tako poboljšavaju njihovu ekonomičnost) i za mnoge kemijske reakcije u živoj stanici. Tvari koje djeluju katalitički u živom organizmu nazivaju se enzimima (v. *Enzimi*, TE 5, str. 334), a svi poznati enzimi su proteini. Proteini su spojevi vrlo visoke molekularne mase, koji su sagrađeni od aminokiselina (v. *Aminokiseline*, TE 1, str. 270).

Teorija aktiviranog kompleksa pokazuje da se djelovanje katalizatora svodi na takvu reakciju koja zahtijeva prijelazno stanje niže energije nego što je energija prijelaznog stanja reakcije koja se odvija bez katalizatora. Mehanizam djelovanja katalizatora može se prikazati relacijom



Prijelazno stanje koje sadrži i katalizator ima nižu energiju aktivacije (sl. 21), pa je zbog toga i reakcija brža, jer visina energijske barijere određuje brzinu reakcije.



Sl. 21. Utjecaj katalizatora na energiju aktivacije reakcije. E_a energija aktivacije nekatalizirane reakcije, E'_a energija aktivacije katalizirane reakcije

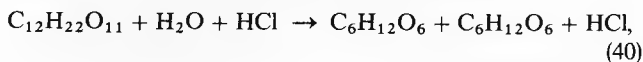
Razlikuju se homogena kataliza, kad se katalitička reakcija odvija u jednoj fazi, i heterogena, kontaktna ili površinska kataliza, kad se katalitička reakcija odvija na granicama faza. Enzimska je kataliza na granici između homogene i heterogene katalize. Budući da su enzimi vrlo velike molekule, moguće je dvojako katalitičko djelovanje: formiranje intermedijera između enzima i supstratne molekule u otopini (kao u homogenoj katalizi), ili apsorpcija supstrata na površini enzima (kao u heterogenoj katalizi). Homogena kataliza najčešće se ostvaruje u otopinama, ali ima katalitičkih reakcija koje se odvijaju u plinovitoj fazi. Katalitičko djelovanje joda na pirolitičko cijepanje etera i aldehida primjer je homogene katalitičke reakcije u plinovitoj fazi. Već dodatak male količine joda nekoliko stotina puta povećava brzinu cijepanja etera (v. *Eteri*,

TE5, str. 356), a utvrđeno je da brzina te reakcije ovisi o koncentraciji etera i joda prema relaciji

$$-\frac{d[\text{eter}]}{dt} = k_2 [\text{I}_2][\text{eter}]. \quad (39)$$

Za tu reakciju energija aktivacije iznosi 140 kJ/mol, a za ne-katalizirano cijepanje etera energija je aktivacije 210 kJ/mol.

Reakcije katalizirane kiselinama i bazama najvažnije su homogene katalitičke reakcije u otopini. Te su reakcije vrlo važne za organsku preparativnu kemiju, u mnogim fiziološkim procesima, a mnogi enzimi djeluju kao kiselobazni katalizatori (npr. enzimi hidrolize). Klasična je homogena katalitička reakcija cijepanja saharoze ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) u vodenj otopini pomoću kiseline (npr. HCl) kao katalizatora u glukozu ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) i fruktozu ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), koja se prikazuje relacijom



a brzina te reakcije relacijom

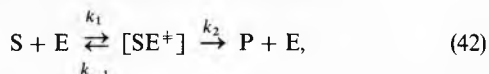
$$\frac{dx}{dt} = k' [\text{HCl}][\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}], \quad (41)$$

gdje je x količina saharoze prevedene u glukozu i fruktozu, a k' katalitička konstanta brzine reakcije. Voda nije uzeta u obzir u izrazu za brzinu reakcije, jer je u velikom suvišku, pa se može uzeti da se njena koncentracija u reakciji ne mijenja.

