

instrumentalnim metodama mjeri se neko fizičko svojstvo, koje se nalazi u kvantitativnom odnosu s koncentracijom jednog od reaktanata ili reakcijskih produkata. Velika je prednost instrumentalne analize nad kemijskom u tome što vrlo često nije potrebno vaditi uzorke iz reakcijske smjese. Posuda s reakcijskom smjesom nalazi se tada u instrumentu i u njoj se direktno mjeri promjena koncentracije, a da to mjerenje ne smeta daljem odvijanju reakcije. Promjena koncentracije s vremenom automatski se registrira pomoću pisala.

Od instrumentalnih tehnika najviše se primjenjuju spektrofotometrija i potenciometrija. Pomoću tih metoda registriraju se promjene apsorpcije svjetla koje prolazi kroz reakcijsku smjesu, odnosno promjene potencijala elektrode ili dodaci reagensa potrebni da se potencijal održava stalnim. U plinskim reakcijama može se mjerenjem promjena tlaka plina uz primjenu plinskih zakonitosti pratiti kinetički tok reakcije. Ostale instrumentalne tehnike, koje se često upotrebljavaju, jesu: polarimetrija, konduktometrija, refraktometrija i spektrometrija nuklearne magnetske rezonancije.

Određivanje reda reakcije. U metodi integracije za određivanje reda reakcije primjenjuju se integrirani izrazi za brzinu reakcije. Mjeri se koncentracija nekog reaktanta ili reakcijskog produkta u toku reakcije, pa se dobiveni analitički rezultati uvrste u odgovarajuće izraze za specifičnu brzinu. Reakcija je onog reda čiji izraz daje stalne vrijednosti specifične brzine za cijeli tok reakcije.

Prema diferencijalnoj metodi mogu se za dvije različite koncentracije reaktanata (C_1 i C_2) u reakciji n -tog reda napisati slijedeće jednadžbe za brzinu te reakcije:

$$-\frac{dC_1}{dt} = kC_1^n, \quad (79)$$

$$-\frac{dC_2}{dt} = kC_2^n. \quad (80)$$

Nakon logaritmiranja ovih jednadžbi dobiva se izraz za red reakcije:

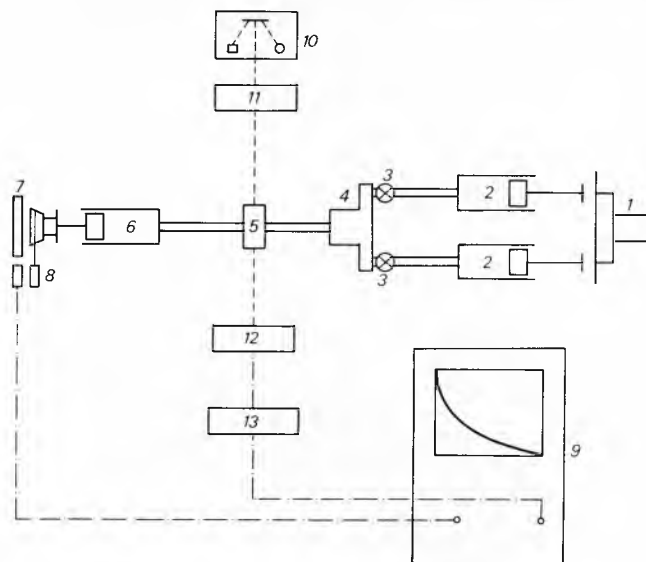
$$n = \frac{\log(-dC_1/dt) - \log(-dC_2/dt)}{\log C_1 - \log C_2}. \quad (81)$$

Veličina dC/dt može se najlakše odrediti iz dijagrama ovisnosti koncentracije o vremenu (sl. 1). Na dobivenoj krivulji u dijagramu povuku se tangente u dvije ili više točaka i brzina reakcije odredi iz nagiba tih tangenti. Ako reakcije nisu brze, može se umjesto dC/dt uzeti približna vrijednost $\Delta C/\Delta t$. Tada obično i razlika koncentracija ΔC nije velika, pa se za koncentraciju C_1 i C_2 uzimaju srednje vrijednosti unutar intervala ΔC .

Praćenje kinetike vrlo brzih reakcija. Reakcije kojima vrijeme potrebno za 50% reakcije ($t_{1/2}$) iznosi od 5 milisekunda do nekoliko minuta kinetički se istražuju pomoću spektrofotometra s tzv. *zaustavljenim tokom* (engl. stopped-flow). Instrument omogućuje brzo miješanje dviju otopina i mjerenje promjene apsorpcije svjetla u dobivenoj reakcijskoj smjesi. Uključenjem mehaničkog aktivatora jednaki volumeni reakcijskih otopina reaktanata istisnu se iz štrcaljki u komoricu za miješanje, a zatim protječu kroz mjernu kivetu u štrcaljku za zaustavljanje protjecanja. Klip te štrcaljke udarom u zaprečnu pločicu naglo zaustavi protjecanje reakcijske smjese. Naglo zaustavljanje protjecanja sprečava turbulenciju tekućine u kivetu, što omogućuje nesmetano fotometrijsko praćenje reakcije. U času kada se zaustavi protjecanje, uključuje se električni signal koji na vodoravnoj osi osciloscopa označuje protjecanje vremena (sl. 3).

Svjetlo određene duljine vala, koje prolazi kroz mjernu kivetu, djelomično se apsorbira od reaktanata ili reakcijskog produkta. Stoga je intenzitet svjetla, koji pada na fotomultiplikator, u kvantitativnom odnosu s njihovom koncentracijom. Signal iz fotomultiplikatora proporcionalan intenzitetu svjetla transformira se u signal proporcionalan ekstinkciji (apsorbenciji) otopine i vodi se na okomitu os osciloscopa. Krivulja koja rezultira na osciloskopu pokazuje promjenu ekstinkcije s vremenom, tj. cijeli kinetički tok reakcije.

Tzv. mrtvo vrijeme, tj. vrijeme od početka miješanja otopina (tekućina) do početka registriranja na osciloskopu, iznosi oko 2 milisekunde. Za pojedino registriranje toka reakcije dovoljno je 0,15 cm³ otopine. Tako mali volumen veoma je pogodan ondje gdje se raspoložuje malom količinom reakcijskog materijala.



Sl. 3. Shema spektrofotometra sa zaustavljenim tokom. 1 mehanički aktivator, 2 štrcaljka za reaktante, 3 ventili, 4 komorica za miješanje, 5 mjerna kiveta, 6 štrcaljka za zaustavljanje protjecanja, 7 zaporna pločica, 8 kontakt za aktiviranje vodoravnog signala na osciloskopu, 9 osciloskop, 10 izvor svjetla, 11 monokromator, 12 fotomultiplikator, 13 pretvarač za električni signal razmjernan ekstinkciji

Za reakcije sa $t_{1/2}$ do nekoliko desetaka mikrosekunda upotrebljava se metoda relaksacije. Naglim povišenjem temperature poremeti se kemijska ravnoteža i spektrofotometrijski registrira tok reakcije za ponovno uspostavljanje ravnoteže.

LIT.: K. J. Laidler, Chemical kinetics. McGraw-Hill, New York 1950. — A. A. Frost, R. G. Pearson, Kinetics and mechanism. John Wiley and Sons, New York 1953. — W. J. Moore, Physical chemistry. Prentice-Hall, Englewood Cliffs 1955. — D. F. Eggers, Jr., N. W. Gregory, G. D. Halsey, Jr., B. S. Rabinovitch, Physical chemistry. John Wiley and Sons, New York 1964. — E. S. Lewis (Ed.), Investigation of rates and mechanisms of reactions. John Wiley and Sons, London 1974.

I. Murati

KEMIJSKI ELEMENTI, supstancije jednostavnog sastava koje se nikakvim kemijskim postupkom ne mogu rastaviti na jednostavnije tvari. Suvremeni pojam elementa podrazumijeva supstanciju koja se sastoji samo od jedne vrste atoma, točnije, od atoma istog rednog broja Z . Redni broj pojedinog elementa jednak je broju protona u njegovoj jezgri i određuje njegovo mjesto u Mendeljejevovom periodskom sustavu elemenata. Redni broj elementa može se eksperimentalno odrediti i jednak je naboju atomske jezgre izraženoj u jedinicama naboja e . Budući da je naboj protona jednak e , električni naboj jezgre rednog broja Z iznosi Ze . Do sad je utvrđeno i priznato postojanje 103 elementa. Objavljena otkrića elemenata s rednim brojevima 104, 105 i 106 razmatra Internacionalna unija za čistu i primijenjenu kemiju, koja treba utvrditi i njihove nazive. U prirodi je pronađeno u elementarnom stanju ili u spojevima 90 elemenata. To su redom svi elementi do urana (osim tehnecija i prometija), pa je uran posljednji element u periodskom sustavu koji se nalazi u prirodi. Ostalih 13 elemenata čovjek je sam sintetizirao. Nedavno je, međutim, priopćeno da je i element plutonij, koji se do sada mogao dobiti samo umjetnim putem, pronađen u ekstremno malim količinama u nekim mineralima urana.

Svaki element ima svoj naziv (ime) i svoj kemijski simbol (tabl. 1), koji je obično početno slovo naziva s još jednim slovom ako je to potrebno. U mnogim slučajevima uzeta su početna slova latinskih naziva elemenata: Fe (ferrum), Cu (cuprum), Ag (argentum), Au (aurum), Hg (hydrargyrum), Sn (stannum), Sb (stibium), Pb (plumbum).

Pojam elementa (naš stariji naziv: počelo) uveli su filozofi antičkog doba. Empedoklo (←483. do ←423), Tales iz Mileta (←624. do ←546) i drugi. Oni su upozorili na to da se složenost prirode može svesti na kombinaciju malobrojnih osnovnih tvari koje su nazivali elementima. Za vrijeme Aristotela (←384. do ←322) smatralo se da postoje četiri elementa: voda, zemlja, zrak i vatra, kojima je dovedena još peta bitna tvar, *quinta essentia*, kojoj su se pripisivala svojstva duše. Četiri antička elementa bila su filozofskog karaktera. Zrak, voda i zemlja simbolizirali su tri agregatna stanja, a vatra toplinu koja uzrokuje njihove promjene. Alkemisti (IV–XVI st.) preuzeli su elemente antičkih filozofa, ali su im dodali nova svojstva i promijenili nazive, ponukani iskustvima vlastitih ispitivanja, koja antički filozofi nisu poznavali. Živa, sumpor i sol, po nazivima Paracelsusa (1494–1541), bili su elementi koji su složenim tvarima davali svojstva metala, minerala, svojstva gorenja, hlapljivosti itd. Grčki filozofi, materijalisti, Leukip (←V st.). Demokrit (oko ←460. do ←370) i drugi, koji su svojstva tvari objašnjavali pripisujući veličinu, oblik, položaj i brzinu kretanja nedjeljivim česticama, atomima, bili su mnogo bliže modernim znanstvenim shvaćanjima elemenata. Budući da realnost atoma nije bila toliko potrebna kemičarima koji su naslijedili alkemiste, ideje grčkih atomista prihvaćene su u kemiji tek početkom prošlog stoljeća. Najprije je engleski kemičar R. Boyle (1627–1691) raskrstio sa starim učenjem o elementima i 1661. uveo suvremeno shvaćanje ke-

mijskog elementa, kemijskog spoja i smjese. Pošto je 1783. godine A. L. Lavoisier (1743–1794) objasnio gorenje i oksidaciju uopće, supstancije se razvrstavaju na elemente i spojeve na osnovi njihovih kemijskih svojstava. Lavoisier je u svojoj knjizi *Traité élémentaire de chimie* (1789) prvi put dao znanstveno osnovanu listu kemijskih elemenata. U tu su listu bila uključena 23 elementa. Bile su to elementarne supstancije, ali i neki oksidi. Ta je lista, međutim, uključivala još uvijek svjetlo i toplinu.

Većina kemijskih elemenata otkrivena je u posljednjih 200 godina. U alkimističkom razdoblju, osobito u vezi s razvojem metalurških postupaka, otkriveni su arsen, bizmut, cink i fosfor. Preradbom metalnih ruda u prvoj polovici XVIII stoljeća otkriveni su platina, kobalt i nikal. U prvoj fazi razvitka kemijske analize, približno između 1760. i 1810. godine, utvrđeno je postojanje mangana, kalcija, barija, molibdena, volframa, telura, urana, cirkonija, stroncija, titana, kroma, berilija, itrija, tantal, cerija, fluora, paladija, rodija, osmija i iridija. Mnogi od tih elemenata nisu tada bili u slobodnom, a pogotovo ne u čistom stanju. Na primjer, uranom, titanom, berilijem smatrani su zapravo oksidi tih elemenata. Plinoviti elementi, vodik, dušik, kisik i klor, otkriveni su između 1760. i 1780. godine, mada je vodik i ranije bio poznat pod imenom *zapaljivi zrak*, dok je klor do 1810. smatran spojem. Od 1807. do 1810. elektrolizom oksida otkriveni su kalij, natrij, kalcij, stroncij, barij i magnezij. U daljoj fazi razvitka kvantitativne kemijske analize minerala i soli (1805–1850) otkriveni su bor, litij, kadmij, selen, silicij, brom, aluminij, jod, torij, vanadij, rutenij, niobij, lantan, erbij i terbij, iako posljednja tri ne u elementarnom stanju. Između 1860. i 1863. spektralnom analizom otkriveni su cezij, rubidij, talij i indij. Galij, skandij i germanij, kojih je postojanje na osnovi zakona periodičnosti predvidio D. I. Mendeljejev, otkriveni su između 1875. i 1886. godine. Primjenom fizičkih i kemijskih metoda otkriveni su između 1869. i 1898. plemeniti plinovi helij, argon, neon, kripton i ksenon. Tek daljim i dugotrajnim razvitkom fizičko-kemijskih metoda istraživanja, posebno metoda odvajanja supstancija sličnih i bliskih svojstava, od 1794. do 1948. godine otkriveni su elementi

Tablica 1
NAZIVI, SIMBOLI, REDNI BROJEVI, ATOMSKE TEŽINE I GODINE OTKRIĆA ELEMENATA

Naziv elementa	Simbol	Redni broj	Atomska težina ¹	Godina otkrića
ajmštajnij	Es	99	(254)	1955
aktinij	Ac	89	227,0278	1899
aluminij	Al	13	26,981 54	1825
americij	Am	95	(243)	1944
antimon	Sb	51	121,75*	p.n.e.
argon	Ar	18	39,948*	1894
arsen	As	33	74,9216	1649
astat	At	85	(210)	1940
bakar	Cu	29	63,546*	p.n.e.
barij	Ba	56	137,33	1808
berilij	Be	4	9,012 18	1797
berklj	Bk	97	(247)	1949
bizmut	Bi	83	208,9804	oko 1739
bor	B	5	10,81	1808
brom	Br	35	79,904	1826
cerij	Ce	58	140,12	1803
cezij	Cs	55	132,9054	1860
cink	Zn	30	65,38	prije 1400
cirkonij	Zr	40	91,22	1789
disprozij	Dy	66	162,50*	1886
dušik	N	7	14,0067	1772
erbij	Er	68	167,26*	1843
europij	Eu	63	151,96	1901
fermij	Fm	100	(257)	1955
flour	F	9	18,998 403	1771
fosfor	P	15	30,973 76	1669
francij	Fr	87	(223)	1939
gadolinij	Gd	64	157,25*	1880
galij	Ga	31	69,72	1875
germanij	Ge	32	72,59*	1886
hafnij	Hf	72	178,49*	1922
helij	He	2	4,002 60	1895
holmij	Ho	67	164,9304	1878
indij	In	49	114,82	1863
iridij	Ir	77	192,22*	1804
iterbij	Yb	70	173,04*	1907
itrij	Y	39	88,9059	1794
jod	I	53	126,9045	1811
kadmij	Cd	48	112,41	1817
kalcij	Ca	20	40,08	1808
kalifornij	Cf	98	(251)	1950
kalij	K	19	39,0983*	1807
kirij	Cm	96	(247)	1944
kisik	O	8	15,9994*	1772
klor	Cl	17	35,453	1774
kobalt	Co	27	58,9332	1742
kositar	Sn	50	118,69*	p.n.e.
kripton	Kr	36	83,80	1898
krom	Cr	24	51,996	1798
ksenon	Xe	54	131,30	1898
lantan	La	57	138,9055*	1839
litij	Li	3	6,941*	1817
lorensij	Lr	103	(260)	1961
lutecij	Lu	71	174,967*	1907
magnezij	Mg	12	24,305	1755

