

gdje  $B = B(T)$  i  $C = C(T)$  predstavljaju virijalne koeficijente koji opisuju binarne, ternarne itd. interakcije među molekulama. Za jednadžbu stanja se dobiva:

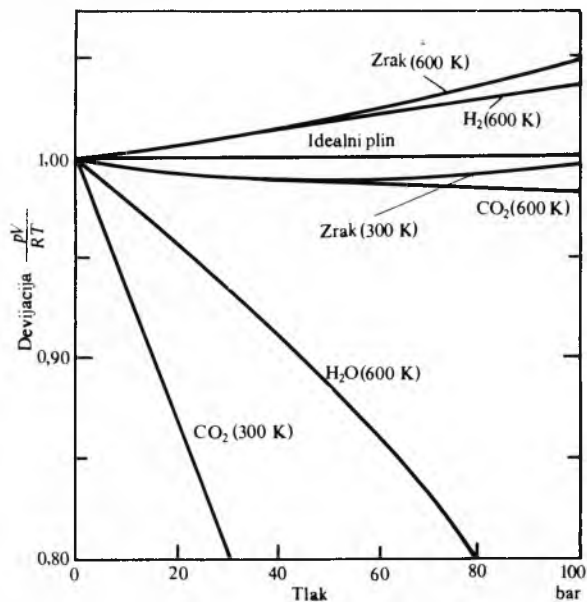
$$\frac{pV}{NkT} = 1 + B\frac{N}{V} + C\left(\frac{N}{V}\right)^2 + \dots \quad (72)$$

Drugi virijalni koeficijent  $B$  izražava se kao

$$B(T) = \frac{1}{2} \int \left[ 1 - \exp\left(-\frac{U_{12}}{kT}\right) \right] dV, \quad (73)$$

gdje je  $U_{12} = U_{12}(r_{12})$  energija binarnih međumolekularnih interakcija kratkog doseg a dviju susjednih molekula.

Na sl. 3 prikazana su, kao funkcije tlaka, odstupanja od jednadžbe stanja idealnog plina za zrak,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  (pri 600 K). Treba spomenuti da postoji više empirijskih jednadžbi stanja realnih plinova, među kojima je najpoznatija van der Waalsova jednadžba (v. *Plinovi*).



Sl. 3. Odstupanja od jednadžbe stanja idealnog plina

Treba istaknuti da su promatrani samo električki neutralni plinovi. Svojstva ioniziranih plinova, gdje su važne Coulombove interakcije među nabijenim česticama, znatno se razlikuju (v. *Plazma*).

LIT.: J. H. Jeans, An introduction to the kinetic theory of gases. The University Press, Cambridge 1946. — S. Chapman, T. G. Gowing, The mathematical theory of non-uniform gases. The University Press, Cambridge 1952. — R. E. Peierls, Quantum theory of solids. Clarendon Press, Oxford 1955. — L. Landau, E. Lifshitz, Statistical physics. Pergamon Press, London 1958. — R. Kubo, Statistical mechanics. North Holland Publishing Company, Amsterdam 1965. — Л. Д. Зубарев, Неравновесная статистическая термодинамика. Наука, Москва 1971.

R. Blinc

**KISELINE, BAZE I SOLI**, kemijski spojevi od neobične važnosti, posebno u kemiji anorganskih spojeva. Ogromna većina anorganskih spojeva jesu soli, koje nastaju reakcijom kiselina s bazama (neutralizacijom). Ti se spojevi ubrajaju među osnovne i najvažnije produkte velike kemijske industrije. Kiseline i baze, kao reaktivni spojevi, najviše se upotrebljavaju u metalurgiji, proizvodnji umjetnih vlakana, u tekstilnoj industriji, proizvodnji sapuna, papira, bojila itd. Soli nalaze mnogostruku direktnu primjenu, a upotrebljavaju se i u nebrojenim industrijskim proizvodnim procesima.

Među najvažnijim anorganskim (mineralnim) kiselinama nalaze se kloridna kiselina  $\text{HCl}$ , sulfatna kiselina  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , nitratna kiselina  $\text{HNO}_3$ , fosfatna kiselina  $\text{H}_3\text{PO}_4$  i druge, a najvažnije anorganske baze jesu amonijak  $\text{NH}_3$ , natrij-hidroksid  $\text{NaOH}$ , kalij-hidroksid  $\text{KOH}$  itd. U usporedbi s anorganskim, organske kiseline, baze i soli nemaju među organskim spojevima tako istaknuto mjesto.

O svojstvima, proizvodnji i upotrebi važnijih anorganskih kiselina, baza i soli v. članke o odgovarajućim elementima i njihovim spojevima, npr. za nitratnu kiselinu članak *Dužik*, TE3, str. 490, za kalij-hidroksid članak *Kalij*, TE6, str. 644, za fosfatnu kiselinu članak *Fosfor*, TE5, str. 507, itd. O organskim kiselinama v. *Karboksilne kiseline*, TE6, str. 661.