U heterogenim katalitičkim reakcijama katalizator tvori posebnu, obično čvrstu, fazu. Mehanizam heterogene katalize vrlo je složen, a može se razložiti u nekoliko elementarnih dijelova: a) difuzija reaktanata do površine katalizatora, b) apsorpcija reaktanata na površini uz mogućnost pojave slabe kemijske veze između apsorbiranih molekula i katalizatora, c) kemijska reakcija na površini katalizatora koja je moguća zbog niže aktivacijske energije, d) desorpcija produkata s površine katalizatora i e) difuzija produkata u reakcijsku smjesu. Obično su dijelovi reakcije a) i e) vrlo brzi, b) i d) sporiji, ali brži od c). Najsporiji je dio reakcije c) i njegovo trajanje određuje brzinu katalizirane reakcije. Prema tome, iznos površine heterogenih katalizatora važan je za njihovu aktivnost. Osim toga, oni su vrlo osjetljivi na tvari koje blokiraju njihovo djelovanje i tako sprečavaju apsorpciju reaktanata. Za takav se katalizator kaže da je otrovan, a tvari koje blokiraju njihovo djelovanje nazivaju se katalizatorskim ili kontaktnim otrovima.

Apsorpcija na površini katalizatora može se analizirati statističkom mehanikom. Postavljeni su modeli apsorpcije plinova na metale (v. *Apsorpcija plinova*, TE1, str. 324), koji omogućuju računanje energije aktivacije za apsorpciju. U nekim je slučajevima za apsorpciju potrebna velika energija aktivacije, tada je dio reakcije b) mjerodavan za njezinu brzinu; nije, dakle, mjerodavan dio reakcije c), što vrijedi za većinu heterogenih katalitičkih reakcija. Heterogene su katalitičke reakcije vrlo važne u kemijskoj industriji, npr. za kontaktno dobivanje sumporne kiseline, za Haber-Boschov postupak dobivanja amonijaka, za preradbu nafte itd.

Mehanizam enzimskih reakcija vrlo je složen. Nekoliko je autora (V. Henri, 1903, L. Michealis i M. L. Menten, 1913, G. E. Briggs i J. B. S. Haldane, 1925) postavilo jednostavni model za mehanizam enzimske reakcije. Prema tom se modelu najprije formira aktivirani kompleks između supstrata S i enzima E. Uz pretpostavku da je aktivirani kompleks $[\text{SE}^*]$ u ravnoteži sa supstratom i enzimom, cijepanje je kompleksa u produkte P i enzim E dio reakcije kojim je određena brzina katalizirane reakcije. Reakcija se može prikazati relacijom



a brzina reakcije relacijom

$$-\frac{d[\text{S}]}{dt} = \frac{k_2 \{[\text{E}] + [\text{SE}^*]\} [\text{S}]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + \text{S}}. \quad (43)$$

Ona pokazuje da brzina ovisi o koncentraciji supstrata, enzima i aktiviranog kompleksa supstrat—enzim.

Neke tvari djeluju u suprotnom smislu od katalizatora. One, naime, usporavaju reakciju. Takve se tvari nazivaju negativnim katalizatorima ili inhibitorima. Njihova prisutnost vjerojatno poremećuje normalno odvijanje reakcije.

ORGANSKA KEMIJA

Organska kemija je grana kemije koja proučava sve spojeve ugljika s izuzetkom nekoliko najjednostavnijih, kao što su npr. ugljik(II)-oksid, ugljik(IV)-oksid, različiti karbonati itd., koji ulaze u domenu anorganske kemije jer su po svojim svojstvima bliži anorganskim spojevima. Naziv organska kemija potječe s početka XIX stoljeća (Berzelius, 1807), kad se vjerovalo da organski spojevi mogu nastati jedino u živim organizmima djelovanjem tajanstvene *životne sile* (*vis vitalis*). Za organsku kemiju uobičajio se i naziv kemija ugljikovih spojeva nakon što je opaženo da svi organski spojevi sadrže ugljik. Njemački kemičar Leopold Gmelin (1788—1853) bio je prvi koji je istaknuo tu činjenicu (1846). Oko 95% svih kemijskih spojeva spojevi su ugljika (v. *Ugljik*), a polovica današnjih kemičara klasificira se kao organski kemičari.