Naziv elementa	Simbol	Redni broj	Atomska težina ¹	Godina otkrića
mangan	Mn	25	54,9380	1744
mendelevij	Md	101	(258)	1955
molibden	Mo	42	95,94	1782
natrij	Na	11	22,989 77	1807
neodimij	Nd	60	144,24*	1885
neon	Ne	10	20,179*	1898
neptunij	Np	93	237,0482	1940
nikal	Ni	28	58,70	1751
niobij	Nb	41	92,9064	1801
nobelij	No	102	(255)	1957
olovo	Pb	82	207,2	p.n.e.
osmij	Os	76	190,2	1804
paladij	Pd	46	106,4	1803
platina	Pt	78	195,09*	oko 1735
plutonij	Pu	94	(244)	1940
polonij	Po	84	(209)	1898
praseodimij	Pr	59	140,9077	1885
prometij	Pm	61	(145)	1947
protaktinij	Pa	91	231,0359	1917
radij	Ra	88	226,0254	1898
radon	Rn	86	(222)	1900
renij	Re	75	186,207	1925
rodij	Rh	45	102,9055	1803
rubidij	Rb	37	85,4678*	1861
rutenij	Ru	44	101,07*	1844
samarij	Sm	62	150,4	1879
selen	Se	34	78,96*	1818
silicij	Si	14	28,0855*	1823
skandij	Sc	21	44,9559	1879
srebro	Ag	47	107,868	p.n.e.
stroncij	Sr	38	87,62	1787
sumpor	S	16	32,06	p.n.e.
talij	Tl	81	204,37*	1861
tantal	Ta	73	180,9479*	1802
tehnecij	Tc	43	(97)	1937
telur	Te	52	127,60*	1798
terbij	Tb	65	158,9254	1843
titan	Ti	22	47,90*	1791
torij	Th	90	232,0381	1828
tulij	Tm	69	168,9342	1879
ugljik	C	6	12,011	p.n.e.
uran	U	92	238,029	1789
vanadij	V	23	50,9415*	1830
vodik	H	1	1,0079	1766
volfram	W	74	183,85*	1783
zlato	Au	79	196,9665	p.n.e.
željezo	Fe	26	55,847*	p.n.e.
živa	Hg	80	200,59*	p.n.e.

¹Prema relativnoj atomskoj masi $A_r(^{12}\text{C}) = 12,00000$. Vrijednosti atomskih težina u zagradama dane su za one radioaktivne elemente kojima atomske težine ovise o načinu pripreme. To su, zapravo, maseni brojevi najdulje živećeg izotopa tih elemenata. Pouzdanost atomskih težina iznosi ± 1 u posljednjoj znamenici, odnosno ± 3 kad je to posebno označeno zvjezdicom (*).

koji pripadaju grupi rijetkih zemalja ili lantanida. Radioaktivni elementi, radij, polonij, aktinij, radon, protaktinij i više radioaktivnih izotopa, otkriveni su potkraj XIX i početkom XX stoljeća. Da bi se popunila prazna mjesta u periodskom sustavu, posebnim su istraživanjima otkriveni hafnij, renij, tehnećij, astat, francij i prometij. Transurani su otkriveni pomoću nuklearnih reakcija između 1940. i 1960. godine.

Nuklidi. Osim rednog ili atomskog broja Z , svaki atom ima svoj maseni broj A , koji je jednak broju nukleona, tj. zbroju protona i neutrona u njegovoj jezgri i približno je jednak atomskoj težini. Vrsta atoma koja uključuje jezgre jednakih vrijednosti Z i A naziva se nuklidom. Nuklid se označava tako da se simbolu elementa dodaju indeksi. Maseni se broj piše kao gornji lijevi indeks, a atomski broj kao donji lijevi indeks. Nuklid X pisao bi se prema tome: A_ZX (npr. ${}^{13}_6C$, ${}^{14}_6C$). Različiti nuklidi istog atomskog broja zovu se izotopi ili izotopni nuklidi. Različiti nuklidi istog masenog broja zovu se izobari ili izobarni nuklidi. U prirodi se javljaju samo 23 elementa koji imaju po jedan izotop stabilan u prirodi (mononuklidski elementi). Svi ostali elementi imaju dva ili više stabilnih izotopa. Najviše stabilnih izotopa (10) ima kositar. Za mnoge elemente postoji određeno područje omjera broja neutrona i broja protona, Σ_n/Σ_p , u kojem su izotopi elemenata stabilni. Izvan tog područja, pri suvišku protona, odnosno manjku neutrona, javljaju se β radioaktivni izotopi. S druge strane, pri suvišku neutrona, odnosno manjku protona, postoje β^- radioaktivni izotopi. Poznato je, npr., osam izotopa kisika:

Izotop	${}^{13}_8O$	${}^{14}_8O$	${}^{15}_8O$	${}^{16}_8O$	${}^{17}_8O$	${}^{18}_8O$	${}^{19}_8O$	${}^{20}_8O$
vrijeme poluraspada	8.9 ms	70.59 s	2.03 min	∞	∞	∞	27.1 s	13.6 s
Σ_n/Σ_p	0.625	0.75	0.875	1	1.125	1.25	1.375	1.5
	β^- radioaktivni			stabilni			β^- radioaktivni	

Prirodni kisik je, dakle, smjesa od 3 stabilna izotopa, ${}^{16}_8O$ (99,756%), ${}^{17}_8O$ (0,039%) i ${}^{18}_8O$ (0,205%), u kojoj najlakši izotop, kojeg ima najviše, ima u svojoj jezgri jednak broj protona i neutrona. Taj je omjer karakterističan za najstabilnije izotope elemenata s parnim rednim brojem Z , do uključivo ${}^{40}_{20}Ca$. Elementi kojima atomske jezgre sadrže više od 83 protona jesu radioaktivni, tj. uopće nemaju stabilnih izotopa. Svi se oni raspadaju i prelaze u olovo u vremenu koje može iznositi od djelića sekunde do milijarde godina. Iznimku čini neptunij, koji se raspadom pretvara u bizmut (v. *Radioaktivni izotopi*).

Kemijska svojstva svih izotopa nekog elementa u suštini su jednaka, jer su svojstva uglavnom određena atomskim brojem jezgre, a ne njenom masom. Mase atoma izražavaju se pomoću posebne jedinice atomske mase m_u . To je tzv. unificirana atomska masena konstanta (jedinica atomske mase), njena je vrijednost $1,660531 \times 10^{-27}$ kg, a definirana je kao točno 1/12 mase neutralnog atoma ${}^{12}_6C$. Iz toga slijedi da je masa nuklida ${}^{12}_6C$ točno 12,00000 jedinica atomske mase. Atomske se mase određuju pomoću spektrografa masa, u kojem se mjeri otklon iona nekog elementa u električnom, odnosno magnetskom polju. Budući da je otklon ionskog snopa proporcionalan relativnoj vrijednosti $A/(z \cdot e)$, gdje je z stupanj ionizacije, a e elementarni naboj, može se iz tog mjerenja direktno dobiti vrijednost masenog broja pojedinog atoma. Obilje informacija o masi atoma pojedinih nuklida može se dobiti i proučavanjem energije oslobođene u nuklearnim reakcijama.

Uspoređivanjem mase pojedinog atoma s jedinicom atomske mase utvrđuje se koliko je puta masa nekog atoma veća od jedinice atomske mase:

$$A_r(E) = \frac{m_a({}^A E)}{m_u} \quad (1)$$

gdje je $A_r(E)$ relativna atomska masa nekog nuklida E , tradicionalno nazvana *atomskom težinom*, $m_a({}^A E)$ masa atoma tog

nuklida, a m_u jedinica atomske mase. Taj izraz vrijedi samo za mononuklidne elemente. Kako većina elemenata u prirodi dolazi kao smjesa dvaju ili više nuklida, prilikom određivanja atomske težine mora se paziti na molarni udjel $x({}^A E)$ pojedinih nuklida (${}^A E$) u smjesi izotopa:

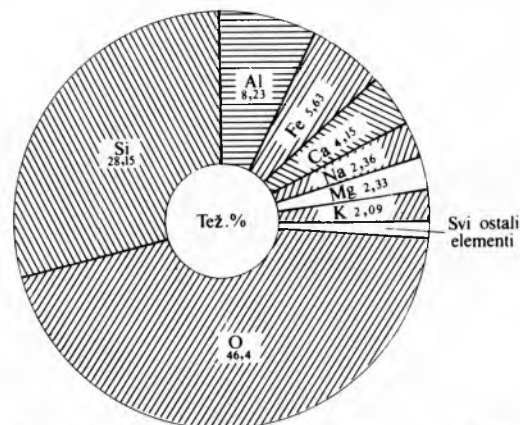
$$A_r(E) = \sum_A \frac{x({}^A E) \cdot m_a({}^A E)}{m_u} \quad (2)$$

Tako se, npr., ugljik u prirodi javlja kao smjesa izotopa koja sadrži 98,89% ${}^{12}_6C$; 1,108% ${}^{13}_6C$. Zato je atomska težina ugljika prirodnog izotopskog sastava jednaka 12,011. Atomske težine elemenata stalno se provjeravaju i mjere sve savršenijim metodama i instrumentima, pa ih Komisija za atomske težine Internacionalne unije za čistu i primijenjenu kemiju (IUPAC) redovito objavljuje u obliku preporuke (tabl. 1).

RASPROSTRANJENOST ELEMENATA

Rasprostranjenost elemenata (tabl. 2) obično se izražava u postocima, dijelovima nekog elementa na milijun (što znači u g/t) ili u brojevima atoma nekog elementa relativno prema određenom broju atoma nekog proizvoljno uzetog referentnog atoma. Silicij se najčešće uzima kao referentni element i podaci se obično daju u broju atoma nekog elementa prema 10^6 atoma silicija. Sastav stijena Zemljine kore, mora, meteora i uzoraka Mjesečeva tla određen je uobičajenim kemijskim analitičkim metodama, uključivo i suvremene tehnike određivanja tragova elemenata (npr. aktivacijska analiza), dok je sastav zvijezda i Sunca procijenjen na osnovi rezultata kvantitativne spektralne analize.

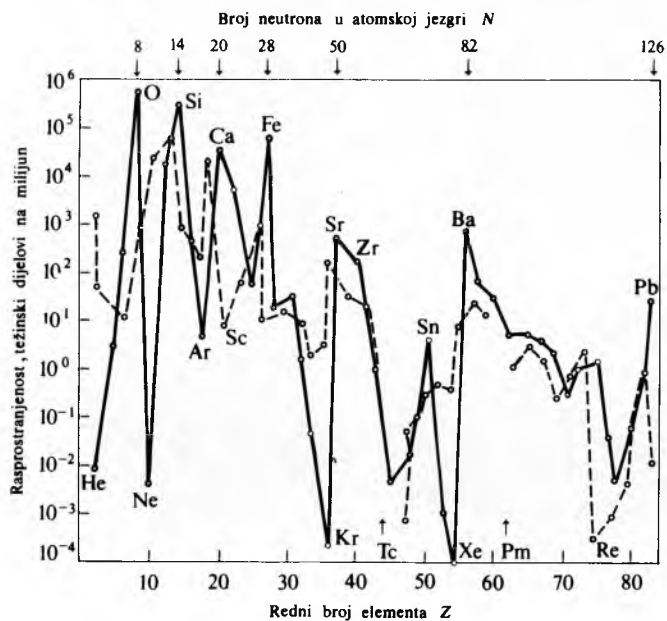
Od 90 elemenata koji se javljaju u prirodi, oko 30, osim u spojevima, pojavljuje se i u elementarnom obliku. To su osobito kemijski slabo aktivni ili inertni elementi. Najveći dio kemijskih elemenata javlja se u spojevima. Najčešći elementi u Zemljinoj kori su kisik, zatim silicij, aluminij, željezo, kalcij, natrij, magnezij i kalij (sl. 1). Ti elementi čine više od 99% Zemljine kore. Rasprostranjenost elemenata u litosferi (sl. 2) razlikuje se od rasprostranjenosti u svemiru (sl. 3). Vodik je najrasprostranjeniji element svemira i čini oko 90% ukupnog broja atoma ili oko tri četvrtine mase u svemiru. Slijedeći najrasprostranjeniji je element helij, koji čini 7% ukupnog broja atoma ili oko jedne četvrtine mase atoma u svemiru.



Sl. 1. Težinski udio pojedinih elemenata u Zemljinoj kori

Postoji određen odnos između rasprostranjenosti i strukture jezgre nekog elementa. Elementi s parnim rednim brojem rasprostranjeni su i imaju više izotopa. Procijenjeno je da su na Zemlji elementi s parnim rednim brojem atoma oko deset puta rasprostranjeniji nego oni s neparnim (za meteorite je taj odnos čak 70:1). To se djelomično može objasniti današnjim znanjem o strukturi atomske jezgre. Isto su tako elementi kojima atomi imaju parni broj neutrona u jezgri znatno rasprostranjeniji od onih s neparnim brojem neutrona u jezgri. Konačno, jezgre s parnim masenim brojevima jesu ta-

koder rasprostranjenije od onih s neparnim masenim brojevima. Postoji još jedan interesantan strukturni odnos. U jez-



Sl. 2. Rasprostranjenost elemenata u litosferi. Puna linija – elementi s parnim rednim brojem, crtkana linija – elementi s neparnim rednim brojem

grama oko 85% atoma na Zemlji broj neutrona jednak je broju protona. Katkad se suvišak neutrona nad protonima naziva i izotopnim brojem. Za 99,9% atoma na Zemlji izotopni brojevi ne prelaze četiri.

Rasprostranjenost elemenata u stijenama Zemlje prvi su istraživali F. W. Clarke i H. S. Washington potkraj prošlog i početkom ovog stoljeća. A. E. Fersman je upravo u čast američkog kemičara Clarkea uveo pojam *Clarke* ili *Clarke-vrijednost* nekog elementa, što predstavlja srednju rasprostranjenost toga elementa u Zemljinoj kori. Clarke-vrijednosti se često razlikuju među pojedinim autorima (naročito za elemente koji se javljaju u tragovima), već prema upotrijebljenoj analitičkoj metodi ili da li pod pojmom Zemljine kore osim litosfere podrazumijevaju još i hidrosferu i atmosferu. Hidrosfera se sastoji od rijeka, jezera, mora i oceana. Kako mora i oceani sadrže ukupno 97% vode na Zemlji, to je kemijski sastav mora i oceana (tabl. 3) praktično jednak sastavu hidrosfere. Prosječni sadržaj kemijskih elemenata i spojeva u atmosferi do visine oko 90km dan je u tabl. 4, dok je prosječni kemijski sastav organske tvari prikazan u tabl. 5.