## POJAM KISELOSTI I BAZIČNOSTI

Teorije koje su nastojale objasniti i povezati reakcije kiselina i baza potječu iz doba alkemista. Alkemisti su smatrali da su kiseline i baze dvije kemijski oprečne tvari te da se njihovom međusobnom reakcijom gube njihova karakteristična svojstva: kiselini ili lužnati okus, najedanje metala i minerala, mijenjanje boja biljnih ekstrakta. J. Liebig 1835. godine prvi je definirao kiseline kao agense koji sadrže vodik, koji se može nadomjestiti metalom. Iste je godine M. Faraday ustanovio da otopine kiselina i baza provode električnu struju, te ih nazvao *elektrolitima*. Švedski kemičar S. Arrhenius postavio je 1887. godine *teoriju vode*. On je utvrdio da jaki elektroliti u vodenim otopinama disociraju, tj. da se nalaze uglavnom u ionskom obliku, a manje u obliku molekula. Kiseline je definirao kao tvari  $\text{HA}$  koje u vodenoj otopini daju vodik-ione  $\text{H}^+$  i anione  $\text{A}^-$ , a baze kao tvari tipa  $\text{MOH}$  koje daju katione  $\text{M}^+$  i hidroksid-ione  $\text{OH}^-$ . Njihovom reakcijom dolazi do *neutralizacije* i stvaranja soli. Ustanovio je da stupanj disocijacije ovisi o razrjeđenju i polarnosti otapala. To djelomično objašnjenje kiselina i baza proširili su J. N. Brønsted i T. M. Lowry 1923. godine svojom *teorijom protona*. Oni definiraju kao kiselinu svaku tvar koja daje proton  $\text{H}^+$  (donor protona), a bazom svaku tvar koja prima proton (akceptor protona). Reakcije između kiselina i baza nazvali su protolitičkim reakcijama. Kiselina može biti donor protona samo ako je prisutna baza, koja će taj proton primiti. Voda može biti i baza i kiselina. Ona može davati proton nekoj bazi, a slobodan par elektrona u molekuli vode omogućuje joj i da primi proton od neke kiselina. Kiselina (ili baza) može biti kation ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), anion ( $\text{HSO}_4^-$ ) ili molekula ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Jakost vezanja i otpuštanja protona odgovara jakosti kiselina i baze. K. Fajans nastojao je 1923. godine povezati fizikalna svojstva kiselina i baza s njihovom strukturom i dao je kvalitativna mjerila polarizacije molekule kiselina. E. C. Franklin svojom je teorijom otapalo-otapalo, proširio teoriju kiselina-baza na amonijak. Između 1915. i 1938. godine razradio je G. N. Lewis svoju *elektronsku teoriju* kiselina i baza. On smatra da kiseline ili baze karakterizira način stvaranja veze. Kiselina je svaka tvar koja može primiti par elektrona (akceptor para elektrona), a baza može dati par elektrona (donor para elektrona). Švicarski kemičar G. Schwarzenbach dopunio je Lewisovu interpretaciju definicijom prema kojoj je kiselina svaka koordinacijski nezasićena molekulska vrsta koja zbog toga ima sklonost da se poveže s ligandom elektron-donorom, tj. bazom. Prema tome je svaki kation kiselina, a anion baza. Kiseli karakter kationa to je jače izražen što je njegov naboj viši i što je kation manji. Analogno je anion to jača baza što mu je pokretljiviji elektronski par (elektronski oblak), tj. što je anion veći.

**Kiseline.** Osnovni strukturni tipovi kiselina jesu jednostavne kiseline, oksikiseline, polikiseline, pirokiseline i perkiseline (tabl. 1). Najvažnije anorganske kiseline jesu *oksikiseline*. Te kiseline stupaju u međureakcije različitih stupnjeva, a molekule su međusobno povezane vodikovom vezom. Jaka vodikova veza reflektira se u velikoj viskoznosti kiselina (npr.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Drugi razlog viskoznosti jest kondenzacija molekula u lančanu strukturu i stvaranje polimernih kiselina, npr.  $(\text{HPO}_3)_n$ . Zbog toga otopine oksikiselina pokazuju manje sniženje tlaka para otapala iznad otopine, manje molarno sniženje leđišta i povišenje vrelišta,

Tablica 1

PRIMJERI OSNOVNIH STRUKTURNIH TIPOVA ANORGANSKIH KISELINA

	Čiste kiseline (na radnoj temperaturi)			Kiseline poznate kao vodene otopine
	Krute	Tekuće	Plinovite	
Jednostavne kiseline		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HF, HCl, HBr, H <sub>2</sub> S	
Oksikiseline	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> HClO <sub>4</sub>		H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> HNO <sub>2</sub> HBrO <sub>3</sub>
Polikiseline	H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			H <sub>2</sub> S <sub>n</sub> O <sub>6</sub> (n = 3, 4, 5, 6)
Pirokiseline	H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub>			
Perkiseline	H <sub>2</sub> SO <sub>5</sub>			H <sub>2</sub> PO <sub>5</sub>

manji osmotski tlak i molarnu vodljivost s obzirom na ostale kiseline. Jakost oksikiselina ovisi o jakosti veze O—H. Što je veza slabija, kiselina je jača. Jakost veze ovisi o gustoći elektronskog oblaka oko kisikova atoma s kojim je vezan vodikov atom. Gustoća elektronskog oblaka, a time i jakost veze s vodikom, to je manja što je centralni atom elektro-negativniji. Ako je na centralni atom molekule vezano više kisikovih atoma, privlačna sila između njih i protona podijeljena je na sve kisikove atome. Zato je veza O—H to slabija što je više kisikovih atoma u molekuli. Tako jakost kiselina opada u nizu:



Ako je elektronegativnost centralnog atoma mala, veza između centralnog atoma i kisikova atoma bit će približno iste polarnosti kao i veza O—H, pa se može ionizirati sad jedna, sad druga veza. To su amfoterni spojevi (amfoliti), koji mogu djelovati i kao kiseline i kao baze. Ako je elektro-negativnost centralnog atoma molekule veća od 1,7, disocijacija se oslobađa proton H<sup>+</sup> (kiselina), a ako je manja od 1,7, disocijacija nastaje hidroksid-ion, OH<sup>-</sup> (baza). Proton je nestabilan i ne može postojati sam u vodenoj otopini, pa se stabilizira vezanjem na slobodni elektronski par vode stvaranjem stabilnog hidronij-iona H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>