Povijesni pregled. Početkom moderne organske kemije smatra se 1828. godina, kad je njemački kemičar Friedrich Wöhler (1800—1882), učenik Berzeliusov, laboratorijski priredio ureu, NH_2CONH_2 , grijanjem čiste anorganske tvari amonij-cijanata, NH_4OCN . Urea je organski spoj koji se pojavljuje u sisavaca kao konačni produkt metabolizma mnogih organskih spojeva koji sadrže dušik, a izlučuje se u urin. Ureu je iz urina prvi izolirao francuski kemičar Guillaume François Rouelle (1703—1770).

Usprkos laboratorijskoj pripravi uree, više kemičara, suvremenika Wöhlera, još uvijek je vjerovalo u životnu silu. Tek sintetski podvizi njemačkog kemičara Adolpha Wilhelma Hermann Kolbea (1818—1884), koji je 1845. godine proveo totalnu sintezu octene kiseline, CH_3COOH (to je bila prva totalna organska sinteza), i francuskog kemičara Pierrea Eugèna Marcelina Berthelota (1827—1907), koji je izveo totalne sinteze više organskih molekula, npr. metana, benzena, acetilena, metanola, etanola, itd., uvjerali su kemičare da nije potrebna *životna sila* za pripravu organskih spojeva. Naravno da je obaranjem vitalističke teorije nestala i potreba posebnog promatranja organskih spojeva. Ipak je podjela kemijskih spojeva na anorganske i organske zadržana do danas zbog praktičkih razloga.

Razvojem organske kemije u XIX stoljeću promijenilo se i središte razvoja kemije. Dok je u XVIII stoljeću dominirala Francuska, u XIX stoljeću Njemačka postaje vodeća zemlja u kemiji. Najviše zasluga za vrhunski razvoj kemije u XIX stoljeću u Njemačkoj ima Justus von Liebig (1803—1873), koji je na Sveučilištu u Giessenu utemeljio prvi moderni kemijski laboratorij i odgojio mnogo istraživača. Leibig se može smatrati utemeljiteljem organske kvantitativne analize. Metoda kvantitativne analize, koju je Liebig razvio (1831), bila je vrlo praktična, jer je bilo moguće dosta brzo odrediti sastav organske molekule koja sadržava ugljik i vodik. Francuski kemičar i državnik Jean Baptiste André Dumas (1800—1884), tu je metodu proširio (1833) na organske spojeve koji sadrže ugljik, vodik i dušik. Kvantitativnom analizom može se odrediti sastav molekule i postaviti njezina empirijska formula. Ima, međutim, spojeva različitih svojstava koji imaju identičnu empirijsku formulu. Takvi se spojevi nazivaju *izomerima*. Taj je naziv uveo u kemiju Berzelius. Primjer izomernih spojeva su urea i amonij-cijanat, koji imaju istu empirijsku formulu: $\text{N}_2\text{H}_4\text{CO}$.

Između brojnih Liebigovih učenika naročito se istakao F. A. Kekulé, koji je razvio prikaz organskih molekula pomoću strukturnih formula (1858) i odredio heksagonalnu formulu benzena (1865). Zanimljivo je napomenuti da se 1858. godine pojavio i rad mladog škotskog kemičara A. C. Coupera, koji je predložio gotovo identičnu teoriju. Danas se vrlo često ta rana teorija o strukturi organskih molekula naziva teorija Kekuléa i Coupera.

Strukturne formule Kekuléa i Coupera bile su dvodimenzionalne, pa su se pokazale neadekvatnim za prikaz prostorne