Meteoriti su dugo bili jedini dokaz sastava izvanzemaljske tvari i objekti za proučavanje primarne raspodjele elemenata. Dok sastav Zemlje donekle odgovara sastavu nehlapljivog dijela primarnog oblaka iz kojeg su nastali planeti, sastav meteorita, koji su nastali iz istog oblaka, bliži je sastavu tog oblaka, jer su meteoriti pretrpjeli manje kemijske promjene nego bilo koja tvar na Zemlji. Zanimljivo je usporediti prosječni kemijski sastav željeznih meteorita, koji se pretežno ili

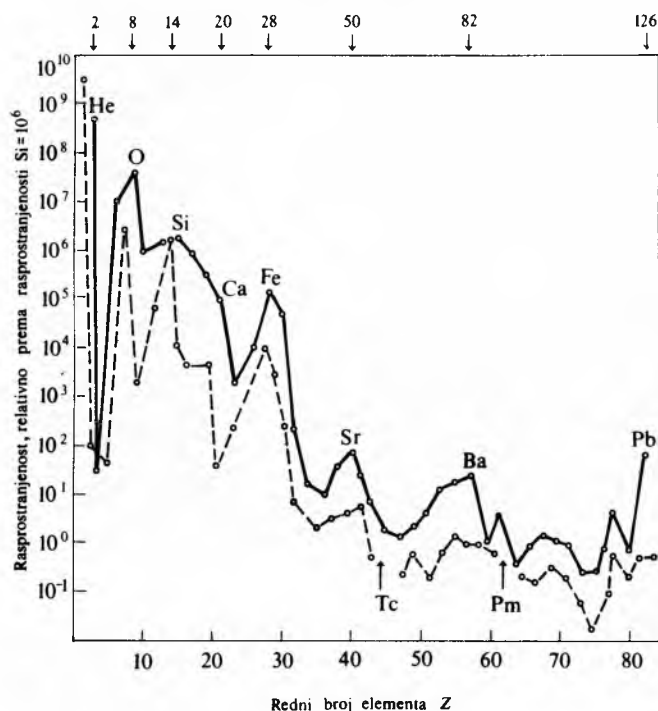
Tablica 2

RASPROSTRANJENOST KEMIJSKIH ELEMENATA U SVEMIRU, NA SUNCU I U LITOSFERI

Element	Svemir (Si = 10 ⁶)	Sunce (Si = 10 ⁶)	Litosfera (maseni dijelovi na milijun)
1 H	4.00 · 10 ¹⁰	3.16 · 10 ¹⁰	
2 He	3.08 · 10 ⁹	*	
3 Li	100	2.8819 · 10 ⁻¹	20
4 Be	20	7.239 · 10 ⁰	2.8
5 B	24	1.58 · 10 ³	10
6 C	3.5 · 10 ⁶	1.658 · 10 ⁷	200
7 N	6.6 · 10 ⁶	3.107 · 10 ⁶	20
8 O	2.15 · 10 ⁷	2.881 · 10 ⁷	464000
9 F	1600		625
10 Ne	8.6 · 10 ⁶		
11 Na	4.38 · 10 ⁴	3.512 · 10 ⁴	23600
12 Mg	9.12 · 10 ⁵	7.937 · 10 ⁵	23300
13 Al	9.48 · 10 ⁴	5.008 · 10 ⁴	82300
14 Si	1.00 · 10 ⁶	1.00 · 10 ⁶	281500
15 P	1.00 · 10 ⁴	6.914 · 10 ⁻³	1050
16 S	3.75 · 10 ⁵	6.304 · 10 ⁵	260
17 Cl	8850		130
18 Ar	1.5 · 10 ⁵		
19 K	3160	1.583 · 10 ⁻³	20900
20 Ca	4.90 · 10 ⁴	4.465 · 10 ⁻³	41500
21 Sc	28	2.087 · 10 ¹	0.05
22 Ti	2.440	1.512 · 10 ⁻³	5700
23 V	220	1.583 · 10 ⁻²	135
24 Cr	7800	7.239 · 10 ⁻³	100
25 Mn	6850	2.509 · 10 ⁻³	950
26 Fe	6.00 · 10 ⁵	1.173 · 10 ⁵	56300
27 Co	1800	1.379 · 10 ⁻³	25
28 Ni	2.74 · 10 ⁴	4.465 · 10 ⁴	75
29 Cu	212	3.463 · 10 ⁻³	55
30 Zn	486	7.937 · 10 ⁻²	70
31 Ga	11.4	7.239 · 10 ⁰	15
32 Ge	50.5	6.162 · 10 ¹	1.5
33 As	4.0		1.8
34 Se	67.6		0.05
35 Br	13.4		2.5
36 Kr	51.3		
37 Rb	6.5	9.543 · 10 ⁰	90
38 Sr	18.9	1.257 · 10 ¹	375
39 Y	8.9	5.618 · 10 ⁰	33
40 Zr	54.5	5.365 · 10 ⁰	165
41 Nb	1.00	2.816 · 10 ⁰	20
42 Mo	2.42	2.509 · 10 ⁰	1.5
43 Tc			
44 Ru	1.49	8.506 · 10 ⁻¹	
45 Rh	0.214	1.904 · 10 ⁻¹	
46 Pd	0.675	5.125 · 10 ⁻¹	
47 Ag	0.26	4.360 · 10 ⁻²	0.07
48 Cd	0.89	9.113 · 10 ⁻¹	0.2

Element	Svemir (Si = 10 ⁶)	Sunce (Si = 10 ⁶)	Litosfera (maseni dijelovi na milijun)
49 In	0.11	4.566 · 10 ⁻¹	0.1
50 Sn	1.33	1.095 · 10 ⁰	2
51 Sb	0.246	2.752 · 10 ⁰	0.2
52 Te	4.67		
53 I	0.80		0.5
54 Xe	4.0		
55 Cs	0.456		3
56 Ba	3.66	3.978 · 10 ⁰	425
57 La	2.00		30
58 Ce	2.26		60
59 Pr	0.40		8.2
60 Nd	1.44		28
61 Pm			
62 Sm	0.664		6.0
63 Eu	0.187		1.2
64 Gd	0.684		5.4
65 Tb	0.096		0.9
66 Dy	0.556		3.0
67 Ho	0.118		1.2
68 Er	0.316		2.8
69 Tm	0.032		0.48
70 Yb	0.220	1.070 · 10 ⁰	3.0
71 Lu	0.050		0.50
72 Hf	0.438		3
73 Ta	0.065		2
74 W	0.49		1.5
75 Re	0.135		
76 Os	1.00		
77 Ir	0.821		
78 Pt	1.625		
79 Au	0.145		0.004
80 Hg	0.284		0.08
81 Tl	0.108		0.45
82 Pb	0.47	6.756 · 10 ⁻¹	12.5
83 Bi	0.144		0.17
90 Th			9.6
92 U			2.7

* Podaci o rasprostranjenosti helija na Suncu nisu pouzdani. Iako je helij otkriven na Suncu ranije nego na Zemlji, nema dobre procjene njegove rasprostranjenosti na Suncu. Sunčeva atmosfera ima temperaturni minimum upravo iznad fotosfere, a nakon toga temperatura raste do vrlo visokih vrijednosti u kromosferi i koroni. Helij je opažen u emisijskim linijama kromosfere, ali zbog uvjeta u tom području koji su daleko od termodinamičke ravnoteže, ne mogu se dobiti pouzdani podaci o rasprostranjenosti. Prema K. R. Langu (Astrophysical formulae, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1974), rasprostranjenost helija na Suncu iznosi 2.2 · 10⁹.

Broj neutrona u atomskoj jezgri *N*

Sl. 3. Rasprostranjenost elemenata u svemiru. Puna linija – elementi s parnim rednim brojem, crtkana linija – elementi s neparnim rednim brojem

Tablica 3
ELEMENTARNI SASTAV MORSKE VODE (pH = 8,2 ± 0,2)

Element	Koncentracija (ppm)	Element	Koncentracija (ppm)
Cl	18980	N (kao nitrit)	0,0001–0,05
Na	10561	N(kao amonijak)	> 0,005–0,05
Mg	1272	As(kao arsenit)	0,003–0,24
S	884	Fe	0,002–0,02
Ca	400	P (organski)	0–0,16
K	380	Zn	0,005–0,014
Br	65	Cu	0,001–0,09
C (anorganski)	28	Mn	0,001–0,01
Sr	13	Pb	0,004–0,005
(SiO ₂)	0,01–7,0	Se	0,004
B	4,6	Sn	0,003
Si	0,02–4,0	Cs	~0,002
C (organski)	1,2–3,0	U	(15–160) · 10 ⁻⁵
Al	0,16–1,9	Mo	(3–20) · 10 ⁻⁴
F	1,4	Ga	0,0005
N (kao nitrat)	0,001–0,7	Ni	(1–5) · 10 ⁻⁴
N (organski)	0,03–0,2	Th	0,0005
Rb	0,2	Ce	0,0004
Li	0,1	V	0,0003
P (kao fosfat)	> 0,001–0,10	La	0,0003
Ba	0,05	Y	0,0003
I	0,05	Hg	0,0003
Ag	(15–30) · 10 ⁻⁵	W	0,01 · 10 ⁻⁶
Bi	0,0002	Cd	} prisutan u morskim organizmima
Co	0,0001	Cr	
Sc	0,00004	Tl	
Au	(4–8) · 10 ⁻⁶	Sb	
Fe (u otopini)	10 ⁻⁹	Zr	
Ra	(2–30) · 10 ⁻¹¹	Pt	
Ge	prisutan		
Ti	prisutan		

isključivo sastoje od željeza, i kamenih meteorita koji se pretežno sastoje od silikata, sa sastavom eruptivnih stijena na Zemlji (tabl. 6). Iako je malom broju zvijezda samo donekle poznat sastav, smatra se da je sastav svemira konstantan. Postoje, međutim, određena odstupanja u sastavu zvijezda, već prema vremenu njihova nastanka i položaju u galaksijama. Krivulja rasprostranjenosti strmo pada od najrasprostranjenijeg elementa vodika do elemenata atomske težine oko 100, nakon čega poprima relativno ujednačen tok (sl. 3 i 4).

Tablica 4
SASTAV ATMOSFERE (DO VISINE OKO 90km)

Konstituent	Volumski %	Maseni %	Ukupna masa t
N ₂	78,09	75,53	3,86 · 10 ¹⁵
O ₂	20,95	23,14	1,18 · 10 ¹⁵
Ar	0,93	1,28	6,55 · 10 ¹³
H ₂ O – para	promjenljivo	promjenljivo	10 ¹³
CO ₂	0,03	0,046	2,33 · 10 ¹²
Ne	1,8 · 10 ⁻³	1,3 · 10 ⁻³	6,4 · 10 ¹⁰
He	5,2 · 10 ⁻⁴	7,2 · 10 ⁻⁵	3,7 · 10 ⁹
Kr	1,5 · 10 ⁻⁴	4,5 · 10 ⁻⁴	1,5 · 10 ¹⁰
CH ₄	1,4 · 10 ⁻⁴	7,8 · 10 ⁻⁵	3,9 · 10 ⁹
H ₂	5 · 10 ⁻⁵	3,5 · 10 ⁻⁶	2,3 · 10 ⁸
Xe	8 · 10 ⁻⁵	4 · 10 ⁻⁵	2,5 · 10 ⁹
O ₃ *	~10 ⁻⁸	~10 ⁻⁸	~10 ⁹
Ra**	~10 ⁻¹⁸	~10 ⁻¹⁷	0,082–22

* raste s porastom visine; ** opada s porastom visine

Tablica 5
PROSJEČAN KEMIJSKI SASTAV ORGANSKE TVARI (u masenim %)

Element	Ugljikohidrati	Masti	Bjelančevine
O	49,38	17,90	22,4
C	44,44	69,05	51,3
H	6,18	10,00	6,9
P		2,13	0,7
N		0,61	17,8
S		0,31	0,8
Fe			0,1

Tablica 6
PROSJEČAN KEMIJSKI SASTAV METEORITA I ERUPTIVNIH STIJENA

Element	Željezni meteoriti	Kameni meteoriti	Eruptivne stijene
O	–	35,71	46,60
Fe	89,70	23,31	5,00
Si	–	18,07	27,72
Mg	–	13,67	2,00
S	0,08	1,80	0,05
Ca	–	1,73	3,63
Ni	9,10	1,53	0,08
Al	–	1,52	8,13
Na	–	0,65	2,83
Cr	–	0,32	0,02
K	–	0,17	2,59
C	0,12	0,15	0,03
Co	0,62	0,12	0,002
P	0,18	0,11	0,12
Ti	–	0,11	0,44

Tablica 7
GEOKEMIJSKA KLASIFIKACIJA ELEMENATA

Siderofilni elementi	Halkofilni elementi	Litofilni elementi
Au Ge Sn (Pb) C P (As) Mo (W) Re Fe Co Ni Ru Rh Pd Os Ir Pt	Cu Ag Zn Cd Hg Ga In Tl (Ge)(Sn)(Pb) As Sb Bi (Mo) S Se Te Fe (Co) (Ni) (Ru)(Pd)(Pt)	Li Na K Rb Cs Fr Be Mg Ca Sr Ba Ra (Zn) (Cd) B Al Sc Y La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Ga (In) (Tl) C Si Ti Zr Hf (Ge)(Sn)(Pb) V Nb Ta P (As) O Cr W Mn (Fe)(Co)(Ni) H F Cl Br I
Biofilni elementi	Atmofilni elementi	
H C N O P (Na)(Mg)(S)(Cl) (K)(Ca)(Fe) (B)(F)(Si) (Mn)(Cu)(I)	H C N O I Hg He Ne Ar Kr Xe Rn	

Ako neki element pretežno pripada jednoj grupi, a istovremeno pokazuje manje izraženo ponašanje karakteristično za neku drugu grupu, njegov je simbol u drugoj grupi stavljen u zagradu.

S obzirom na kemijsko ponašanje i rasprostranjenost elementi se mogu svrstati u pet grupa (tabl. 7). Siderofilni elementi pretežno dolaze u jezgri Zemlje (siderosferi), koja se najvećim dijelom sastoji od nikla i željeza. Elementi te grupe pokazuju relativno mali afinitet prema kisiku i sumporu i lako se otapaju u rastaljenom željezu. Halkofilni elementi pokazuju izraziti afinitet prema sumporu, lako se otapaju u rastaljenom željeznom sulfidu i koncentrirani su u sulfidno-oksidnoj ljusci (halkosferi). Litolofilni elementi, koji pokazuju izraziti afinitet prema kisiku, pretežno se nalaze u silikatnoj kori (litosferi). Osim te tri glavne grupe, tu je i četvrta grupa elemenata atmosfere – atmosferni elementi. Peta grupa su biotofilni elementi koji pretežno dolaze u biosferi.

TEORIJE O POSTANKU ELEMENATA

Postoji nekoliko teorija o postanku elemenata koje imaju više ili manje povijesno značenje. Njihovi su autori pokušali podrijetlo elemenata objasniti jednim jedinim procesom. Te su teorije uglavnom nastale u doba kad se smatralo da nema bitnije razlike u sastavu zvijezda. Prema $\alpha\beta\gamma$ teoriji, nazvanoj tako na osnovi publikacije R. A. Alpher, H. A. Bethe i G. Gamowa, svemir je u početku bio vrlo vruć i gust i sastavljen samo od neutrona. Za vrijeme nagle ekspanzije on se hladio, neutroni su se postepeno raspadali u protone, koji su zajedno s neutronima stvarali deuterij (izotop vodika) i druge elemente. Ta teorija, u načelu, predviđa i raspodjelu rasprostranjenosti elemenata. Njena je manjkavost što ne može objasniti nastajanje težih jezgara, posebno zbog toga jer ne postoje stabilne jezgre masa 5 i 8 koje bi u slijedu reakcija s neutronima proizvele još teže jezgre. Noviji računi pokazuju da su na taj način u ranoj ekspanziji svemira mogli nastati samo deuterij i helij. Ta je teorija, zapravo, dio kozmologijske teorije velikog praska.

Ravnotežna teorija ili teorija procesa u ravnotežnoj sredini pretpostavlja postojanje termodinamičke ravnoteže između reaktanata i produkata nuklearnih reakcija. Tada rasprostranjenost jezgara reaktanata ovisi o temperaturi i gustoći materijala. Pri normalnim temperaturama zvijezda od $10^7 \dots 10^8$ K za uspostavljanje takve ravnoteže bilo bi potrebno izvanredno dugo vrijeme. Pri temperaturama višim od $4 \cdot 10^9$ K, a vjeruje se da takve mogu postojati u nekim zvijezdama, uspostavljanje ravnoteže može se postići u vijeku trajanja takvih zvijezda. Ako se ravnotežni proces uspostavi pri 10^{10} K, mogu se pretpostaviti reakcije stvaranja lakših jezgara. Ako se ravnoteža uspostavi pri temperaturama nešto nižim, oko $5 \cdot 10^9$ K, dolazi do najveće rasprostranjenosti u području elemenata grupe željeza, a to su i najstabilnije jezgre. Ta teorija ne proturiječi termonuklearnoj sintezi elemenata (izgaranja vodika, helija i težih elemenata), koja se također zbiva u termičkoj ravnoteži, samo što nema dovoljno vremena za uspostavljanje ravnotežnih koncentracija jezgara.