Svaka kiselina ima svoju odgovarajuću (konjugiranu) bazu i obratno. U vodenim otopinama kiselina uspostavlja se ravnoteža:



gdje je HA nedisociirana molekula kiseline, H<sup>+</sup> vodik-ion, a A<sup>-</sup> neki anion. Konstanta ravnoteže kiselina-baza, definirana ravnotežnim koncentracijama *c*, naziva se konstanta ravnoteže kiseline:

$$K_K = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} \quad (2)$$

Zbog velikih brojeva upotrebljava se pK<sub>K</sub>, negativni logaritam konstante ravnoteže kiseline. Vrijednosti konstante ravnoteže (tabl. 2) izvedene iz ravnotežnih koncentracija nisu, međutim, prave konstante, jer ovise o koncentraciji elektrolita. Za točnije računanje K<sub>K</sub> treba se služiti aktivitetima umjesto koncentracijama. Aktivitet *a* ravnotežnih komponenata izražava se produktom koncentracije *c* i koeficijenta aktiviteta *y*:

$$K_K = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{A}^-} y_{\text{H}^+} y_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}} y_{\text{HA}}} \quad (3)$$

Tako definirana konstanta K<sub>K</sub>, koja se u ovom slučaju naziva konstantom disocijacije, prava je termodinamička konstanta, nezavisna od koncentracije elektrolita. Tek pri velikom razrjeđenju, kada se vrijednosti koeficijenata aktiviteta približavaju jedinici, aktiviteti postaju identični koncentracijama. Koeficijenti aktiviteta smanjuju se povećanjem koncentracije otopine. Što je kiselina jača, tj. što je veća koncentracija vodik-iona s obzirom

Tablica 2

KONSTANTE PAROVA KISELINA-BAZA U VODENOJ OTOPINI

Naziv kiseline	Kiselina	Baza + H <sup>+</sup>	pK <sub>K</sub>
Amonij-ion	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	9,2
Benzojeva kiselina	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	4,7
Borna kiselina	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	9,1
Cijanidna kiselina	HCN	CN <sup>-</sup>	9,3
Limunska kiselina	H <sub>4</sub> A	H <sub>3</sub> A <sup>-</sup>	3,1
	H <sub>3</sub> A <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> A <sup>2-</sup>	4,8
	H <sub>2</sub> A <sup>2-</sup>	HA <sup>3-</sup>	6,4
	HA <sup>3-</sup>	A <sup>4-</sup>	16,0
Nitritna kiselina	HNO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3,3
Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	9,9
Fluoridna kiselina	HF	F <sup>-</sup>	3,2
Hidrogensulfat-ion	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,9
Mravlja kiselina	HCOOH	HCOO <sup>-</sup>	3,75
Octena kiselina	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	4,75
Oksalna kiselina	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	HC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,25
Ortofosfatna kiselina	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2,1
	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7,2
	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	12,4
Sulfitna kiselina	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,8
Sulfidna kiselina	H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>	7,0
	HS <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	13,8
Karbonatna kiselina	CO <sub>2</sub> (aq)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6,4
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	10,3
Vinska kiselina	H <sub>2</sub> A	HA <sup>-</sup>	2,5
	HA <sup>-</sup>	A <sup>2-</sup>	4,2

na neionizirane molekule kiseline u otopini, to je vrijednost konstante kiseline veća. Poliprotionske kiseline karakterizira više konstanti kiselina zbog više ionizacijskih ravnoteža. Često se konstanta kiseline definira i pomoću stupnja ionizacije α, koji daje odnos između ioniziranih molekula i ukupnog broja molekula prije ionizacije. K<sub>K</sub> je prema tome definirana i Ostwaldovim zakonom razrjeđenja:

$$K_K = c_{\text{HA}} \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (4)$$

gdje je *c* početna koncentracija kiseline. Razrjeđenjem otopine smanjuje se koncentracija kiseline i stupanj ionizacije raste. Ako je otopina vrlo razrijeđena, ionizacija je potpuna, pa se i slaba kiselina ponaša kao jaka. Analogno vrijedi i za baze.

**Baze.** Bazama se nazivaju molekule koje ioniziraju na centralni atom i hidroksid-ion, OH<sup>-</sup>, a elektronegativnost njihova centralnog atoma manja je od 1,7. Svaka baza ima svoju konjugiranu kiselinu i tek u prisutnosti te kiseline dolaze njezina bazna svojstva do izražaja. Jakost baze definirana je konstantom baze K<sub>B</sub>. Vrijednost K<sub>B</sub>, jednako kao i K<sub>K</sub>, određena je Ostwaldovim zakonom razrjeđenja, te je za njeno izračunavanje dovoljno da se mjeri vodljivost istraživane baze u otopinama različitih razrjeđenja. Ekvivalentna vodljivost pri beskonačnom razrjeđenju određuje se ili ekstrapolacijom ili sumiranjem gibljivosti kationa baze i hidroksid-iona. Voda sudjeluje u disocijacijskoj ravnoteži, a njena se koncentracija u razrijeđenim otopinama baze praktički ne mijenja i obuhvaćena je u vrijednosti K<sub>B</sub>. Konstanta baze može se izračunati iz izraza:

$$K_B = \frac{K_w}{K_K} \quad (5)$$

gdje je K<sub>w</sub> ionski produkt vode (10<sup>-14</sup>), a K<sub>K</sub> konstanta konjugirane kiseline. Koncentracija slobodnih iona H<sup>+</sup> u vodenim otopinama baze manja je od 10<sup>-7</sup>, te se za jake baze izračunava iz izraza:

$$\text{pH} = 14 + \log c_B, \quad (6)$$

gdje je c<sub>B</sub> koncentracija baze, a za slabe baze iz izraza:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} pK_K + \frac{1}{2} \log c_B. \quad (7)$$

Ostala su razmatranja adekvatna kao za kiseline.