građe organskih molekula. Francuski kemičar Louis Pasteur (1822—1895) otkrio je polovicom XIX stoljeća (1848) optički izomerizam, kojim je utemeljio kemiju u prostoru ili stereokemiju. Optički izomerizam nije se mogao rastumačiti planarnim strukturnim formulama. Treća je dimenzija organskoj kemiji definitivno dodana teorijom o tetraedrijskom ugljiku atomu, koju su postavili J. H. van't Hoff i A. Le Bel (1874). Prema toj teoriji valentne su veze ugljikova atoma usmjerene prema uglovima tetraedra. Ako su na te četiri veze vezane četiri različite grupe, takav se ugljikov atom naziva asimetričnim. Spojevi s asimetričnim ugljikovim atomom pokazuju optički izomerizam. Kasnije su njemački kemičar Viktor Meyer (1848—1897), engleski kemičar William Jackson Pope (1870—1939) i njemačko-švicarski kemičar Alfred Werner (1866—1919; utemeljitelj koordinacijske kemije i dobitnik Nobelove nagrade za kemiju, 1913) pokazali da i drugi elementi, kao dušik, sumpor, selen, kositar, kobalt itd., tvore spojeve s trodimenzionalnom strukturom, koji su optički aktivni. Krajnji rezultat o prostornoj građi kemijskih spojeva i njihovu optičkom ponašanju predstavlja koncepcija o kiralnosti koju je u kemiju uveo hrvatski kemičar Vladimir Prelog (1906—, dobitnik polovice Nobelove nagrade za kemiju, 1975).

U drugoj polovici XIX stoljeća paralelno s teorijskim problemima razvija se važna grana organske kemije, priprava prirodnih spojeva složene građe i studij njihove strukture i kemijskih svojstava. W. H. Perkin u Londonu (1856) priređuje prvu umjetnu boju (anilinski grimiz), a njemački kemičar Emil Fischer (1852—1919, učenik Kekuléa i Baeyera, dobitnik Nobelove nagrade za kemiju, 1902), prema nekima najvažniji organski kemičar XIX stoljeća, priredio je glukozu (1890) i riješio strukturu šećera i proteina. U tom su razdoblju također aktivni mnogi vrijedni njemački kemičari, koji proučavaju svojstva i strukturu, npr. biljnih pigmenata, osobito klorofila (Richard Willstätter, 1872—1942, dobitnik Nobelove nagrade za kemiju, 1915), steroida (Heinrich Otto Wieland, 1877—1957, dobitnik Nobelove nagrade za kemiju, 1927, i Adolf Otto Reinhold Windhaus, 1876—1956, dobitnik Nobelove nagrade za kemiju, 1928), terpena (Otto Wallach, 1847—1931, dobitnik Nobelove nagrade za kemiju, 1910), itd. Struktura mnogih od tih prirodnih spojeva bit će riješena tek kasnije. Npr. strukturu terpena i steroida riješio je hrvatski kemičar Lavoslav Ružička (1887—1976, dobitnik polovice Nobelove nagrade za kemiju, 1939).

Nakon prvoga svjetskog rata postupno prestaje dominacija Nijemaca u organskoj kemiji, a središte kemijske industrije prelazi u SAD. Riješene su strukture mnogih važnih prirodnih spojeva. Engleski kemičar Robert Robinson (1886—1975, dobitnik Nobelove nagrade za kemiju, 1947) rješava strukturu morfina (1925) i strihnina (1945). Američki kemičar Robert Burns Woodward (1917—, dobitnik Nobelove nagrade za kemiju, 1965) priredio je kinin (1944) (zajedno s američkim kemičarom Williamom von Eggers Doeringom, 1917—), kolesterol i kortizon (1951), strihnin (1954), rezerpin (1956), klorofil (1960) i antibiotik akromicin (1962). Škotski kemičar Alexander R Roberts Todd (1907—, dobitnik Nobelove nagrade za kemiju, 1957) sintetizirao je različite nukleotide, strukturne jedinice ogromnih organskih molekula nukleinskih kiselina.

Međutim, u ovom stoljeću, osim ovih vrijednih sintetskih podviga, organskom kemijom dominiraju istraživanja vezana za rješavanje reakcijskih mehanizama, a razvoj kvantne molekularne fizike stimulira i razvoj teorijske organske kemije. Dio organske kemije koji obuhvaća istraživanje reakcijskih mehanizama nazvan je fizička organska kemija. Pioniri na ovom području su engleski kemičar Christopher Kelk Ingold (1893—1970) i američki kemičar Saul Winstein (1912—1968). Teorijska se organska kemija naglo razvija nakon drugoga svjetskog rata, a velik doprinos njenom razvoju dali su C. A. Coulson, L. Pauling, R. B. Woodward, škotski kemičar Michael James Stuart Dewar (1919—), engleski kemičar John Adrian Pople (1926—) i američki kemičar Roald Hoffmann (1937—).