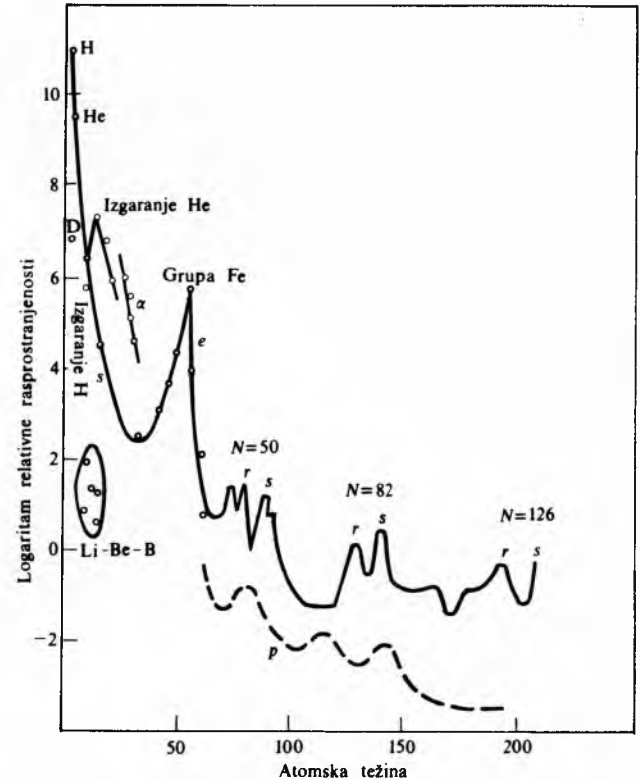
Prethodne teorije nisu uspjele objasniti nastajanje jezgara težih elemenata. Polineutronska teorija pretpostavlja da je u početku svemirska tvar bila u obliku jednog prvobitnog atoma ili polineutrona. Kemijski su elementi, prema toj teoriji, nastali fisijom tog polineutrona. Ona ne može, međutim, protumačiti pretežnu rasprostranjenost lakih elemenata.

Jedan jedini inicijalni proces nastajanja elemenata ne može objasniti opaženu rasprostranjenost elemenata. Prema svim dosadašnjim zapažanjima čini se da su reakcije termonuklearne fuzije imale najbitniju ulogu u procesu stvaranja elemenata. Nema jednostavnog objašnjenja nastajanja elemenata težih od nikla. Općenito je, međutim, prihvaćeno da su elementi teži od nikla, a i neki lakši, nastali postepenim uхватom neutrona, tj. nuklearnom reakcijom u kojoj jezgra zarobljuje neutron i pri tom najčešće emitira γ -zračenje. Vrlo je često jezgra proizvedena uхватom neutrona nestabilna i podliježe β -raspadu. Taj se uхват neutrona zbiva na dva načina: a) s-proces (spori proces), spori uхват, u kojem se svaka nestabilna jezgra uvijek raspada prije slijedećeg uhvata neutrona; b) r-proces (brzi ili rapidni proces), vrlo brz uхват, u kojem su neutroni uvaženi prije nego je proizvedena jezgra postala toliko

nestabilna da više neutrona ne može biti uvaženo i da mora doći do raspada.

Iako se obično oba procesa zbivaju zajedno, moguće je utvrditi koji će izotopi elemenata težih od željeza biti proizvedeni jednim ili drugim procesom. Ima, naime, izotopa koji mogu nastati samo jednim ili samo drugim procesom, na oba načina, ili, konačno, niti jednim od tih procesa. Općenito govoreći, izotopi bogati neutronima proizvedeni su r-procesom, dok su oni s više protona proizvedeni s-procesom.

s-proces može biti odgovoran za veliku rasprostranjenost teških jezgara sa zatvorenim ljuskama od 50, 82 ili 126 neutrona. To su vrlo stabilne jezgre. U maksimumima krivulje rasprostranjenosti nalaze se elementi atomskih težina 90, 138 i 208 (sl. 4). To su izotopi stroncija, itrija, cirkonija, barija, nekih rijetkih zemalja i olova. Ti su izotopi vrlo rasprostranjeni u nekim zvijezdama.



Sl. 4. Rasprostranjenost atoma u svemiru kao funkcija atomske težine. Relativne rasprostranjenosti odnose se na rasprostranjenost Si = 10⁰; D deuterij, N broj neutrona, mala slova označuju procese opisane u tekstu

r-proces je obično uzrokovan katastrofalnom eksplozijom zvijezda na kraju njihova vijeka trajanja. Takve su eksplozije uvijek popraćene vrlo velikim tokom neutrona. Ti bi neutroni pretežno bili uvaženi od elemenata grupe željeza, ali je, međutim, tok tako velik da se uzastopni uhvati zbivaju s nedovoljno vremena za međuvremeni β -raspad i lančana reakcija ide preko nestabilnih jezgri. Nakon završetka eksplozije nestabilne se jezgre raspadaju u stabilne i maksimumi krivulje rasprostranjenosti malo se pomiču od vrijednosti maksimuma za s-proces. Ti su maksimumi označeni slovom r u krivulji atomskih rasprostranjenosti pri atomskim težinama 80, 130 i 194 (sl. 4). r-procesom mogu nastati izotopi elemenata atomskih težina od 70 do urana, a i neki s atomskim težinama od 35-50. Izračunata rasprostranjenost elemenata atomskih težina između 70 i 210 dobro se slaže s opaženom rasprostranjenosti.

Neki izotopi ne mogu nastati ni sporim ni brzim uхватom neutrona, već uхватom protona. To je tzv. p-proces, kojim se tumači nastajanje izotopa bogatih protonima (npr. ¹¹²Sn, ¹¹⁴Sn, ¹¹⁵Sn). Taj proces nema zadovoljavajuće teorijsko objašnjenje. Elementi proizvedeni tim procesom najmanje su 100 puta manje rasprostranjeni nego njima susjedni elementi (sl. 4).

Opisanim procesima mogli su nastati teški elementi, dok su lakši elementi mogli nastati nuklearnim reakcijama fuzije uz odgovarajuće oslobađanje energije. Taj je proces mogao ići sve do željeza, koje od svih elemenata ima najveću energiju vezanja po nukleonu. Lake jezgre mogu međusobno reagirati pri nižoj temperaturi nego teže jezgre zbog manjeg elektrostatičkog odbijanja pozitivno nabijenih jezgara. Najveća količina energije oslobađala se u procesu nastajanja helija iz vodika, u tzv. procesu izgaranja vodika.

Ako se prvobitnom materijalu, koji je bio sastavljen od lakih elemenata, čemu u prilog govori njihovo današnje obilje, postepeno povišavala temperatura, uslijedio je niz nuklearnih reakcija fuzije. Pri temperaturama od 10^7 K, 10^8 K, $5 \cdot 10^8$ K i 10^9 K dolazi tada do tzv. izgaranja vodika, helija, ugljika i kisika. Kad temperatura prijeđe vrijednost $2 \cdot 10^9$ K, dolazi do lančane reakcije izgaranja silicija i do nastajanja elemenata grupe željeza. Taj slijed reakcija fuzije može se u zvijezdama zbivati polako i postepeno, a može doći i do eksplozivnih reakcija ako temperatura naglo poraste i dostigne vrijednost potrebnu za određenu reakciju.

Izgaranje vodika. Taj proces predstavlja pretvorbu vodika u helij sukcesivnim uhvatom protona. On uključuje dva reakcijska lanca, lanac proton-proton, u kojem se vodik direktno pretvara u helij, i katalitički ciklus ugljik-dušik, u kojem kao katalizatori služe jezgre ugljika i dušika. Procesi izgaranja vodika zbivaju se na temperaturama počevši od 10^7 K. Pri tim temperaturama i tipičnim gustoćama zvijezda taj proces traje između 10^6 i 10^{10} godina, što znači da je to vrlo spor proces.

Izgaranje helija. Pošto je u procesu izgaranja vodika sav vodik pretvoren u helij, neće doći do daljih reakcija dok se temperatura ne povisi do vrijednosti od 10^8 – $2 \cdot 10^8$ K. Tom prilikom se jezgra zvijezde zgušnjuje. Pri toj se povećanoj temperaturi i gustoći dvije α -čestice spajaju u nestabilni ^8Be , a taj uhvatom treće α -čestice daje stabilni ^{12}C . Nakon toga reakcijom ^{12}C s daljom α -česticom postoji mogućnost nastajanja kisika ^{16}O , a njegovom reakcijom s dodatnom α -česticom do stvaranja ^{20}Ne . Ta posljednja reakcija nastajanja neona je vrlo spora, pa izgleda da se sav helij prije potroši za stvaranje ugljika i kisika.

Izgaranje ugljika i kisika. Budući da su naboji jezgara ugljika i kisika već visoki (6 i 8), treba da se temperatura znatnije povisi da bi došlo do daljih reakcija. Pri temperaturi od $5 \cdot 10^8$ – 10^9 K može doći do različitih reakcija, koje konačno završavaju s težim jezgrama sve do željeza i nikla. Međusobnim reakcijama jezgara ^{12}C mogu npr. nastati ^{24}Mg , ^{23}Na i ^{20}Ne , dok međusobnim reakcijama jezgara ^{16}O mogu nastati ^{32}S , ^{31}P , ^{31}S ili ^{28}Si .

Kad je u procesu izgaranja helija iscrpljena sva količina helija, pri tim temperaturama može doći do reakcije između

jezgara ^{20}Ne , nastalih izgaranjem helija, pri čemu se oslobađaju α -čestice. Ako dođe do uhvata tih čestica, mogu nastati jezgre kojima su atomske težine višekratnik od četiri, npr. ^{40}Ca ili ^{48}Ti . Taj se proces katkada zove i α -proces. Tim procesom nastaju jezgre koje se nalaze iznad njihovih susjeda u krivulji rasprostranjenosti.

Izgaranje silicija. Izotop ^{28}Si nastaje kao jedan od glavnih produkata izgaranja ugljika i kisika. S obzirom na vrlo veliki naboj jezgara elemenata u području silicija malo je vjerojatno da će, npr., doći do reakcije dviju jezgara ^{28}Si i do stvaranja ^{56}Ni . Budući da se taj proces zbiva na temperaturi od oko $2 \cdot 10^9$ K i višoj, γ -zrake prisutne u tim reakcijama posjeduju već toliku energiju da mogu odstraniti α -čestice i protoni iz jezgara elemenata poput magnezija, silicija ili sumpora. Tako nastale α -čestice i protoni sjedinjuju se tada sa drugim jezgrama proizvodeći teže jezgre. Budući da reakcijom ^{28}Si s γ -zrakama mogu nastati α -čestice i da reakcijom ^{28}Si s α -česticama može nastati ^{56}Ni , taj je proces nazvan izgaranje silicija, iako su u proces uključene i druge jezgre osim silicija.

Ako se temperatura povisi do $3 \cdot 10^9$ K ili čak do $4 \cdot 10^9$ K, dolazi do vrlo obilnih nuklearnih reakcija, u kojima prevladava termodinamička ravnoteža. Nastaju vrlo stabilni izotopi elemenata grupe željeza. Tim elementima pripada izraziti maksimum u krivulji rasprostranjenosti i njegov je položaj za faktor 10^4 iznad općeg toka te krivulje. Te se reakcije u literaturi katkada nazivaju i *e-procesom*.

Problem nastajanja litija, berilija i bora. Ta tri elementa, a i deuterij, nisu proizvedena već spomenutim procesima. Procesi izgaranja vodika i helija mogu proizvesti samo vrlo male količine tih elemenata, a ako oni i nastanu, vrlo lako će izgorjeti u nuklearnim reakcijama u unutrašnjosti zvijezda i pri temperaturama nižim od onih potrebnih za izgaranje vodika. Ti elementi nisu veoma rasprostranjeni, iako mnogo više u kozmičkom zračenju nego na Zemlji ili Suncu. Njihova se prisutnost u kozmičkom zračenju pripisuje raspadu težih jezgara zbog sudara sa međuzvezdanim protonima. Rasprostranjenost tih elemenata manja je za faktor 10^7 od općeg toka krivulja rasprostranjenosti (sl. 4). Deuterij je na Zemlji vjerojatno proizveden za vrijeme nastajanja Sunčevog sustava. On je pod određenim uvjetima nastao u ekspaniranim ljuskama supernova. Katkad se proces stvaranja tih elemenata zove *x-procesom*.

PERIODSKI SUSTAV ELEMENATA

Elementi se mogu svrstati u prirodni niz određen rednim brojem Z. Kako raste redni broj elementa, tako u većini slučajeva raste i njegova atomska težina (sl. 5). Elektronske konfiguracije atoma elemenata određuju njihova kemijska svoj-

IA	IIA	IIIA										IVA	VA	VIA	VIIA	VIII	IB	II B	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	0									
1 10080 H																									4,0026 He								
2 6,941 Li	9,01218 Be																								10,81 B	12,011 C	14,0067 N	15,9994 O	18,9984 F	20,183 Ne			
3 22,9898 Na	24,305 Mg																									26,9815 Al	28,086 Si	30,9738 P	32,064 S	35,453 Cl	39,948 Ar		
4 39,102 K	40,08 Ca	44,9559 Sc											47,90 Ti	50,944 V	51,996 Cr	54,9380 Mn	55,847 Fe	58,932 Co	58,71 Ni	63,54 Cu	65,37 Zn	69,72 Ga	72,59 Ge	74,9216 As	78,96 Se	79,904 Br	83,80 Kr						
5 85,4678 Rb	87,62 Sr	88,9059 Y											91,22 Zr	92,9064 Nb	95,94 Mo	98,9062 Tc	101,07 Ru	102,9055 Rh	106,4 Pd	107,868 Ag	112,40 Cd	114,82 In	118,69 Sn	121,75 Sb	127,60 Te	126,9045 I	131,30 Xe						
6 132,9055 Cs	137,34 Ba	138,9055 La	140,12 Ce	140,9077 Pr	144,24 Nd	150,4 Pm	151,96 Sm	157,25 Eu	162,50 Gd	167,26 Tb	168,9303 Dy	173,04 Ho	174,97 Er	175,07 Tm	176,49 Yb	176,49 Lu	178,49 Hf	180,9479 Ta	183,85 W	186,2 Re	190,2 Os	192,22 Ir	195,09 Pt	196,9665 Au	200,59 Hg	204,37 Tl	207,19 Pb	208,9806 Bi	208,9806 Po	210,0843 At	210,0843 Rn		
7 223,0187 Fr	226,0254 Ra	227,0277 Ac	232,0377 Th	238,0289 Pa	238,0289 U	238,0289 Np	238,0289 Pu	238,0289 Am	238,0289 Cm	238,0289 Bk	238,0289 Cf	238,0289 Es	238,0289 Fm	238,0289 Md	238,0289 No	238,0289 Lr																	
s^1	s^2	d^1	f^1	f^2	f^3	f^4	f^5	f^6	f^7	f^8	f^9	f^{10}	f^{11}	f^{12}	f^{13}	f^{14}	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}	p^1	p^2	p^3	p^4	p^5	p^6		

Sl. 5. Periodski sustav elemenata D. I. Mendeljejeva (savremeni oblik)

stva, pa oni s istim brojem elektrona u posljednjoj ljusci imaju slična kemijska svojstva. Uočavanje periodičkog ponavljanja kemijskih svojstava elemenata s porastom njihove atomske težine omogućilo je D. I. Mendeljevu 1869. formuliranje poznatog periodskog zakona: *Fizička i kemijska svojstva elemenata, koja se očituju u svojstvima jednostavnih i složenih tvari što ih elementi stvaraju, nalaze se u periodičkoj ovisnosti o njihovim atomskim težinama*. Čitav dalji razvoj fizike i kemije potvrdio je ispravnost Mendeljevljevih shvaćanja. Napredak znanja o građi atoma unio je početkom XX stoljeća važnu ispravku u formulaciju periodskog zakona. Danas se periodski zakon definira ovako: *Svojstva elemenata periodički se mijenjaju u ovisnosti o naboju jezgre, tj. u ovisnosti o rednom broju elementa*. U literaturi se susreće više ravnopravnih načina prikazivanja periodskog sustava elemenata (najčešće kao na sl. 5). Sve te varijante izražavaju istu zakonitost i ne unose ništa novo, već samo bolje ili lošije opisuju svojstva pojedinih grupa elemenata.