**Soli** nastaju protolitičkom reakcijom kiselina i baza. Stvaranje soli jest proces kristalizacije, ugradnja kationa i aniona u kristalnu rešetku soli. U kristalnoj rešetki kationi su obavijeni

točno određenim brojem aniona koji odgovara koordinacijskom broju kationa. Ugradnjom u kristalnu rešetku, ioni koordinacijom sa suprotno nabijenim ionima postižu lokalnu neutralizaciju električnih naboja. U ionskim kristalima ione u kristalnoj rešetki povezuju sile elektrostatske prirode. Ako se anion soli lako polarizira, prelazi ionska veza djelomično u kovalentnu. Soli u kojima je veza između iona, odnosno atoma, manje ili više kovalentna teško su topljive u vodi. Polarizacija aniona ujedno uzrokuje promjenu i produbljenje boje soli. *Topljivost* soli, kao jedna od glavnih karakteristika soli, definirana je *konstantom produkta topljivosti*. To je produkt molarne koncentracije kationa i aniona neke soli u njenoj zasićenoj vodenoj otopini i konstantna je vrijednost uz konstantne uvjete rada. To vrijedi za zasićene otopine veoma slabotopljivih soli, u kojima su koeficijenti aktiviteta njihovih iona  $\approx 1$ . Međutim, većina soli jaki su elektroliti, tj. potpuno disociraju u vodenoj otopini. Tada su međuionske privlačne sile jake i koeficijenti aktiviteta iona znatno manji od 1. Ako je u zasićenim otopinama koncentracija iona  $> 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ , u izraz za produkt topljivosti moraju se umjesto koncentracija uvrstiti odgovarajući aktiviteti iona. Topljivost soli raste povećanjem ionske jakosti otopine i nastajanjem topljivih kompleksa, a opada zbog djelovanja istovrsnog iona (tzv. efekt zajedničkog iona). Otapanje soli može se postići pomakom ravnoteže, npr. vezanjem aniona ili kationa soli, redoks-procesom ili provođenjem aniona ili kationa iz soli u stabilan kompleks.

Neke soli otopljene u vodi mijenjaju neutralnu reakciju vode. To su reakcije *hidrolize*. Otopine tih soli reagiraju bazno ili kiselo, već prema tome da li sol sadrži anion neke slabe kiseline ili kation neke slabe baze. Naime, anioni slabe kiseline, odnosno kationi slabe baze reagiraju s molekulama vode, pri čemu nastaju molekule slabe kiseline, odnosno slabe baze i oslobađaju se ioni  $\text{H}^+$  ili  $\text{OH}^-$ ; uspostavlja se ravnoteža hidrolize. Soli slabe baze i slabe kiseline reagiraju uglavnom neutralno, a pomak ravnoteže vode ovisi o jakosti kiseline i baze koje stvaraju sol. Otopina koja sadrži slabu kiselinu i njoj odgovarajuću sol, odnosno slabu bazu i njoj odgovarajuću sol, naziva se *puferska* ili *tamponska otopina* (v. *Električna mjerenja*, TE3, str. 666). Zbog efekta zajedničkog iona takve otopine imaju konstantan pH, pa se dodatkom lužine ili kiseline puferskoj otopini njen pH ne mijenja. Puferske otopine veoma su važne u svim reakcijama u kojima se oslobađaju ioni  $\text{H}^+$  i  $\text{OH}^-$ , a koje se moraju odvijati uz konstantan pH. Mnogo se primjenjuju u metodama separacije i detekcije, te u biokemiji, enzimologiji, fiziologiji i medicini za održavanje optimalnog pH. Hendersonova jednadžba izražava ovisnost pH o koncentraciji soli  $c_S$  i kiseline  $c_K$  koje čine pufer:

$$\text{pH} = \text{p}K_K + \log \frac{c_S}{c_K} \quad (8)$$

Jednadžba vrijedi za pH 4...10. Kapacitet pufera prosuđuje se prema količini neke jake kiseline ili baze koja u puferu uzrokuje određenu promjenu pH. Najpoznatiji puferi su smjese:  $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$  i  $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ .

### POTENCIOMETRIJSKA ODREĐIVANJA

Elektromotorna sila članka, koji se sastoji iz para elektroda uronjenih u elektrolit, ovisi o koncentraciji pojedinih ionskih vrsta u otopini. Potencijal neke elektrode mjeri se tako da se ona kombinira s nekom referentnom elektrodom i uključi u obliku ćelije u mjerno kolo nekog elektrometra. Potenciometrijska mjerenja u analitičkoj kemiji primjenjuju se na dva načina. Iz rezultata jednog mjerenja izračuna se koncentracija određene ionske vrste (npr. potenciometrijsko određivanje pH i određivanje koncentracije nekih drugih iona u otopini), ili se iz mjerenja elektromotorne sile takva članka indicira završna točka titracije, a titra se kao i u ostalim titrimetrijskim određivanjima.

**Određivanje pH (pH-metrija).** Potenciometrijska metoda određivanja pH temelji se na činjenici da potencijal nekih elektroda

ovisi linearno o pH elektrolita u koji su uronjene. Ta se mjerenja mogu provesti na bilo kojem članku u kojem je jedna elektroda referentna, a druga reverzibilna na aktivitet vodik-iona. Da se difuzijski potencijal na granici različitih elektrolita sveđe na najmanju mjeru, otopine elektrolita odjeljuju se pomoću elektrolitičkog mosta. Nekoj otopini X definiran je pH pomoću poznatog pH standardne otopine S mjerenjem elektromotorne sile (EMS) članka  $E_X$ :

Pt,  $\text{H}_2$ |otopina X|elektrolitički most|referentna elektroda, te članka  $E_S$ :

Pt,  $\text{H}_2$ |otopina S|elektrolitički most|referentna elektroda.