Klasifikacija organskih spojeva i reakcija. Ima vrlo mnogo organskih spojeva i oni se znatno međusobno razlikuju i prema strukturi i reaktivnosti. Međutim, moguće ih je klasificirati

s obzirom na strukturna svojstva u četiri glavne skupine: a) lančasti ugljikovodici (zasićeni i nezasićeni), b) ciklički ugljikovodici (zasićeni i nezasićeni), c) spojevi koji sadrže uz ugljik i vodik i druge elemente, heterospojevi (lančasti i ciklički, zasićeni i nezasićeni) i d) prirodni spojevi složene građe. Dva su glavna tipa organskih reakcija s obzirom na način kidanja i stvaranja kemijske veze: ionske ili heterolitičke reakcije, $A:B \rightarrow A^+ + :B^-$ i reakcije slobodnih radikala ili homolitičke reakcije, $A:B \rightarrow A^\cdot + \cdot B$. S obzirom na elementarni proces organske se reakcije klasificiraju na reakcije supstitucije, reakcije eliminacije, reakcije adicije i reakcije pregradnje.

PERSPEKTIVE RAZVOJA KEMIJE

Kemija je kao prirodoslovna znanost, koja je prošla kroz različite razvojne mijene, u novije vrijeme posredno ili neposredno utjecala na razvoj mnogih drugih znanosti, kao što su npr. arheologija, astronomija, ekologija, geologija, molekularna biologija. Danas su poznate brojne uspješne metode i tehnike za pripravu kemijskih spojeva i za određivanje njihove strukturne građe, a vrlo se mnogo pronašlo o odnosu strukture i reaktivnosti, o uvjetima pod kojima se kemijske reakcije odvijaju in vitro, itd. Međutim, vrlo se malo zna o kemijskim procesima u živim organizmima, koji se do sada nisu uspjeli imitirati u laboratorijskim uvjetima. Kemijske se reakcije u živom organizmu nužno odvijaju pri niskim temperaturama (oko 278—315 K), a mnogo bioreakcija, čak i onih najsloženijih, odvija se velikom brzinom. Za razliku od kemijskih reakcija u laboratorijskim ili u industrijskim uvjetima, reakcije in vivo ne onečišćuju okoliš, a reakcijske produkte jednog organizma mogu upotrijebiti drugi organizmi. Te specifičnosti bioloških reakcija zanimaju kemičare, a praktička strana ogleda se u primjeni živih organizama, naročito bakterija, u kemijskoj sintezi (npr. pretvorba ugljikovodika u naftu u proteine pomoću bakterija). Na tom području treba očekivati znatan (iako možda spor) napredak u budućnosti. Uspješna simulacija bioloških reakcija može imati dalekosežne posljedice, kao npr. u medicini za sprečavanje i otklanjanje mnogih bolesti kojima se svijet danas teško odupire (šećerna bolest, bolesti kardiovaskularnog sustava, tumori). Još je jedan problem pred kemičarima kojega se rješenje možda svodi također na pokušaj imitacije određenih bioloških struktura i reakcija, a tiče se pripreme kemijskih katalizatora, koji bi trebali biti selektivni i uspješni kao i biološki katalizatori (enzimi). Da bi se to postiglo, treba potpuno razumjeti mehanizam djelovanja enzima i mehanizam djelovanja katalizatora. Tek nakon potpunog rješavanja tih zadataka može se planirati strategija pripreme optimalnih kemijskih katalizatora, a naročito onih koji su gospodarski važni za tehnološke procese. Druga je mogućnost napretka u području katalitičke kemije izolacija pogodnih enzima iz živog organizma i njihova upotreba kao katalizatora u kemijskim reakcijama. Toj mogućnosti suprotstavlja se nekoliko nepovoljnih karakteristika enzima. Prirodne je enzime teško odijeliti od reakcijskih produkata, a vrlo su osjetljivi na povišenje temperature. Međutim, ako se enzim uspješno izolira i učvrsti na čvrstu površinu, onda pokazuje veliku otpornost na temperaturu (može podnijeti duže vrijeme i temperaturu od 373 K). Neki se industrijski procesi već temelje na upotrebi takvih stabiliziranih enzima, npr. proizvodnja različito supstituiranih penicilina širokog spektra terapijskog djelovanja. Kemijska je kataliza, svakako, područje kemije na kojem treba očekivati znatan napredak i vrlo interesantna dostignuća.