U toku XVIII stoljeća i prvih desetljeća XIX stoljeća mnogi su istraživači uspjeli prikupiti brojne podatke o svojstvima tada poznatih kemijskih elemenata i njihovih spojeva. To je znanje činilo bitnu osnovu za sistematiziranje elemenata. Do otkrića periodskog sustava elemenata nije bilo moguće doći prije nego što se došlo do spoznaje o temeljnim kemijskim zakonitostima: zakon o očuvanju materije (A. L. Lavoisier, 1789), zakon stalnih omjera (J. L. Proust, 1806), zakon umnoženih omjera (J. Dalton, 1808), zakon stalnih volumnih omjera (L. J. Gay-Lussac, 1808) i Avogadrova hipoteza (1811).

U pokušajima sistematizacije elemenata prijelomna je 1817. godina kad Johann Wolfgang Döbereiner (1780—1849), profesor kemije u Jeni, nalazi da je ekvivalentna težina stroncij-oksida srednja vrijednost ekvivalentnih težina kalcij-oksida i barij-oksida

$$\text{SrO} = \frac{\text{CaO} + \text{BaO}}{2} = \frac{27,5 + 72,5}{2} = 50.$$

Döbereiner utvrđuje sličnu zakonitost i za druge grupe elemenata, tzv. trijade:

Li	Ca	S	Cl
Na	Sr	Se	Br
K	Ba	Te	I

za koje se uvijek ekvivalentna težina srednjeg elementa u trijadi može izraziti kao srednja vrijednost ekvivalentnih težina preostala dva elementa koji čine trijadu. Döbereiner je prvi upotrijebio atomsku težinu kao parametar u pokušaju sistematizacije elemenata. Oslanjajući se na kriterije analogije kemijskih svojstava elemenata i na točnije poznavanje atomskih težina, i drugi su istraživači pokušali učiniti racionalnu klasifikaciju elemenata. Leopold Gmelin (1788—1853), profesor kemije i medicine u Heidelbergu, objavio je 1843. proširenu tablicu Döbereinerovih trijada. Max von Pettenkofer (1818—1901), profesor medicinske kemije u Münchenu, nekim trijadama dodao je nove elemente na bazi sličnosti kemijskih svojstava. Peter Kremers pokušao je 1852. i 1856. naći numeričke relacije među elementima različitih kemijskih svojstava. John Hall Gladstone (1827—1902), profesor u Londonu, uočio je veliku grupu elemenata sličnih kemijskih svojstava i podjednakih atomskih težina (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) i dvije manje grupe elemenata (Pd, Rh, Ru) i (Pt, Ir, Os), te opazio da se ti elementi zajedno pojavljuju i u prirodi. Josiah Parsons Cooke (1827—1894), profesor kemije i mineralogije na Harvardskom sveučilištu, iz didaktičkih razloga 1854. raspodijelio je elemente analognih kemijskih svojstava u 6 grupa. Unutar svake grupe elementi su poredani prema porastu atomske težine. Ernst Lenssen, asistent C. R. Freseniusa, profesora u Wiesbadenu, upozorio je 1857. na mogućnost prirodne povezanosti ne samo elemenata jedne trijade nego i elemenata triju susjednih trijada, tzv. eneada. Jean Baptiste Dumas (1800—1884), veliki francuski kemičar, ne znajući za radove Pettenkofera, uočio je 1851. neke trijade elemenata, npr. S, Se, Te i Cl, Br, I. Pošto je upoznao ra-

dove Cookea, nastavio je 1857. njegove komparativne studije svojstava elemenata. William Odling (1829—1921) prvi je uvidio odnose i analogije među elementima četiriju različitih grupa (C, N, O, F). On je 1857. objavio tablicu 13 grupa elemenata analognih kemijskih svojstava.

U svim tim pokušajima sistematiziranja elemenata bilo je bitno točno poznavanje atomskih težina. Tek je 1860. kongres kemičara u Karlsruheu jednom zauvijek riješio pitanje atomsko-molekulske građe tvari i ispravnog određivanja i interpretacije atomskih težina. Time su ostvareni novi preduvjeti koji će dovesti do konačnog otkrića periodskog sustava elemenata. Alexandre Emile Béguyer de Chancourtois, profesor geologije u Parizu, 1862. podnio je Pariškoj akademiji znanosti svoj sustav klasifikacije elemenata. U trodimenzionalnom prikazu tog sustava, elementi su poredani u spirali prema rastućim atomskim težinama. Na istoj strani cilindra, što ga opisuju spirala, u vertikalnim kolonama nalaze se elementi analognih kemijskih svojstava. U sustavu što ga je dao Chancourtois mogli su se smjestiti i drugi elementi, kako oni neotkriveni tako i fiktivni. Sustav u tom pogledu nije postavljao nikakva ograničenja. Gotovo istodobno John Alexander Reina Newlands, svrstavajući elemente po porastu atomskih težina, primijetio je 1865. da je moguće sastaviti grupe od po 8 elemenata unutar kojih se kemijska svojstva periodički ponavljaju. To je poznati zakon oktava. Do sličnog rezultata došao je Julius Lothar Meyer (1830—1895), u to vrijeme profesor kemije u Wrocławu, a kasnije u Tübingenu. U prvom izdanju svoje knjige: *Die modernen Theorien der Chemie*, izašle 1864. u Wrocławu, pisanoj na osnovi rezultata kongresa u Karlsruheu, on daje tablicu u kojoj je 27 elemenata razvrstano prema porastu atomskih težina, tako da se elementi sličnih kemijskih svojstava nalaze u vertikalnim stupcima. Meyerova tablica je sadržavala samo polovicu tada poznatih elemenata. Od 1866—1869. nekoliko varijanti klasificiranja elemenata objavio je i Gustavus Detlef Hinrichs (1836—1923), profesor na Sveučilištu Iowa (SAD). Pripremajući drugo izdanje svoje knjige, izašle tek 1872. J. L. Meyer je 1868. dovršio novu tablicu u koju je svrstao sve tada poznate elemente. Potpunu tablicu elemenata Meyer je publicirao tek 1870. godine. Tablica je sadržavala elemente poredane po atomskim težinama i jasno je pokazivala da je periodičnost svojstava elemenata funkcija njihovih atomskih težina. Pripremajući svoj članak o periodskom sustavu elemenata, Meyer je pročitao njemački sažetak, tiskan u *Zeitschrift für Chemie*, o Mendeljevljevoj prvoj publikaciji tiskanoj na ruskom jeziku. Mendeljevljeva i Meyerova tablica su vrlo slične, što i Meyer u svom članku primjećuje: »Die nachstehende Tabelle ist im Wesentlichen identisch mit der von Mendeleeff gegebenen«. Da je Meyer radio neovisno i da nije jednostavno kopirao Mendeljevljev sustav, vidi se iz nekih boljih rješenja u Meyerovu sustavu.

Dmitrij Ivanovič Mendeljejev (1834—1907), profesor Sveučilišta u Petrogradu, današnjem Lenjingradu, bavio se od samog početka svoje znanstvene djelatnosti pokušajima sistematizacije elemenata. On je o historiji otkrića periodskog zakona napisao: »... koristio sam se ranijim radovima Dumasa, Gladstonea, Pettenkofera, Kremersa i Lenssena smatrao se obaveznim prvenstveno dvojici, Lenssensu i Dumasu. Njihova su istraživanja pobudila moje traganje za pravom zakonitosti«. Rođendanom periodskog sustava elemenata može se smatrati 17. veljače 1869, kad je Mendeljejev razaslao rukopis o svojim opažanjima nizu poznatih kemičara. Već 6. ožujka na zasjedanju Ruskog kemijskog društva znanstveni sekretar društva N. A. Menšutkin izvješćuje o Mendeljevljevoj klasifikaciji elemenata. U prvoj varijanti periodskog sustava, objavljenoj 1869. godine, 63 elementa, koja čine niz prema porastu atomskih težina, razvrstana su u tablicu s redovima i stupcima (sl. 6). Tablica jasno pokazuje periodičnost svojstava. Mendeljejev nije smatrao tu tablicu konačnom, pa je naziva »Pokušaj...«, a tablica sadrži i neke pogreške s obzirom na kasnije točno utvrđeni redoslijed elemenata. Živa se nalazi u grupi bakra, uran i zlato u grupi aluminija, talij u grupi alkalijskih metala, olovo u grupi zemnoalkalijskih metala, man-

gan u istoj grupi s rodijem i platinom, a kobalt i nikal zauzimaju isto mjesto. Mendeljejev je sumnjao u atomske težine torija, telura i zlata, a također je smatrao spornim položaj erbija, itrija i indija u tablici. Ostavio je prazna mjesta za još neotkrivene elemente skandij, germanij, galij i hafnij.

VERSUCHE EINES SYSTEMS DER ELEMENTE NACH IHREN ATOMGEWICHTEN
UND CHEMISCHEN FUNCTIONEN.
Von D. Mendeleeff
PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT ZU ST. PETERSBURG

		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	Pl = 106,6	Os = 199
		Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
		Zn = 65,2	Cd = 112	
		? = 68	U = 116	Au = 197?
		? = 70	Sn = 118	
		As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
		Se = 79,4	Te = 128?	
		Br = 80	I = 127	
		Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87,6	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92	
		?Er = 56	La = 94	
		?Yt = 60	Di = 95	
		?In = 75,6	Th = 118?	

(Journal für praktische Chemie, 1869, B. 106, Heft 4, S. 251)

Sl. 6. D. I. Mendeljejev, periodski sustav elemenata publiciran 1869. god.

Uveo je u tablicu elemenata pojmove *red* i *grupa*. Uočio je da je podgrupa elemenata Be, Mg, Ca, Sr, Ba, po svojstvima analogna podgrupi Zn, Cd, Hg i da prema tome te dvije podgrupe treba staviti u jednu grupu, okarakteriziranu maksimalnom valencijom 2. Produžavajući rad na razrješivanju spornih pitanja, Mendeljejev je našao da se specifični i atomni volumeni elemenata i spojeva elemenata iste grupe mijenjaju srazmjerno promjenama atomskih težina. To mu je omogućilo da popravi atomske težine 11 elemenata i da za 20 elemenata nađe pravo mjesto u tablici još 1870. godine.

Mendeljejevu nesumnjivo pripada prioritet u otkriću periodskog zakona. I drugi su istraživači u to vrijeme sastavljali manje ili više potpune tablice elemenata, ali je samo Mendeljejev uočio prirodnu zakonitost kojoj podliježu kemijski elementi. Zaključio je da su sva svojstva nekog elementa u vezi sa svojstvima susjednih elemenata u tablici. Uveo je pojam tzv. atomanalogije, pa je na osnovi svojstava elemenata koji okružuju pojedino mjesto u tablici, po vertikali, horizontali i po dijagonalama, predvidio svojstva središnjeg elementa. Kako je tablica sadržavala mnoga prazna mjesta, jer su u to vrijeme bila poznata samo 63 elementa, Mendeljejev je u jednom svom članku iz 1871. g. predvidio postojanje i svojstva još 11 nepoznatih elemenata. On ih je nazvao: ekacezij, ekabarij, ekabor, ekaaluminij, ekaalantan, ekasilicij, ekatantal, ekatelur, ekamangan, dvimangan i ekajod (*eka*, prema sanskrtskom označava još jedan, a *dvi* drugi). Nadalje je primijenio zakon periodičnosti na sistematiku svojstava elemenata, na određivanje atomskih težina slabo istraženih elemenata, korekciju pogrešno određenih atomskih težina elemenata i objašnjavanje prave prirode nekih kemijskih spojeva. Upozorio je na prazna mjesta u tablici i predvidio čitav niz elemenata iza cerija, a iza urana označio također pet praznih mjesta. Mendeljejevljeva predviđanja uskoro su se počela ispunjavati. Nepoznati element ekaaluminij otkrio je 1875. Lecoq de Boisbaudran i nazvao ga galijem. L. F. Nilson otkrio je 1879. među rijetkim zemljama skandij, koji, kako se pokazalo, odgovara Mendeljejevljevu ekaboru. Clemens Winkler otkrio je 1886. novi element germanij, što ga je Mendeljejev predvidio kao ekasilicij. Svojstva novootkrivenih elemenata i njihovih spojeva izvanredno su se slagala s predviđenim svoj-

stvima, i to je bila definitivna pobjeda periodskog sustava elemenata.

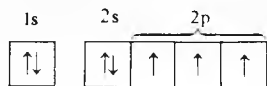
Lord J. W. S. Rayleigh i Sir William Ramsay utvrdili su 1894. postojanje nepoznatog inertnog plina koji su nazvali argon (grč. *ἀργός* argos *lijen*). Dalja Ramsayeva istraživanja pokazala su da je argon element, pa on na osnovi periodskog sustava elemenata iznosi ideju o postojanju čitave grupe elemenata sličnih argonu. Do 1898. Ramsay i M. W. Travers izolirali su još četiri plina: helij, neon, kripton i ksenon. Ramsay je predložio uvođenje nulte grupe u tablicu periodskog sustava elemenata, koja bi uključivala tzv. plemenite plinove kao elemente nulte valentnosti. Kako su otkriveni novi elementi, Mendeljejevljeva tablica je nadopunjavana, a periodski zakon se iznova potvrđivao. Međutim, nije bilo odgovora na glavno pitanje: kako objasniti pojavu periodičkog ponavljanja svojstava elemenata i odstupanja od pravila povećavanja rednog broja i atomske težine za parove Ar-K, Co-Ni, Te-I i Nd-Pr, za koje je atomska težina prvoga veća od atomske težine drugog elementa. Otkriće pojave radioaktivnosti i eksperimenti E. Rutherforda (1871–1937) o raspršenju α -čestica pri prolazu kroz tanke metalne listiće, pokazali su 1911. da većina α -čestica prolazi kroz listić bez otklona. U pojedinim slučajevima opažalo se jako skretanje α -čestica. To se moglo objasniti samo jakim elektrostatskim odbijanjem pozitivno nabijenih α -čestica od istoimeno nabijenog dijela atoma kojemu nabor mora biti koncentriran u znatno manjem dijelu volumena cijelog atoma. Taj dio atoma nazvan je jezgrom. J. Chadwick, učenik Rutherforda, na osnovi vrlo točnih mjerenja otklona α -čestica izračunao je veličinu pozitivnog naboja jezgre. On je našao da za jezgre bakra nabor iznosi 29, srebra 47 i platine 78 naboja elektrona (pozitivnog predznaka). Ti su brojevi točno jednaki njihovom rednom broju u periodskom sustavu. Henry G. J. Moseley je 1913. istražujući spektre rendgenskih zraka, našao da su valne duljine karakterističnog rendgenskog zračenja pojedinih elemenata obrnuto proporcionalne kvadratima rednih brojeva tih elemenata. Stroga zakonitost postoji samo između karakterističnog rendgenskog spektra i rednog broja elemenata, a ne između spektra i atomske težine. Svi izotopi nekog kemijskog elementa imaju isti karakteristični rendgenski spektar. Poredaju li se elementi istim redoslijedom kako se smanjuje valna duljina njihovog karakterističnog rendgenskog zračenja, dobivaju se pravi redni brojevi elemenata. Ispitivanje rendgenskih spektara potvrdilo je ispravan razmještaj parova Ar-K, Co-Ni, Te-I i Nd-Pr u periodskom sustavu elemenata. Tim je pokusima dokazana ispravnost redoslijeda elemenata u periodskom sustavu, ali još uvijek nisu bili objašnjeni razlozi sličnosti kemijskih svojstava elemenata unutar iste grupe. Na to pitanje odgovor je dalo proučavanje građe elektronskog omotača atoma.