Tako definiran pH otopine X iznosi:

$$\text{pH}_X = \text{pH}_S + \frac{E_X - E_S}{0,0591} \quad (9)$$

Umjesto vodikove elektrode Pt,  $\text{H}_2|a_{\text{H}^+}$  često se upotrebljavaju slijedeće elektrode reverzibilne na  $a_{\text{H}^+}$ : staklena, kinhidronska, antimonska i elektroda sa živa-oksikom. Za otopine kojima je koncentracija manja od  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  vrijedi odnos:

$$\text{pH} = -\log(c_{\text{H}^+} \cdot \gamma) \pm 0,02, \quad (10)$$

gdje je  $\gamma$  koeficijent aktiviteta izražen u  $\text{mol dm}^{-3}$ .

Za što točnije određivanje pH (naročito staklenom elektrodom) preporučuje se slijedeći postupak. Odredi se EMS triju članaka —  $E_X$ : staklena elektroda|otopina X|otopina u mostu|referentna elektroda;  $E_1$ : staklena elektroda|otopina  $S_1$ |otopina u mostu|referentna elektroda;  $E_2$ : staklena elektroda|otopina  $S_2$ |otopina u mostu|referentna elektroda. Ako se pretpostavi linearna ovisnost EMS članka o pH i ako se članci razlikuju samo po sastavu otopina u koje je uronjena staklena elektroda, vrijedi odnos:

$$\frac{\text{pH}(X) - \text{pH}(S_1)}{\text{pH}(S_2) - \text{pH}(S_1)} = \frac{E_X - E_1}{E_2 - E_1}, \quad \text{pH}(S_1) < \text{pH}(X) < \text{pH}(S_2). \quad (11)$$

Uređaji nazvani pH-metrima elektronski su instrumenti s direktnim očitavanjem potencijala radne (indikatorske) elektrode, npr. staklene elektrode. Prije svakog mjerenja pH na instrumentu, potrebno je baždariti elektrodu uranjanjem u puferu otopinu poznatog pH. Zatim se instrument podesi tako da elektroda uronjena u poznati pufer pokazuje nominalnu vrijednost pH tog pufera. Na sličan način kao što se određuje aktivitet vodik-iona u otopini, može se odrediti i aktivitet ostalih iona u nekom elektrolitu. Elektroda kojoj potencijal ovisi o aktivitetu određenog iona kombinira se s odgovarajućom referentnom elektrodom, te se mjeri EMS tako sastavljenog članka (v. *Elektrokemija*, TE4, str. 381):

$$E = E^\circ + \frac{2,303 RT}{nF} \log a_{\text{kation}} \quad (12)$$

$$E = E^\circ - \frac{2,303 RT}{nF} \log a_{\text{anion}} \quad (13)$$

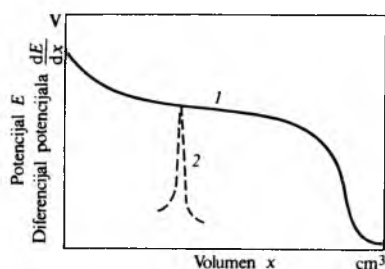
Da bi se iz odnosa napona i aktiviteta dobio odnos napona i koncentracije, potrebno je upotrijebiti Debye-Hückelovu relaciju (v. *Elektrokemija*, TE4, str. 366), koja daje odnos koncentracije i aktiviteta. Koncentracija se može odrediti i iz prikladne krivulje napon/koncentracija. Odstupanja se javljaju pri mjerenju viših koncentracija svih iona u otopini uzorka, a uzrok je što aktivitet ovisi o ukupnoj ionskoj jakosti.

**Ionskoselektivne elektrode.** Do danas je ispitano nekoliko desetaka tipova ionskoselektivnih elektroda. Princip selektivnog određivanja iona temelji se na činjenici da neki kristalni spojevi pri sobnoj temperaturi pokazuju ionsku provodljivost. Ioni se u kristalu prenose uslijed defekta kristalne rešetke, tj. zbog popunjavanja praznina slobodnim ionima. Ako je takav kristal mehanički otporan, kemijski stabilan u otopini koja se ispituje, te slabo topljiv, može se u obliku tanke pločice upotrijebiti kao elektrodna membrana. Za sve vrste ionskoselektivnih elektroda uspostavlja se kemijska ravnoteža u međufazi membrana-otopina. Potencijal selektivne elektrode ovisi o

aktivitetu selektivnosti, prisutnosti ostalih iona,  $pH$ , temperaturi i vremenu od uranjanja elektrode u otopinu do mjerenja. Selektivnost elektrode izražena je konstantom selektivnosti  $K_{MN}$ , koja određuje stupanj interferencije stranog iona  $N^{n+}$  s primarnim ionom  $M^{z+}$ . Ta se konstanta određuje eksperimentalno i ovisi o sastavu otopine i koncentraciji izmjenjivača u membrani.