Bitan problem našeg vremena čini sve veća upotreba energije i mogućnosti iscrpljenja nalazišta fosilnih goriva (nafta i zemnog plina i prije kraja XXI stoljeća). Smanjenje potrošnje energije može se ostvariti njenom racionalnom upotrebom i djelotvornijim energijskim pretvorbama koje su neophodne da se dobiju potrebni oblici energije. I tu se može naučiti nešto od energetike žive stanice. Djelotvornost pretvorbe jednog oblika energije u drugi u industriji potpuno se razlikuje od one u živim organizmima i neusporedivo je niža. Npr., djelotvornost pretvorbe energije goriva u električnu energiju u modernoj termoelektrani iznosi oko 40%, a u benzinskim motorima u

realnim uvjetima svega 20%. Živi organizmi pretvaraju kemijsku energiju u druge oblike energije bez proizvodnje topline s djelotvornošću većom od 90%. Takvu pretvorbu energije trebalo bi ostvariti u industrijskim uvjetima. Kad se o tome govori, nužno se nameće ideja o pronalazenju novih pogodnih materijala za djelotvoran prijenos energije. Tako bi pronalazak materijala koji bi bili supravodljivi pri sobnoj temperaturi označio tehnološku revoluciju, jer supravodljive tvari gotovo nemaju električnog otpora. Danas se već pokušavaju prirediti supravodljivi polimeri. No, prije uspješne pripreve supravodljivih tvari treba pronaći kakva strukturna i druga svojstva čine neku tvar supravodljivom pri normalnim fizičkim uvjetima.

Istraživanja za novim izvorima energije već su usmjerena na primjenu nuklearne i Sunčeve energije. Međutim, na tom području predstoji rješavanje mnogih problema. Nuklearnim reaktorima prve generacije potrebno je osigurati dovoljno goriva (izotop urana ^{235}U) i trajno odlagati otpadne radioaktivne produkte nuklearnih elektrana, koje mora biti potpuno sigurno da ne bi došlo do radioaktivne kontaminacije vode, zemlje ili atmosfere. Količina je urana u Zemljinoj kori ograničena, pa bi gospodarska metoda izolacije urana iz morske vode otklonila za neko vrijeme opasnost od iscrpljivanja. Ta se istraživanja provode već neko vrijeme u Japanu. Uspješna konstrukcija nuklearnih reaktora druge generacije znatno bi smanjila potrebe za uranom, jer bi u njima kontrolirane reakcije spajanja atoma bile temeljene na deuteriju (^2H) i tritiju (^3H), izotopima vodika (^1H). Dodatna nepovoljna mogućnost, koja se može javiti stalnim povećavanjem konvencionalnih i nuklearnih elektrana, jest opasnost od pregrijavanja Zemlje zbog stalnog povećanja otpadne topline iz takvih postrojenja. Pri upotrebi Sunčeve energije nema takvih problema, ali se javljaju drugi. Temeljni zadatak koji treba riješiti pri upotrebi Sunčeve energije jest pronalazanje metode za djelotvornu pretvorbu Sunčeve u kemijsku energiju. Biljni svijet to čini, bez nekih problema, fotosintezom. Sunce zrači ogromne količine energije na Zemlju, oko 10 trilijuna kJ s^{-1} , a od te količine gotovo polovica dolazi do Zemljine površine. To znači da za manje od sekunde Sunce emitira na Zemlju toliko energije koliko je godišnja potrošnja energije na Zemlji dobivena iz fosilnih goriva. Jedan od načina upotrebe Sunčeve energije u malom opsegu jest instaliranje solarnih baterija u pogodno građenim kućama (to se već radi u više zemalja). Znatne se količine Sunčeve energije mogu prikupiti u solarnim baterijama smještenim na velikim površinama koje su godišnje dovoljno izložene Suncu. Takve bi prikladne površine bile pustinje, koje ionako nemaju neku drugu upotrebljivost. Štaviše, solarne bi se baterije mogle instalirati na Mjesecu, ali bi tada trebalo pronaći pogodan način prijenosa energije s Mjeseca na Zemlju.