Elektronska konfiguracija. Pokusi Rutherforda su pokazali da se oko pozitivno nabijene jezgre svakog atoma kreću elektroni čineći oblak negativnog naboja. Takva je predodžba u suprotnosti s osnovnim principima klasične fizike. Objašnjenje je 1913. dao danski fizičar Niels Bohr, primijenivši na atom Planckovu hipotezu. Bohr je svojom teorijom uspio objasniti stabilnost atoma i prirodu atomskih spektara (v. *Atom*, TE1, str. 458). Elektroni u elektronskom omotaču atoma, kao što su pokazala izračunavanja, nemaju jednaku energiju. S obzirom na sadržaj energije elektroni, koji se nalaze u stabilnom stanju, mogu se u atomima razmjestiti u glavne energetske nivoe (ljuske, ovojnice). Ljuske ili glavni energijski nivoi obilježavaju se redom slovima K, L, M, N, O, P i Q ili brojevima 1, 2, 3, ... n. Najniži energijski nivo u atomu obilježava se slovom K ili glavnim kvantnim brojem $n = 1$. Slijedeći, viši energijski nivo L, ima glavni kvantni broj $n = 2$, itd. Izučavanje spektara atoma s više elektrona i razvoj valne mehanike pokazali su da je za opisivanje stanja elektrona u atomu unutar glavnog nivoa, određena, glavnim kvantnim brojem n , potrebno uvesti još i podnivo, koji se definiraju sporednim kvantnim brojem l . Zato se kaže da se glavne energetske razine ili ljuske cijepaju na podljuske. Broj podljuski u ljusci jednak je glavnom kvantnom broju, pa sporedni kvantni brojevi mogu poprimiti vrijednosti 0, 1, 2, ... ($n-1$).

Podljuske se još obilježavaju slovima s, p, d, f, g, h. Kad je sporedni kvantni broj 0, tada je to s-podljuska. Ako je sporedni kvantni broj $l = 1$, radi se o p-podljusci. Elektroni koji zauzimaju d-podljusku imaju sporedni kvantni broj $l = 2$. Prema tome, druga se ljuska sastoji iz dvije podljuske, koje se obilježavaju kao 2s i 2p. Treća se ljuska sastoji iz tri podljuske, 3s, 3p i 3d, četvrta ljuska iz četiri podljuske itd. Unutar svake podljuske razlikuju se još orbitale, koje su definirane magnetskim kvantnim brojem m_l . On može poprimiti vrijednosti $-l \dots 0 \dots +l$. Prema tome, s-podljuska se sastoji iz jedne orbitale, p-podljuska iz tri orbitale, d-podljuska iz pet orbitala, a f-podljuska iz sedam orbitala. Stanja elektrona unutar orbitale razlikuju se još po spinu, koji se definira spinskim kvantnim brojem m_s . Spinski kvantni broj može poprimiti samo dvije vrijednosti, i to $+\frac{1}{2}$ i $-\frac{1}{2}$. Jedna orbitala,

dakle, može primiti najviše dva elektrona, i to samo ako su suprotnog spina. Elektroni paralelnih spina uvijek zauzimaju različite orbitale. Stanja koja elektroni u atomu mogu poprimiti određena su navedenim kvantnim brojevima, a pokoravaju se principu isključenja što ga je 1925. formulirao W. Pauli. Taj princip glasi: Isključeno je da u atomu budu dva elektrona s istim skupom kvantnih brojeva (n, l, m_l, m_s).

Moguće kombinacije kvantnih brojeva određuju broj elektrona što ih može primiti pojedina ljuska, podljuska i orbitala (tabl. 8). Prva ljuska može primiti 2 elektrona, druga 8, treća 18, četvrta 32, ili općenito $2n^2$ elektrona. Razmještaj elektrona u atomu naziva se elektronskom konfiguracijom. Elektronske konfiguracije pojedinih atoma obilježavaju se brojem koji označuje glavni kvantni broj, slovom koje označuje podljusku i brojem elektrona u podljusci koji se piše na mjestu eksponenta. Elektronska konfiguracija dušika piše se, npr., ovako: $1s^2 2s^2 2p^3$ (čitaj: jedan es dva, dva es dva, dva pe tri). Iz te konfiguracije vidi se da prva ljuska sadrži samo jednu, i to 1s-podljusku, u kojoj su dva elektrona. Druga ljuska sadrži 2s-podljusku s dva elektrona i 2p-podljusku s tri elektrona. Elektronska konfiguracija dušika može se prikazati i na slijedeći način:



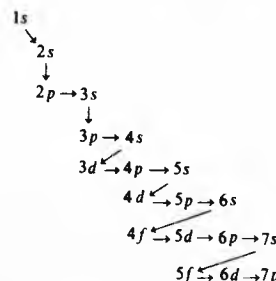
Kvadratići označuju orbitale, a strelice u kvadratićima označuju elektrone. Smjerom strelice pokazuje se na spin elektrona. Elektronske konfiguracije elemenata (v. *Atom*, TE1, str. 468) pokoravaju se Hundovim pravilima: 1) elektroni izbjegavaju potpuno popunjavanje jedne orbitale. Energijski je povoljnije da se elektroni razmjestu u različite orbitale iste energije; 2) elektroni koji postupno zaposedaju raspoložive orbitale imaju paralelne spinove.

Tablica 8

MOGUĆE KOMBINACIJE KVANTNIH BROJEVA ZA PRVE 4 LJUSKE

Ljuska	Glavni kvantni broj n	Sporedni kvantni broj l	Magnetski kvantni broj m_l	Podljuska	Broj kombinacija kvantnih brojeva (uključujući spinski kvantni broj)
K	1	0	0	1s	2
L	2	0	0	2s	2 } 8 6 }
		1	-1 0 +1	2p	
M	3	0	0	3s	2 } 18 6 } 10 }
		1	-1 0 +1	3p	
		2	-2 -1 0 +1 +2	3d	
N	4	0	0	4s	2 } 32 6 } 10 } 14 }
		1	-1 0 +1	4p	
		2	-2 -1 0 +1 +2	4d	
		3	-3 -2 -1 0 +1 +2 +3	4f	

U atomu dušika 2p-podljuska nije popunjena jer može primiti maksimalno 6 elektrona, a to se ostvaruje tek u elementu s rednim brojem 10, neonu. Redosljed kojim se popunjavaju ljuske i podljuske u atomu određen je relativnim odnosom energija pojedinih energijskih nivoa, odnosno podljusaka u atomu. Najprije će se popunjavati niži energijski nivoi, a tek kad se oni popune slijedi popunjavanje viših energijskih nivoa. Redosljed kojim se popunjavaju energijski nivoi u atomima (sl. 7) objašnjava dužinu pojedinih perioda u periodskom sustavu elemenata. Prva perioda sadrži samo 2 elementa, vodik i helij.



Sl. 7. Redosljed popunjavanja atomskih orbitala

S helijem je prva ljuska popunjena i ona ne može primiti više elektrona. Druga ljuska može primiti 2 elektrona u 2s-podljusku i 6 elektrona u 2p-podljusku, pa druga perioda sadrži 8 elemenata. U trećoj se ljusci elektronima najprije popunjavaju 3s i 3p-podljuske. Energijski nivo 3d-podljuske je viši od nivoa 4s-podljuske, pa će zato kalij, element s rednim brojem 19, započeti s popunjavanjem 4s-podljuske. Prema tome, treća perioda sadrži samo 8 elemenata. Nakon što je 4s-podljuska popunjena, slijedi popunjavanje 3d-podljuske, a zatim 4p-podljuske. Zato četvrta perioda sadrži 18 elemenata. Ako se prati popunjavanje energijskih nivoa, može se lako zaključiti da će peta perioda sadržavati također 18 elemenata u kojima se popunjavaju podljuske 5s, 4d i 5p. Nakon što se popuni 6s-podljuska (elementi Cs i Ba), slijedi popunjavanje elektronima 4f i 5d-podljusaka, a tek zatim 6p-podljuske. Zato šesta perioda sadrži 32 elementa. Francij i radij s rednim brojem 87 i 88 popunjavaju 7s-podljuske, nakon čega slijedi popunjavanje 5f-podljuske, a 103. element započinje s popunjavanjem 6d-podljuske. Prema tome, sedma perioda bi sadržavala 32 elementa kad bi svi bili poznati. Treba naglasiti da je relativni položaj pojedinih energijskih nivoa u atomu ovisan o popunjenosti ostalih nivoa, pa dana shema vrijedi za valentne elektrone u osnovnom stanju elemenata uz pojedinačna odstupanja (v. tablicu 3 u članku *Atom*, TE 1, str. 468).

Promatrajući redosljed kojim se popunjavaju energijski nivoi u atomima, danas se može s lakoćom načiniti tablica periodskog sustava elemenata. Potrebno je poredati elemente po rednom broju u redove (periode), pridržavajući se principa da se novi red otvara uvijek kad započinje popunjavanje elektronima nove ljuske. Nadalje, u vertikalne stupce ili grupe stavljaju se elementi s jednakom građom posljednje ljuske. Tako se dobiva tablica periodskog sustava elemenata (sl. 5). Broj periode, u kojoj se pojedini element nalazi, označuje broj ljuski koje zaposedaju elektroni u nekom elementu. Broj grupe označuje maksimalnu moguću valentnost elemenata, što je u neposrednoj vezi s elektronskom konfiguracijom tog elementa. Grupa plemenitih plinova označena je kao nulta zbog njihove nulte valentnosti. Elemente od rednog broja 58-71, tzv. lantanide, te elemente od rednog broja 90-103, tj. aktinide, često se iz čisto grafičkih razloga izdvaja u poseban redak na dno tablice.

Periodičnost svojstava. Najkarakterističnija kemijska svojstva neutralnih atoma jesu oksidacijsko-redukcijska svojstva. Elementi kojih atomi u kemijskim reakcijama daju elektrone (donori elektrona) jesu reducensi. Atomi takvih elemenata u posljednjoj ljusci sadrže 1, 2 ili 3 elektrona. Tipični reducensi su s-elementi (osim vodika i helija), d-, f- i četiri p-elemen-

ta iz IIIA grupe, aluminij, galij, indij i talij. Kad atom takvog elementa izgubi elektron, prelazi u pozitivni ion:



Da bi se otrgnuo elektron od atoma, potrebno je utrošiti energiju, koja se naziva energijom ionizacije. Treba razlikovati prvu (I_1), drugu (I_2)... n -tu energiju ionizacije, koja odgovara energiji potrebnoj za otrgnuće prvog, drugog... n -tog elektrona od atoma. Mala energija ionizacije pokazuje, npr., da je lako otrgnuti elektron od atoma, pa je energija ionizacije jedan od najmerodavnijih kvantitativnih pokazatelja redukcijskih svojstava neutralnih atoma. Usporede li se energije ionizacije litija, berilija i bora (tabl. 9), očito je da se od atoma litija relativno lako može otrgnuti jedan vanjski elektron, od atoma berilija dva, a od atoma bora tri vanjska elektrona. Za otrgnuće ostalih elektrona potrebne su, međutim, mnogo veće energije.

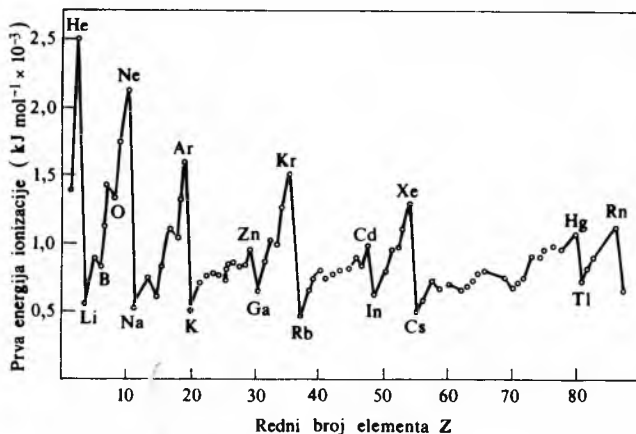
Tablica 9
ENERGIJE IONIZACIJE LITIJA, BERILIJA I BORA,

Z	Element	Elektronska konfiguracija	Energije ionizacije, kJ mol^{-1}				
			I_1	I_2	I_3	I_4	I_5
3	Litij	$1s^2 2s^1$	520	7296	11812	—	—
4	Berilij	$1s^2 2s^2$	899	1757	14845	21001	—
5	Bor	$1s^2 2s^2 2p^1$	801	2427	3659	25019	32818

Promatra li se ovisnost prve energije ionizacije o rednom broju elementa (sl. 8), opaža se da se energije ionizacije periodički mijenjaju. Maksimalne i minimalne vrijednosti na krivulji pojavljuju se u sekvenciji 8, 8, 18, 18 i 32 elementa, što upravo odgovara duljini pojedinih perioda. Maksimalne vrijednosti energije ionizacije imaju plemeniti plinovi, najslabiji reducenski. Točke minimuma na krivulji odgovaraju alkalijskim metalima, najjačim reducensima. Počevši od alkalijskih metala, redukcijska svojstva elemenata u pojedinim periodama slabe, što proizlazi iz porasta energije ionizacije. Krivulja unutar svake periode nije ravna nego izlomljena, što pokazuje na složenu zavisnost energije ionizacije i rednog broja. U drugoj periodi, npr., energija ionizacije mijenja se na sljedeći način:

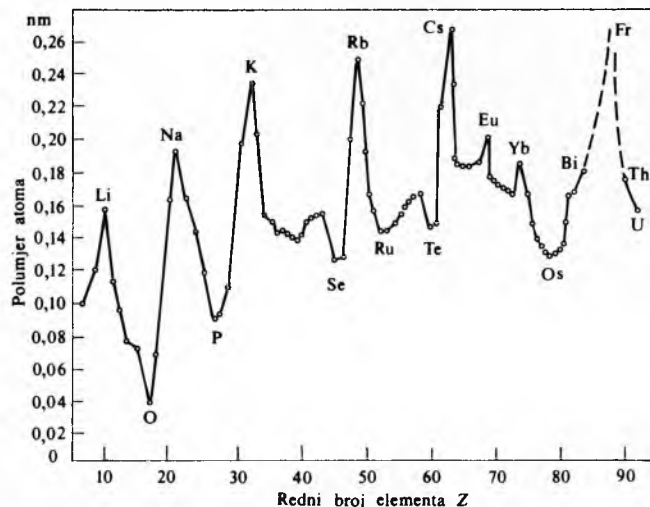
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
520	899	801	1087	1403	1314	1681	2080 kJ mol^{-1}

Energija ionizacije općenito raste od litija do neona, ali bor i kisik imaju niže energije ionizacije od prethodnih elemenata s nižim rednim brojem. To se objašnjava time što je lakše otrgnuti jedan nesparni p-elektron iz atoma bora nego jedan s-elektron iz popunjene 2s-podljuske atoma berilija. Isto je tako lakše otrgnuti jedan parni p-elektron iz atoma kisika nego jedan p-elektron iz polupopunjene 2p-podljuske atoma dušika, jer su polupopunjene podljuske uvijek stabilnije. Slična se objašnjenja mogu naći i za druga odstupanja od ide-



Sl. 8. Ovisnost prve energije ionizacije o rednom broju elementa

alzirane krivulje. Veličina energije ionizacije ne ovisi samo o elektronskoj konfiguraciji nego i o polumjeru atoma. Atomi iste periode imaju isti broj ljusaka, ali s povećanjem rednog broja raste naboj jezgre, tj. sila privlačenja elektrona, pa se polumjeri atoma smanjuju. Zbog toga energija ionizacije raste, a redukcijska svojstva slabe. Promatra li se ovisnost polumjera atoma o rednom broju (sl. 9), na krivulji će se opet opaziti periodičko ponavljanje maksimalnih i minimalnih vrijednosti sa sekvencijom 8, 8, 18, 18 i 32 elementa. Maksimalne vrijednosti polumjera pripadaju atomima alkalijskih metala. I mnoga druga fizička svojstva elemenata periodički se mijenjaju s promjenom rednog broja. Takvu periodičnost pokazuju npr. paramagnetska svojstva, kompresibilnost, koeficijent rastezanja, recipročna temperatura taljenja i dr.