Ionskoselektivne elektrode mogu biti staklene i nestaklene. *Staklene elektrode* čine grupu elektroda različitog sastava stakla, od kojih je klasična staklena elektroda za mjerenje  $pH$  samo jedan primjer (v. *Električna mjerenja*, TE3, str. 666). Upotrebljavaju se za mjerenje brzine reakcije i potencijometrijska određivanja kationa  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Rb^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ag^+$  i  $TI^+$ . Te su elektrode osjetljive na promjenu  $pH$  otopine i neotporne su u kiselim otopinama fluorida koje nagrizaju staklo. *Nestaklene elektrode* mogu biti homogene s krutom membranom, heterogene s krutom membranom i elektrode s tekućom membranom. Kao kruta membrana služi  $LaF_3$ ,  $AgCl$ ,  $AgBr$ , i  $AgI$ . Prednost je homogenih krutih membrana u niskoj cijeni, brzom reagiranju, dugom vijeku trajanja i otpornosti u kiselom i bazičnom mediju. Elektrode s heterogenom membranom sastoje se od aktivnog dijela (osjetila) i inaktivnog nosača, koji mora biti kemijski inertan, hidrofoban, fleksibilan i mora dobro prijanjati uz čestice aktivnog dijela. Najčešće se upotrebljava silikonski kaučuk u koji se uvodi aktivni materijal. U elektrodama s tekućom membranom funkciju izmjenjivača ima tekući ionski izmjenjivač. Svaki ion sposoban da uđe u fazu membrane premješta se u obliku kompleksne soli, pa selektivnost ovisi o ionskoizmjenjivačkom procesu na granici membrana-otopina. Tim se elektrodama određuju kationi  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ , te anioni  $BF_4^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $Cl^-$ . Materijal za tekući izmjenjivač mora biti viskoznan, netopljiv u vodi i mora imati dobar elektronski kontakt s uzorkom.

**Potencijometrijske titracije.** U potencijometrijskim titracijama za određivanje završne točke titracije primjenjuje se mjerenje potencijala neke elektrode uronjene u otopinu koja se titrira i reverzibilne s obzirom na vrstu iona koji se troše za vrijeme titracije (sl. 1).



Sl. 1. Krivulje potencijometrijske titracije, 1 ovisnost potencijala elektrode o volumenu dodatnog reagensa. 2 diferencijal potencijala (derivacija krivulje 1)

**Titracije kiseline i baza.** Potencijometrijska titracija osobito se upotrebljava za određivanje kiseline i baza, a kao indikatorska elektroda služi staklena elektroda. Razina platoa na kome se potencijal zadržava tokom titracije ovisi, osim ostalog, o konstanti disocijacije kiseline. Potencijal staklene elektrode jest:

$$E = E_{st}^{\circ} + \frac{2,303 RT}{F} \log \left( K_K \cdot \frac{av - c_1 x}{c_1 x} \right), \quad (14)$$

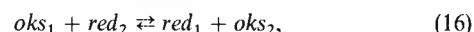
gdje je  $E_{st}^{\circ}$  standardni elektrodni potencijal staklene elektrode,  $a$  početna koncentracija kiseline,  $v$  volumen kiseline,  $c_1$  koncentracija titranta,  $x$  dodana količina baze. U sredini platoa potencijal je određen samo konstantom disocijacije kiseline  $K_K$ :

$$-\log K_K = pK_K = (pH)_{1/2}, \quad (15)$$

pa se na taj način mogu odrediti konstante disocijacije slabih kiselina i baza. Točka završetka titracije određena je točkom infleksije na titracijskoj krivulji. Ona se može točnije odrediti

ako se registrira titracijska krivulja kao funkcija dodanog volumena titranta, pa se tada pojavljuje oštar maksimum.

**Redoks-titracije.** Ravnoteže potencijala u smjesi nekog redoks-sustava mogu se primijeniti u oksidoredukcijskim titracijama. Točka ekvivalencije određuje se potencijometrijski. Pomoću elektrolitičkog mosta priključuje se neka referentna elektroda, a tokom titracije neprekidno se mjeri EMS, odnosno potencijal indikatorske elektrode. Indikatorska elektroda može biti od metala kojemu je elektrodni potencijal pozitivniji od redoks-potencijala redoks-sustava u otopini. To su najčešće elektrode od platine, zlata, srebra ili žive. Redoks-reakcije općenito se odvijaju prema jednadžbi:



gdje su *oks* i *red* oznake za oksidirani i reducirani oblik spoja 1 ili 2.

Redoks-elektrode poprimaju potencijal:

$$E_1 = E_1^{\circ} + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{c_{oks_1}}{c_{red_1}}, \text{ odnosno}$$

$$E_2 = E_2^{\circ} + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{c_{oks_2}}{c_{red_2}}, \quad (17)$$

gdje su  $c_{oks}$  i  $c_{red}$  oznake za koncentraciju oksidiranog i reduciranog oblika spoja 1 ili 2.

Reakcija se odvija tako dugo dok ne bude  $E_1 = E_2$ , što predstavlja uvjet ravnoteže redoks-sustava. Postoji mnogo redoks-titracija, uključujući poznate oksidacije s kalij-permanganatom i kalij-dikromatom. Redoks-reakcije teku sporije od ionskih reakcija. Brzina reakcije može se povećati povišenjem temperature sustava i dodatkom katalizatora. U nekim redoks-reakcijama (obično u organskim redoks-sustavima) sudjeluju vodik-ioni, pa i  $pH$  može utjecati na brzinu titracije.

**Taložne titracije.** Te se titracije osnivaju na reakcijama tipa:



a nastali spoj  $A_n B_m$  teško je topljiv. Čest je primjer za potencijometrijsku taložnu titraciju reakcija halogenid-ionu s otopinom srebro-nitrata. Kao indikatorska elektroda služi srebrna žica, kojoj potencijal ovisi o koncentraciji srebro-ionu u otopini. Kako se tokom titracije taloži srebro-halogenid, koncentracija srebro-ionu u otopini opada. Smanjenje koncentracije srebro-ionu najizrazitije je u točki ekvivalencije, a sveukupni efekt na potencijal u toku titracije isti je kao i u ostalim potencijometrijskim titracijama. Završna točka titracije poklapa se s najvećom promjenom potencijala elektrode s obzirom na volumen dodane otopine titranta. Mnoge se reakcije taloženja hidroksida, bazičnih soli i oksida mogu pratiti promjenom vrijednosti  $pH$ . Stvaranje stabilnih kompleksa metalnih iona može se također pratiti potencijometrijskim titracijama. To je osobito pogodno kad nastaje samo jedan stabilan kompleks u širokom području koncentracije. Tako je, npr., poznato određivanje nikla, bakra, kobalta i kadmija pomoću cijanid-ionu.