Kad se govori o Suncu, vrlo važnom izvoru energije za naš planetarni sustav, treba napomenuti da je ostalo još dosta neriješenih znanstvenih problema s obzirom na Sunce. Jedan je problem simulirati laboratorijski fotosintezu ugljikohidrata, a drugi je studij fotografskih procesa s usmjerenjem na izvedbu umjetnog vida. Pri tom je važno kako riješiti prenošenje signala u mozak. Pisati o perspektivi razvoja kemije nezahvalna je zadaća, jer nas povijest uči da je razvoj znanosti i tehnologije često prelazio i najbujnije maštanje. Međutim, može se kratkoročno predvidjeti da će glavni razvojni put kemije biti laboratorijska simulacija kemijskih procesa koji se odvijaju u realnim prirodnim sustavima, jer se na tome već radi. Jedan od takvih za život važnih prirodnih procesa, o kojem se vrlo malo zna, jest fiksiranje molekularnog dušika, što za sada jedino mogu izvesti bakterije. Gotovo se može reći da slično kao što se moderna molekularna biologija razvila pod utjecajem metoda i postupaka kemije i fizike, u budućnosti valja očekivati primjenu metoda i postupaka molekularne i submolekularne biologije u kemiji.

LIT.: E. J. Holmyard, *Makers of Chemistry*. Clarendon Press, Oxford 1931. — A. Findlay, *A Hundred Years of Chemistry*. Duckworth, London 1937. — J. R. Partington, *A Short History of Chemistry*. MacMillan, London 1951. — L. Pauling, *General Chemistry*. Freeman, San Francisco 1953. — A. J. Berry, *From Classical to Modern Chemistry*. University Press, Cambridge 1954. — A. H. Wilson, *The Theory of Metals*. University Press, Cambridge 1954. — J. Read, *Through Alchemy to Chemistry*. Bell,

London 1957. — H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball, *Quantum Chemistry*. Wiley, New York 1961. — C. A. Coulson, *Valence*. University Press, Oxford 1961. — M. P. Crosland, *Historical Studies in the Language of Chemistry*. Heineman, London 1962. — K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*. McGraw-Hill, New York 1965. — M. J. S. Dewar, *Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*. McGraw-Hill, New York 1969. — C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, N. Y. 1969. — J. B. Hendrickson, D. J. Cram, G. S. Hammond, *Organic Chemistry*. McGraw-Hill, New York 1970. — Nomenclature of Inorganic Chemistry. IUPAC, Butterworths, London 1971. — W. Moore, *Physical Chemistry*. Longman, London 1972. — F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*. New York 1972. — D. Grdenić, *Molekule i kristali*. Školska knjiga, Zagreb 1973. — I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*. Školska knjiga, Zagreb 1973. — N. Trinajstić, *Molekularne orbitale u kemiji*. Školska knjiga 1974. — K. Humski, *Reakcijski mehanizmi u organskoj kemiji*. Školska knjiga, Zagreb 1974. — T. Cvitaš, N. Kallay, *Fizičke veličine i jedinice međunarodnog sustava*. Hrvatsko kemijsko društvo, Zagreb 1975. — C. D. Gutsche, D. J. Pasto, *Fundamentals of Organic Chemistry*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1975. — A. Streiwieser Jr., C. H. Heathcock, *Introduction to Organic Chemistry*. MacMillan, New York 1976. — Z. Maksić, *Kvantna kemija*. Liber, Zagreb 1976. — V. Fried, H. F. Hamerka, U. Blukis, *Physical Chemistry*. MacMillan, New York 1977.