Sl. 9. Ovisnost polumjera atoma o rednom broju elementa

Elementi kojih atomi pri kemijskim reakcijama primaju elektrone (akceptori elektrona) jesu oksidansi. Oni u vanjskoj ljusci sadrže 4-7 elektrona. Primajući elektrone, ti atomi prelaze u negativno nabijene ione:



Oksidansi su svi p-elementi, osim plemenitih plinova i četiri elementa IIIB grupe: aluminija, galija, indija i talija. Ovamo se ubraja i vodik, kojega atom može primiti jedan elektron. Ponašanje vodika je dvojako, tj. može djelovati i kao oksidans i kao reducens, pa se u periodskom sustavu može nalaziti zajedno s alkalijskim metalima u IA grupi ili s halogenim elementima u VIIB grupi. Primanje elektrona povezano je s oslobađanjem energije. Količina energije koja se pri tom oslobodi služi kao mjera za afinitet prema elektronu. Općenito, afinitet prema elektronu raste u periodama od lijeva nadesno, pa se tako od elementa do elementa povećava oksidacijska sposobnost. Klor ima najveći afinitet prema elektronu (tabl. 10), pa bi slijedilo da je neutralni atom klora najjači oksidans. Međutim, ako se usporede oksidacijske sposobnosti fluora i klora u kemijskim reakcijama, nedvojbeno je da je

Tablica 10
AFINITET PREMA ELEKTRONU, kJ mol^{-1}

H					H
-73					-73
Li	Be	B	C	N	F
-58	(+60)	(-30)	-120	(+10)	-333
Na			Si	P	Cl
(-50)			(-135)	(-75)	-348
					Se
					(-160)
					Br
					-324
					I
					-295

Vrijednosti bez zagrada su izmjerene, a u zagradama se nalaze procijenjene vrijednosti

fluor jači oksidans od klora. To se objašnjava manjom energijom disocijacije molekula fluora ($150.6 \text{ kJ mol}^{-1}$), dok je energija disocijacije molekula klora veća ($238.9 \text{ kJ mol}^{-1}$). Odatle proizlazi da će energija veze u molekulama X-F biti veća od energije veze u molekulama X-Cl. Za razliku od drugih elemenata, fluor se javlja isključivo kao oksidans, što je u vezi s velikom energijom ionizacije, dok drugi elementi VIIB grupe mogu, osim oksidacijskih, pokazivati i redukcijska svojstva.

Ti primjeri pokazuju da su kemijska svojstva elemenata određena elektronima posljednje ljuske te stoga elektronima unutarnjih ljusaka ne pripada veće značenje. Kao primjer mogu poslužiti dvije susjedne grupe elemenata: plemeniti plinovi i alkalijski metali. Sva fizička i kemijska svojstva dokazuju da su elektroni plemenitih plinova razmješteni u stabilne ljuske. Posljednja ljuska svih plemenitih plinova, osim helija, sadrži osam elektrona. I atomi drugih elemenata u kemijskim spojevima nastoje primanjem ili otpuštanjem elektrona oponašati stabilan oktet elektrona u posljednjoj ljusci. Tipičan primjer su alkalijski metali, za čiji se jedini elektron posljednje ljuske, zbog male energije ionizacije, obično kaže da je labavo vezan uz atom. Atomi alkalijskih metala lako otpuštaju taj posljednji elektron pa prelaze u pozitivne ione s oktetom elektrona u posljednjoj ljusci novonastale čestice. Prema tome, čitava razlika u svojstvima plemenitih plinova i alkalijskih metala potječe od jednog elektrona posljednje ljuske. Taj labavo vezani elektron uzrokuje snažnu kemijsku aktivnost alkalijskih metala, njihov veliki atomski polumjer i druga svojstva.

Značenje vanjskih elektrona u punom je opsegu spoznao Niels Bohr, a njegove zaključke neposredno su potvrdila svojstva atomskih spektara. Optički spektri pokazuju istu periodičnost kao i ostala fizička i kemijska svojstva elemenata. Svi srodni elementi emitiraju optičke spektre koji se mogu objasniti istim zakonitostima. Spektri svih alkalijskih metala nalikuju na vodikov spektar. Na jedan elektron posljednje ljuske alkalijskih metala djeluje jezgra i unutrašnji elektroni, pa je ukupna sila takva kao da na njega djeluje samo vodikova jezgra. Optički dio spektra alkalijskih metala potječe od kvantnih skokova vanjskog elektrona koji poprima energijske nivoe slične energijskim nivoima vodikova atoma. Svi zemnoalkalijski metali također pokazuju slične spektre koji se koravaju istim zakonitostima kao i spektar atoma helija, koji u posljednjoj ljusci ima dva elektrona. Naprotiv, rendgenski spektri, koji potječu od kvantnih skokova elektrona na unutrašnjim ljuskama, ne pokazuju periodičnost. Valne duljine karakterističnog rendgenskog zračenja monotonno se mijenjaju s promjenom rednog broja elementa.

Sličnost kemijskih svojstava elemenata iste grupe je očita. Svi alkalijski metali, npr., reagiraju s vodom tvoreći jake lužine, alkalije, analognog kemijskog sastava i sličnih svojstava. To su LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH. Jakost lužina raste od litija do cezija, jer tako opadaju ionizacijski potencijali atoma. Isto tako zemnoalkalijski metali reagiraju s vodom, ali blaže nego alkalijski metali, tvoreći slabije lužine. To je u skladu s porastom energije ionizacije, pri prelasku iz IA u IIA grupu elemenata. Unutar IIA grupe, jakost lužina opet raste od berilija od barija, jer tim smjerom opada energija ionizacije. Isto vrijedi i za hidride elemenata glavnih grupa periodskog sustava. Svi alkalijski metali reagiraju s elementarnim vodikom uz zagrijavanje. Nastaju ionski hidridi LiH, NaH, KH, RbH i CsH, u kojima je vodik negativni ion. Jednako reagiraju zemnoalkalijski metali, tvoreći također ionske hidride BeH_2 , CaH_2 , SrH_2 , BaH_2 . Elementi IIIB grupe s vodikom stvaraju složene hidride sastava $(\text{MH}_3)_n$ s karakterom kemijske veze koji je na prijelazu između ionske i kovalentne. Elementi IVB grupe prave kovalentne hidride, CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 , PbH_4 . Svi su oni odreda pri sobnoj temperaturi plinovi. Molekule su im nepolarne i građene poput pravilnog tetraedra s atomom elementa IVB grupe u središtu i atomima vodika u vrhovima. Najstabilniji je metan, a najmanje stabilan plumban, što je u skladu sa smanjenjem energije ionizacije od ugljika prema olovu. I hidridi elemenata VB grupe

pokazuju međusobnu sličnost svojstava. Tako su molekule NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 , BiH_3 , građene poput trostrane piramide s atomima vodika u bazi. Molekule tih hidrida su slabo polarne građe s malim negativnim nabojem na atomu elementa VB grupe i malim pozitivnim nabojem na atomima vodika. Molekule hidrida elemenata VI B grupe, H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te , u nešto su većoj mjeri polarne i s nešto većim negativnim nabojem na atomu elementa VI B grupe i pozitivnim nabojem na atomima vodika. Molekule imaju oblik slova V. Hidridi elemenata VI B grupe linearne su građe jer se sastoje samo iz dva atoma, a molekule su još više polarne. U nizu, HF, HCl, HBr, HI, najpolarnija je molekula fluorovodika, a najmanje polarne molekule jodovodika. To je u skladu s porastom afiniteta k elektronu.

Periodične promjene svojstava i sličnost kemijskih svojstava unutar pojedinih grupa elemenata mogli bi se promatrati na još čitavom nizu primjera, koji bi samo iznova potvrđivali ispravnost Mendeljejevljeva periodskog zakona.

TRANSURANI I TRANSAKTINIDI

Elementi koji dolaze iza urana u periodskom sustavu elemenata, od ${}_{93}\text{Np}$ do ${}_{103}\text{Lr}$, nazivaju se transuranima. Njihova sinteza, a napose kemijska identifikacija primjer su primjene periodskog zakona. Elementi od ${}_{93}\text{Np}$ do ${}_{100}\text{Fm}$ sintetizirani su reakcijama višestrukog uhvata neutrona u intenzivnom toku (fluksu) neutrona, bilo u nuklearnim reaktorima, bilo prilikom nuklearnih eksplozija. U takvoj metodi sinteze produkti nuklearnih reakcija i polazna supstancija nalaze se u smjesi, pa je potrebno kemijsko odjeljivanje. Klasični postupci kemijskog odjeljivanja i identifikacije tvari baziraju se na kemijskim procesima u tekućoj fazi. Za identifikaciju elemenata klasičnim kemijskim postupkom potrebno je vrijeme od najmanje jedne minute od časa sinteze. Svi transurani su nestabilni, radioaktivni elementi, pa se za to vrijeme njihovi kratkoživući izotopi praktično potpuno raspadnu. Kako se vrijeme poluraspada pojedinih izotopa naglo smanjuje s porastom rednog broja, to je medelevij bio posljednji element koji je bilo moguće identificirati klasičnim kemijskim postupcima. Mendelevij je 1955. sintetiziran u SAD nuklearnom reakcijom: ${}_{253}^{99}\text{Es} (\alpha, n) {}_{101}^{256}\text{Md}$. Time je pokazan put za sintezu novih elemenata, a to je bombardiranje pristupačnih metala teškim pozitivnim ionima. U SAD su također sintetizirani 102. i 103. element. Bombardiranjem meta ${}_{96}^{246}\text{Cm}$ i ${}_{98}^{250}\text{Cf}$ pozitivnim ionima ${}_{12}^{12}\text{C}$, odnosno ${}_{11}^{11}\text{B}$, dobiveni su novi elementi ${}_{102}^{259}\text{No}$ i ${}_{103}^{257}\text{Lr}$ (v. *Aktinijum i aktinidi*, TE1, str. 46). Sa 103. elementom završava se aktinidni niz elemenata.

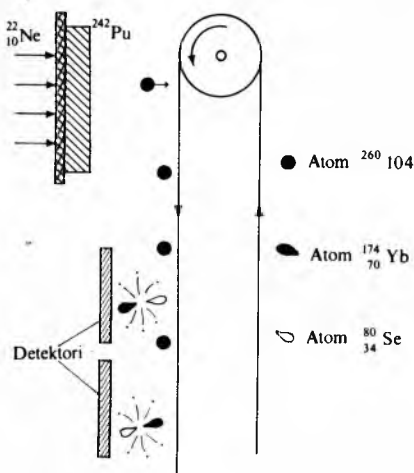
Nova serija elemenata, transaktinidi, u kojima je popunjena 5f-podljuska, započinje sa 104. elementom. Pretpostavlja se da bi elementi od 104. do 112. popunjavali 6d-podljusku, pa bi bili homolozi elementima od hafnija do žive. Elementi 113. do 118. morali bi popunjavati 7p-podljusku, zbog čega bi morali biti slični elementima od talija do radona. Element 119. morao bi biti alkalijski, a 120. zemnoalkalijski metal. Većina istraživanja na otkrićima novih transaktinida provodi se u Berkeleyju (SAD) i u Dubni (SSSR) pod rukovodstvom G. N. Flerova, koji je o otkriću 104. elementa referirao 1970. godine. Rezultati dobiveni u Berkeleyju nisu, međutim, bili u suglasnosti s rezultatima Flerova, pa još danas međunarodne organizacije razmatraju otkriće 104. elementa, kojemu su sovjetski istraživači predložili naziv kurčatovij. Isto se tako razmatra otkriće elemenata s rednim brojem 105 i 106.

Kako bi se upoznala tehnika i tehnologija istraživanja na sintezi i identifikaciji transaktinida, opisan će se ukratko postupak upotrijebljen u sintezi i identifikaciji 104. elementa prema navodima Flerova, ne zalazeći u pitanje ispravnosti interpretacije dobivenih rezultata. Gotovo identična ili vrlo slična tehnika rada upotrijebljena je u sintezi i identifikaciji elemenata 102. i 103. u Berkeleyju i u sintezi i identifikaciji elemenata od 102. do 107, u SSSR. Flerov i suradnici prve su rezultate sinteze 104. elementa, koji su nazvali kurčatovij, postigli 1964. Autori smatraju da je u njihovom eks-

perimentu došlo do slijedeće nuklearne reakcije:



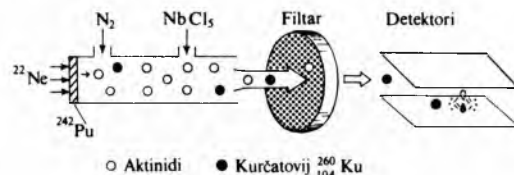
Jezgra ${}^{264}_{104}$ nestabilna je zbog energije unesene ubrzanim ionima ${}^{22}\text{Ne}$. Postepenim ispuštanjem četiriju neutrona, jezgra se hladi. Spomenuta reakcija se opaža približno jednom u 10^{10} slučajeva. Obično u sudarima tako teških jezgara dolazi do raspada jezgara na manje dijelove. Meta plutonija ozračivana je u unutrašnjem snopu 310-centimetarskog ciklotrona, što je omogućilo primjenu znatno jačeg toka iona ${}^{22}\text{Ne}$ nego što bi to bilo moguće u vanjskom snopu. Aparatura za detekciju produkata nuklearnih reakcija morala je ulaziti u prostor mete. Plutonijeva meta na aluminijskoj podlozi sadržavala je 2mgcm² izotopa ${}^{242}\text{Pu}$. Na metu je pao snop ubrzanih iona ${}^{22}\text{Ne}$ približne energije 115MeV ($\sim 1.8 \cdot 10^{-11}$ J). Impuls, unesen jezgrom neona, izbija iz mete jezgru 104. elementa, koja pada na pokretnu niklenu traku (sl. 10). Jezgre se gibaju zajedno s niklenom trakom. Pojavljuje se jaka α -aktivnost uvjetovana produktima reakcija koje teku paralelno s reakcijom sinteze. Uz tu α -aktivnost treba detektirati jezgre 104. elementa. Za registraciju su poslužili posebno razrađeni stakleni detektori neosjetljivi na α -zračenje. Ako je 104. element podložan spontanoj fisiji (v. *Fisija atomske jezgre*, TE5, str. 445), to će pokretna niklena traka prenositi njegove jezgre, koje će se na određenom mjestu, proporcionalno vremenu poluraspada, raspasti (na atome ${}^{174}_{70}\text{Yb}$ i ${}^{80}_{34}\text{Se}$), što će biti registrirano u jednom od detektora. Poslije završetka eksperimenta, na osnovi položaja tragova ostataka fisije i brzine pokretne trake, izračuna se vrijeme poluraspada novog elementa.



Sl. 10. Shematski prikaz sinteze i detekcije elementa ${}^{260}_{104}$

Da bi se dokazalo da se radi o novoj jezgri, potrebno je poznavati sve moguće produkte nuklearne reakcije ${}^{242}\text{Pu} + {}^{22}\text{Ne}$ i njihove karakteristike. U toku, približno, 1000 sati obasjavanja mete registrirano je 15 jezgara s vremenom poluraspada 0,3s, koje su autori pripisali novom, 104. elementu. Da se zaista radi o novom elementu, potrebna je još i kemijska identifikacija. Svi transuranski elementi, uključivo 103. pripadaju seriji aktinida, pa su i njihova kemijska svojstva analogna svojstvima lantanida. 104. element pripada IVA grupi, što znači da su mu kemijska svojstva analogna svojstvima hafnija. Za kemijsku identifikaciju 104. elementa trebalo je razraditi posebnu tehniku zbog kratkog vremena poluraspada. Kemijski dokazi su se osnivali na proučavanju hlapljivosti, odnosno adsorpcijskih svojstava klorida. Osnovni se zadatak sastojao u odjeljivanju klorida 104. elementa, kao člana IVA grupe, od klorida elemenata IIIA grupe. Trikloridi LaCl_3 , AcCl_3 , AmCl_3 tipične su slabo hlapljive soli, s vrelištem iznad 1500°C. Istodobno su tetrakloridi ZrCl_4 i HfCl_4 relativno lako hlapljivi s temperaturom vrelišta 330°C, odnosno 315°C. Prema tome, tetraklorid 104. elementa mora također imati nisko vrelište.