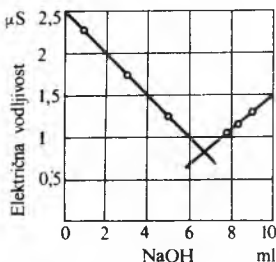
Sastavni dijelovi uređaja za potencijometrijsku titraciju jesu potencijometar, elektrolitska ćelija, referentna i indikatorska elektroda, te uređaj za titriranje. Za automatska potencijometrijska određivanja postoje dva tipa komercijalnih instrumenata: s jednim se automatski registrira EMS kao funkcija dodanog volumena titranta, a u drugom se dodavanje reagensa prekida u momentu završne točke titracije.

## KONDUKTOMETRIJSKA TITRACIJA

Električna vodljivost otopina ovisi o prirodi i koncentraciji elektrolita. To omogućuje da se točka završetka titracije odredi iz promjene vodljivosti u titracijama koje se temelje na reakcijama neutralizacije, supstitucije i taloženja.

Titrira se u posudama sa stalnim razmakom elektroda ili s definiranim otporom. Otopina kojom se titrira mora biti  $20 \cdot 100 \times$  koncentriranija od otopine koja se titrira. Volumen dodane otopine nakon postizavanja točke ekvivalencije ne treba prijeći 2% volumena titrirane otopine, jer se vodljivost razrjeđenjem mijenja. Pri egzaktnim mjerenjima radi se u termostatu.

Standardna otopina dodaje se postepeno i nakon svakog dodatka mjeri se vodljivost (o mjerenju vodljivosti v. i *Električna mjerenja*, TE3, str. 620). Tok titracije prikazuje se grafički (sl. 2); točka završetka titracije nalazi se u sjecištu dvaju pravaca. Mjerenje je to točnije što je oštiji kut koji ti pravci zatvaraju. Uspješno se može titrirati u elektrolitu do najniže koncentracije  $10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>. U reakcijama neutralizacije kiselina bazom, vodik-ion, koji dobro vodi električnu struju, zamjenjuje se metalnim ionom, kojemu je vodljivost manja.



Sl. 2. Krivulja konduktometrijske titracije klorovodične kiseline otopinom natrij-hidroksida

Zato vodljivost tokom titracije opada, tj. smanjuje se dodatkom baze. U točki završetka titracije vodljivost ima najnižu vrijednost, a dodatkom baze nakon točke završetka titracije vodljivost raste zbog porasta koncentracije dobro vodljivog hidrokso-iona. Prednost te metode je u tome što se točka završetka titracije lako određuje jer se nalazi u sjecištu dvaju pravaca i što se može titrirati bez obzira na boju otopine. Upotrebljava se uvijek ista ćelija i eliminiraju se pogreške nastale hidrolizom, disocijacijom i topljivošću. Nedostatak metode je u tome što veće količine stranog elektrolita smetaju, jer se smanjuje relativna promjena vodljivosti. Metoda je pogodna za indicaciju završetka titracije slabih kiselina i baza, ali se pri tome mora uzeti u obzir utjecaj hidrolize i prema jačini kiseline odabrati prikladnu koncentraciju otopina. Srednje jake kiseline s konstantom disocijacije oko  $10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> mogu se točno titrirati ako im je koncentracija oko 0,1 mol/dm<sup>3</sup>. Ako je konstanta disocijacije  $10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>, koncentracija treba biti 0,001 mol/dm<sup>3</sup>. Konduktometrijske titracije uspješno se primjenjuju za taložne reakcije i reakcije u kojima se stvaraju kompleksi. Pogreške mogu nastati zbog adsorpcije na talogu, spornosti taloženja i nestabilnosti kompleksa. Upotrebljavaju se i u redoks-titracijama, ali samo ako je razlika vodljivosti oksidiranog i reduciranog oblika dovoljno velika.

**Konduktometrija pomoću struje visoke frekvencije i visokog napona.** Vodljivost mjerena strujom visoke frekvencije pokazuje veće vrijednosti. Taj efekt ovisi o visini frekvencije i vremenu relaksacije ionske atmosfere. Da dođe do porasta vodljivosti, vrijeme oscilacije mora biti kraće od vremena relaksacije. Vodljivost otopine elektrolita može također porasti i ako se mjeri u jakom električnom polju od oko 20000 V/cm (Wienov efekt). Slabim kiselinama i bazama disocijacija se povećava. Titracija pomoću struje visoke frekvencije prikladna je za sustave kojima se mijenja koncentracija (taložne reakcije, reakcije stvaranje kompleksa), no mjerenje je moguće i u sustavima u kojima brze ione zamjenjuju spori ili obrnuto, te u redoks-reakcijama, jer se mijenja naboj čestica. Ta se metoda može primijeniti i uz velika razrjeđenja. Posuda s otopinom stavlja se u polje visokofrekventnog oscilatora, a zbog promjene sastava otopine tokom titracije mijenja se napon ili frekvencija. Radi lakše stabilizacije frekvencije najčešće se prati njezina promjena. Grafički se prikazuje ovisnost frekvencije ili napona o volumenu dodanog reagensa, a točka završetka titracije nalazi se na prijelomu te krivulje. Za te titracije nisu potrebne elektrode. Posuda s otopinom predstavlja promjenljivi kapacitet, jer se tokom titracije mijenja dielektrična konstanta otopine, pa se zbog toga mijenja i frekvencija.