N. Trinajstić

KEMIJSKA ANALIZA, skup operacija kojima se nekoj tvari određuje kemijski sastav. Kemijska analiza može biti kvalitativna i kvantitativna. Kvalitativnom analizom određuje se sastojci od kojih se sastoji neka tvar, a kvantitativnom analizom određuje se u kojoj se količini ili u kojem se međusobnom omjeru nalaze pojedini sastavni dijelovi u nekoj tvari. Kvalitativna i kvantitativna kemijska analiza usko su međusobno povezane, jer se bez poznavanja kvalitativnog sastava uzorka ne može provesti ispravna kvantitativna analiza.

R. Boyle je još 1725. godine ustanovio da se srebro otapa u dušičnoj kiselini, a kada se k tome doda otopina natrij-klorida, taloži se srebro-klorid. F. Stromeyer je 1815. mogao utvrditi smjesu joda i škroba prema modroj boji otopine. J. Marsch je 1836. opisao metodu dokazivanja arsena, koja se zatim upotrebljavala gotovo stotinu godina. L. Svanberg je 1848. upotrijebio reagens amonij-molibdat za dokazivanje fosfata. Primjena skupnih taložnih reagensa u kemijskoj analizi započinje upotrebom plina sumporovodika (H. M. Noad, 1848). Prvi analitički časopis (*Zeitschrift für analytische Chemie*) izdaje se neprekidno od 1862. godine. Razvoj klasičnih kvantitativnih metoda započinje s gravimetrijskom analizom 1874. godine. Određivanje dušika u organskoj tvari poznato je od 1883 (J. G. Kjeldahl), a primjenjuje se u nekoliko varijanti još i danas. Prvi organski reagens za analizu metala bio je 1-nitrozo-2-naftol (M. Ilinsky, 1884). Titrimetrijska analiza razvija se od 1877. godine, kada su kao indikatori primijenjeni fenoltalein (E. Luck) i metil-narančasto (G. Lunge). Izdavanje željezo(III)-klorida eterom (J. W. Rothe, 1892) bila je prva ekstrakcija organskim otapalom koja se primijenila kao separacijska metoda.

Zadaća analitičkog kemičara jest da materijal koji ispituje (kemijski sustav) karakterizira u kvalitativnom i kvantitativnom smislu. Prema specifičnostima zahtjeva tražena informacija može imati različiti karakter. Pod kvalitativnim sastavom neke tvari može se podrazumijevati kemijski elementarni sastav, dok u nekom drugom slučaju važniji može biti način povezivanja elementarnih dijelova. Na prvo pitanje odgovor daje kvalitativna elementarna analiza, a na drugo analiza funkcionalnih grupa, iona ili molekula. Ako se traže količinski podaci o pojedinim sastavnim dijelovima, bit će to zadatak kvantitativne analize. Ti sastavni dijelovi mogu biti pojedini elementi ili grupacije elemenata, tj. funkcionalne grupe, ioni ili različiti spojevi.

Analitičar dobiva informacije o kvalitativnom i kvantitativnom sastavu iz jednog ograničenog dijela materijala koji se ispituje, i taj se dio naziva uzorak. Često je količina uzorka s obzirom na ukupnu količinu materijala vrlo mala, te je pravilno uzimanje uzorka osobito važno. Uzorak za analizu mora biti reprezentativan, što znači da u uzorku moraju biti sadržane jednake informacije kvalitativnog i kvantitativnog sadržaja kao u izvornoj tvari. Osim činjenice da izvor informacija mora biti reprezentativan uzorak u primarnom stanju, analitičar mora paziti na pravilnu obradu uzorka i na pravilno odabranu analitičku metodu, kako bi dobivene informacije bile odraz samo one komponente koja se određuje.

Da bi se upoznao kemijski sastav neke materije, moraju se u njoj pobuditi promjene prema kojima se mogu stvoriti potrebni zaključci. Sredstva kojima se pobuđuju te promjene mogu biti kemijske ili fizičke prirode. Kemijski se pobuđuje