Dokazivanje svojstava novosintetiziranog elementa izvršeno je u posebnoj aparaturi (sl. 11). Atomi, produkti nuklearne reakcije, izlijeću iz mete i usporavaju se u struji dušika (plin nosač) koja ih odnosi na dovoljnu udaljenost od mete. U struju dušika uvode se tada pare NbCl_5 ili smjese $\text{NbCl}_5 + \text{ZrCl}_4$.



Sl. 11. Shematski prikaz aparature za dokazivanje kemijskih svojstava elementa ${}^{260}_{104}$

Filtar i detektori nalaze se oko 4m od mete, izvan komore ciklotrona. Plin nosač prolazi od mete do filtra kroz cijev u koju su umetnuti ulošci od različitih materijala. Odabrani su takvi uvjeti koji su omogućili molekulama klorida elementa IIIA grupe da budu adsorbirane na stijenka cijevi ili na posebnim filtrima, a da klorid 104. elementa prođe kroz filtara zajedno s plinom nosačem. Filtar se obično sastojao od sitnih čestica specijalnog stakla ili teflona. Vrijeme prolaska plina od mete do prvog detektora iznosilo je 0,2s. Detektori su bili smješteni na širim ploham pravokutnog kanala dužine 120cm i presjeka $0,6 \times 6\text{cm}^2$. Vrijeme prolaska plina kroz detektor iznosilo je 0,7s. Eksperiment je trajao 50-70 sati. Za detekciju produkata spontane fisije služio je posebno preparirani tinjac, u kojem ostaju tragovi prolaska čestica. Rezultati dobiveni pri temperaturi 300-350°C u dobroj su suglasnosti s predviđenim brojem tragova spontane fisije koja se može izračunati na bazi rezultata dobivenih prilikom identifikacije 104. elementa nuklearnim metodama. Na taj način autori smatraju da je dokazano da izotop identificiran fizičkim metodama kao ${}^{260}_{104}$ pripada elementu koji je po kemijskim svojstvima blizak hafniju i da se razlikuje od aktinida, što je u skladu s očekivanjima.

Za sintezu 105. elementa, ekatantala, upotrijebljena je analogna metoda kao i za sintezu kurčatovija. Meta iz ${}^{243}\text{Am}$ bombardirana je ubrzanim ionima ${}^{22}\text{Ne}$. Tako je nastala jezgra ${}^{265}_{105}$, koja se redovito odmah raspada na dva dijela. S vjerojatnošću oko 10^{-10} ta jezgra ispušta jedan za drugim 4 do 5 neutrona i vrlo kratko vrijeme živi kao izotop elementa 105, s masenim brojem 261 ili 260. Početkom 1970. u Dubni priređene su nove mete ${}^{243}\text{Am}$ sa smanjenim sadržajem primjesa olova, te je razrađena savršenija metoda detekcije α -zračenja koje se javlja kao rezultat raspada jezgara s rednim brojem 105. Bombardiranjem mete ${}^{243}\text{Am}$ snopom iona ${}^{22}\text{Ne}$ energije 120MeV ($\sim 1.9 \cdot 10^{-11}$ J) registrirano je blizu 70 primarnih α -čestica s energijom 9,1MeV ($1,5 \cdot 10^{-12}$ J) i 8,9MeV ($1,4 \cdot 10^{-12}$ J), koje su autori pripisali α -raspadu jezgara 105. elementa, s vremenom poluraspada 1,4 sekunde.

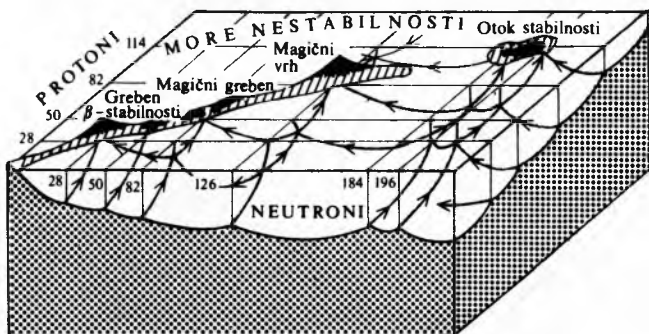
Element s rednim brojem 106, ekavolfra, tj. njegov izotop ${}^{259}_{106}$ s vremenom poluraspada $\sim 7\text{ms}$, prvi put je sintetiziran 1974. bombardiranjem olova ubrzanim ionima ${}^{54}\text{Cr}$, također u Dubni.

Za sintezu 107. elementa najpogodnija se pokazala reakcija ${}^{209}\text{Bi} + {}^{54}\text{Cr} \rightarrow {}^{261}_{107} + 2n$. Snop iona ${}^{54}\text{Cr}^{+8}$ energije 290MeV i intenziteta $2 \cdot 10^{12}$ iona/s dobiven je također na 310-centimetarskom ciklotronu u Dubni. Kao rezultat reakcije javlja se α -emiter s vremenom poluraspada 2ms. Rezultati unakrsnih eksperimenata, ${}^{209}\text{Bi} + {}^{54}\text{Cr}$, ${}^{208}\text{Pb} + {}^{55}\text{Mn}$, ${}^{205}\text{Tl} + {}^{58}\text{Fe}$, potvrdili su da zapažena aktivnost podliježe pravilnostima koje se očekuju za 107. element. U istom pokusu zapažena je α -aktivnost s vremenom poluraspada $\sim 5\text{s}$, koja potječe od α -raspada jezgara ${}^{257}_{105}$. Kao što sistematika alfa-raspada pokazuje, teži izotopi imaju duže vrijeme poluraspada. Očekuje se da bi izotop ${}^{267}_{107}$ morao imati vrijeme poluraspada $\sim 1\text{s}$. Tako relativno dugo vrijeme poluraspada omogućilo bi izučavanje kemijskih svojstava atoma 107. elementa, ekarenija.

Izgledi za otkrića novih elemenata. Promatranjem vremena poluraspada pojedinih izotopa dolazi se do zaključka da su na Zemlji najstabilnije i najrasprostranjenije one jezgre koje sadrže parni broj protona i parni broj neutrona. Od 42 jezgre koje sadrže neparni broj protona (uključivo do $Z = 83$), dva elementa nemaju stabilnih izotopa (${}_{43}\text{Tc}$, ${}_{61}\text{Pm}$), četrnaest ima po dva stabilna izotopa, a sve ostale samo po jedan stabilni izotop. Svi stabilni izotopi okarakterizirani su neparnim masenim brojem A , osim ${}^2\text{H}$, ${}^6\text{Li}$, ${}^{10}\text{B}$ i ${}^{14}\text{N}$. Proizlazi da su elementi s neparnim Z obično monoizotopni. Od 41 elementa s parnim brojem protona (do $Z = 82$), poznato je 213 stabilnih izotopa, pri čemu je samo jedan monoizotopan (${}^9\text{Be}$), a svi ostali poliizotopni i imaju 2...10 izotopa. Od tih 213 izotopa parni maseni broj A imaju 162 stabilna izotopa, a neparni samo 51. Promatraju li se krivulje rasprostranjenosti elemenata u Zemljinoj kori, opaža se da one imaju periodički karakter (sl. 2). Elementi s parnim Z rasprostranjeniji su od onih s neparnim Z , što je u neposrednoj vezi sa stabilnošću njihovih jezgara. Iznimku čine plemeniti plinovi, ali kako oni pri običnim uvjetima ne tvore kemijske spojeve, lako migriraju u kozmičko prostranstvo. Na krivuljama posebno mjesto zauzimaju elementi kojima jezgre sadrže tzv. magični broj protona i magični broj neutrona. Magični brojevi protona (Z) i neutrona (N) za elemente koji se javljaju u prirodi općenito su poznati. To su: 2, 8, 20, 28, 50 i 82. Važan je i broj $N = 126$, što proizlazi iz činjenice o neobičnoj stabilnosti jezgara olova-208 ($Z = 82$, $N = 126$).

Na temelju opažanja o stabilnosti, rasprostranjenosti i nuklearnim svojstvima pojedinih jezgara, razvijeni su različiti nuklearni modeli (v. *Atomska jezgra*, TE1, str. 488). Iz teorijskih radova o stabilnosti s obzirom na α - i β -raspad nuklearnih jezgara proizlazi da se sa $Z = 114$ i $N = 184$ također ostvaruje zatvorena nuklearna ljuska. Takva bi jezgra zadovoljavala dva magična broja, kao i jezgra olova-208. Primjenjujući Mendeljejevu nomenklaturu, element 114. mogao bi se nazvati ekaolovo, budući da se u periodskom sustavu javlja kao homolog olova. Neki proračuni pokazuju da bi se i za $N = 196$ također ostvarila zatvorena nuklearna ovojnica, a pojedini radovi pak pokazuju na zatvaranje nuklearne ovojnice za $Z = 164$.

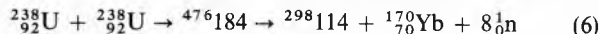
Na temelju svih tih istraživanja G. T. Seaborg je izradio zorni prikaz stabilnosti nuklearnih jezgara prema broju protona i neutrona što ih sadrže pojedine jezgre (sl. 12). Po dijagonalni crteža proteže se tzv. poluotok stabilnosti koji obuhvaća stabilne jezgre pripadnog Z i N . Jezgre izvan poluotoka stabilnosti padaju u područje mora nestabilnosti, tj. sadrže manjak ili višak neutrona, pa su prema tome nestabilne.



Sl. 12. Prikaz područja stabilnosti atomskih jezgara

Na poluotoku stabilnosti izraženi su pojedini grebeni i vrhovi koji pokazuju naročito stabilne jezgre, što je u neposrednoj vezi s magičnim brojevima. Na crtežu prikazani otok stabilnosti odgovara predskazivanjima o pojavi stabilnih jezgara superteških elemenata. Predviđa se da bi jezgra u otoku stabilnosti, npr. ${}^{298}114$, morala imati vrijeme poluraspada zbog spontane fisije približno 10^{16} godina, a za α -raspad između jedne i tisuću godina. Takva bi jezgra morala biti stabilna i s obzirom na β -raspad. Danas dostupna tehnika sinteze no-

vih elemenata osnovana na bombardiranju meta teškim ionima dovodi do stapanja jezgara mete i relativno laganih projektila, pri čemu nastaju jezgre s manjkom neutrona. Da bi se doistiglo područje otoka stabilnosti, morat će se upotrijebiti mete i projektili, nabijeni ioni, koji sadrže višak neutrona. Za sintezu 114. elementa mogla bi se napisati slijedeća reakcija:



Za ostvarivanje te reakcije trebalo bi ubrzati ione urana do energije više od $1,5\text{GeV}$ ($2,4 \cdot 10^{-10}\text{J}$). Danas u svijetu ne postoje akceleratori kojima bi se mogle dostići takve energije iona.

S obzirom na predskazivanja o neobičnoj stabilnosti jezgara superteških elemenata bilo je više pokušaja da se oni otkriju kako u mineralima tako i u meteoritima i kozmičkom zračenju. Ali postojanje jezgara superteških elemenata u prirodi ne može se još smatrati dokazanim.

LIT.: D. I. Mendeljeev, Научный архив. Издательство Академии наук СССР, Москва 1953. — Д. И. Менделеев, Жизнь и труды. Издательство Академии наук СССР, Москва 1957. — Handbuch der Physik, Band LI, Astrophysik II: Sternaufbau. Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958. — V. M. Goldschmidt, Geochemistry. Oxford at Clarendon Press, Oxford 1962. — G. T. Seaborg, Man-made transuranium elements. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1963. — K. Rankama, Th. G. Sahama, Geochemistry. The University Chicago Press, Chicago 1968. — M. E. Weeks, Discovery of the elements. Mack Printing Company, Easton, Pa. 1968. — J. W. van Spronsen, The periodic system of chemical elements. Elsevier Publishing Co., Amsterdam-London-New York 1969. — H. J. Rösler, H. Lange, Geochemical tables. Elsevier Publishing Co., Amsterdam-London-New York 1972. — В. И. Семинин, Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева. Издательство «Химия», Москва 1972. — R. J. Taylor, The origin of the chemical elements. Wykeham Publications (London) Ltd., London and Winchester 1972.

B. Kamenar M. Sikirica

KERAMIKA, proizvodi izrađeni od gline ili slične tvari, oblikovani u tekućem, plastičnom, poluplastičnom, suhom ili praškastom stanju, a zatim sušeni i pečeni na dovoljno visokoj temperaturi da se dobiju potrebna mehanička svojstva. Danas se među keramičke proizvode svrstava niz proizvoda koji nisu izrađeni od gline ili drugih silikata, ali im je tehnologija izradbe i preradbe slična keramičkoj tehnologiji koja obuhvaća prešanje, izvlačenje, tokarenje, lijevanje, sušenje i pečenje (paljenje). Keramički su proizvodi, prema tome, produkti faznih promjena nemetalnih materijala na visokim temperaturama.

Izradba proizvoda od gline ubraja se u najstarije ljudske vještine. Smatra se da su se prve opeke izrađivale prije 15000 godina. Pečeni keramički produkti nađeni u dolini Nila stari su oko 13000 godina, a u Engleskoj, Belgiji i Njemačkoj iskopane su posude od gline koje su izrađene u ledeno doba. U grobnicama u Egiptu nalaze se različiti predmeti od crvene terakote koji su ručno modelirani, a vjeruje se da datiraju od 5000. do 3000. godine. Asirci i Babilonci, a kasnije i Perzijanci, vjerojatno su upotrebljavali vrlo pjeskovite gline, zbog čega je plastičnost tih masa bila mala te je bila potrebna velika umješnost za njihovo oblikovanje. Upotrebljavane su vrlo alkalične i sjajne glazure (cakline). Perzijanci su upotrebljavali prikladne metalne okside (znali su dobiti žutu, plavu i zelenu boju). Pronalazak lončarskog kola znači prekretnicu u oblikovanju keramičkih proizvoda. Ono je bilo tehnička osnova te proizvodnje. U Kini su pronađeni predmeti izrađeni lončarskim kolom u razdoblju oko 2700. a predmeti koji imaju karakteristike porculana u razdoblju oko 175. godine. Za vrijeme dinastije Ming (1368–1644) kineski lončari proizvode porculanske predmete vrlo visoke kvalitete. Arapi su prvi napravili glazirani keramički proizvod, a za to su upotrebljavali kositar(IV)-oksid. Porozne pločice i vaze glazirane su i ukrašene. Ta se proizvodnja razvila na otoku Majorki (Balearski otoci), pa su takvi proizvodi nazvani majolika. Talijani su razvili svoju tehnologiju u Faenzi, pa su njihovi proizvodi nazvani fajansa. B. Palissy osnivač je francuske fajanse u XVI stoljeću. J. F. Böttger je u Meissenu (1708) uspio, prvi u Evropi, napraviti tvrdi, bijeli prozirni porculan. Međutim, u Engleskoj J. Dwight (1671) napravio je mekani porculan baziran na staklenoj friti. U Engleskoj je veliki uspjeh postignut u XVIII stoljeću upotrebom kaolina. Za taj razvitak zaslužan je engleski keramičar J. Wedgwood. On je poboljšao masu i glazuru, a razvio je metodu prešanja tiska pomoću bakrenih ploča.

Do prije dvadesetak godina proizvodnja keramičkih proizvoda osnivala se na obrtničkim metodama proizvodnje. Tada počinje primjena mehanizacije i industrijska proizvodnja keramičkih predmeta, pa se to može nazvati modernom keramikom.

Naziv keramika stvoren je prema grč. *κεραμική τέχνη* keramike tehne lončarska vještina.