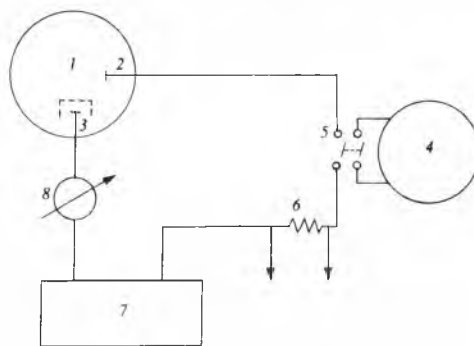
### KULOMETRIJA

Količina elektriciteta koja prolazi kroz neki sustav u kojem se na svakoj elektrodi kvantitativno odvija po jedna reakcija, tj. koji se pokorava Faradayevim zakonima, može poslužiti

za praćenje neke elektrokemijske reakcije. Na tom se zasniva kulometrijska analiza, koja može biti direktna i indirektna. U direktnoj analizi gravimetrijski se određuje masa depolarizatora izlučenog na elektrodi. Indirektna ili posredna kulometrijska analiza sastoji se u elektrokemijskom stvaranju reaktanta koji kemijski reagira sa tvari koja se određuje, pa se tako znatno proširuju mogućnosti primjene. Ta se metoda naziva *kulometrijskom titracijom*. Ona ima prednost pred ostalim titrimetrijskim metodama onda kad je reaktant nestabilan, kad zahtijeva dugotrajnu pripremu ili kad je potrebna mala količina reaktanta, jer se on stvara u otopini koja se analizira. Odnos između jakosti električne struje, trajanja elektrolize i broja ekvivalenata nastalog reaktanta (Faradayev zakon) određen je izrazom:

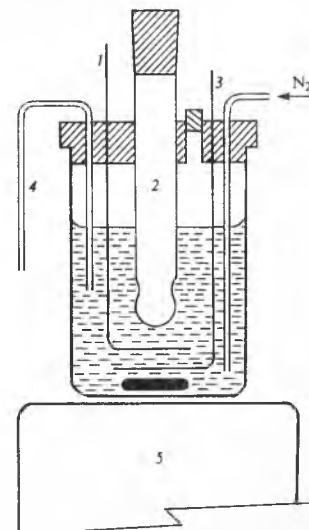
$$M = \frac{It}{n96487}, \quad (19)$$

gdje je  $I$  jakost struje (u amperima),  $t$  vrijeme (u sekundama),  $n$  broj izmijenjenih elektrona po molekuli. Na temelju toga izračunava se količina reaktanta, pa prema tome i količina analizirane tvari. Uređaj za kulometrijsku titraciju (sl. 3) sastoji se od izvora konstantne struje, točnog mjerila vremena i kulometrijske ćelije (sl. 4). U ćeliji se nalazi i generatorska elektroda, na kojoj se elektrokemijski stvara titrant. Generatorske elektrode najčešće su od platine, zlata, srebra ili žive.



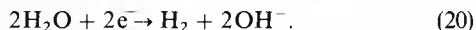
Sl. 3. Uređaj za kulometrijsku titraciju uz konstantnu struju. 1 ćelija, 2 generatorska elektroda, 3 pomoćna elektroda, 4 mjerilo vremena, 5 slopka, 6 otpornik, 7 izvor konstantne struje, 8 ampermetar

Kulometrija je vrlo točna metoda, jer se dva bitna parametra, struja i vrijeme, mogu vrlo točno mjeriti. Može se upotrijebiti za sve vrste titracija za količine 1 μg–100 mg, a pogreška je metode 0,1–0,3%. Za indukciju završne točke titracije upotrebljavaju se kiselobazni i redoks-indikatori, a od instrumentalnih tehnika potenciometrija, amperometrija i spektrofotometrija.

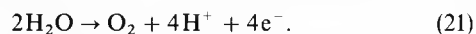


Sl. 4. Ćelija za kulometrijsku titraciju kiselina. 1 platinska elektroda, 2 staklena (indikatorska) elektroda, 3 pomoćna (srebrna) elektroda, 4 elektrolitski most, 5 magnetska miješalica

Za kulometrijsko određivanje jakih i slabih kiselina reaktant je hidroksid-ion koji se stvara elektrolizom vode na platinskoj elektrodi:



Da ne bi došlo do anodnog stvaranja nepoželjnog vodik-iona, potrebno je anodu izolirati u odvojenoj posudi. Za titraciju baza potreban vodik-ion dobiva se elektrolitskom oksidacijom vode:



Zbog moguće reverzibilne reakcije anodni prostor odvaja se od katodnog poluporoznom membranom.

U taložnim kulometrijskim titracijama upotrebljava se srebrna elektroda. Nastali srebro-ion omogućuje određivanje halogenid-iona, a moguće je i određivanje nekih organskih spojeva. U kulometrijskim titracijama kompleksnih spojeva etilendiamintetraoctena kiselina (EDTA) stvara se redukcijom stabilnog Hg(II)-EDTA kompleksa na srebrnoj katodi i brzo reagira s nekim metalnim ionom iz otopine stvarajući ponovno komplekse. Taj se postupak najčešće primjenjuje za titraciju iona  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , ali se može proširiti na sve metalne ione s kojima EDTA stvara komplekse. I kulometrijske titracije za redoks-sustave mogu se primijeniti u vrlo širokom području.

LIT.: L. Meites, Polarographic techniques. Interscience Publishers, New York 1958. — T. Moeller, Quantitative analysis. McGraw-Hill, New York 1958. — I. Filipović, P. Sabioncello, Laboratorijski priručnik, I dio, knjiga druga. Tehnička knjiga, Zagreb 1960. — A. F. Wells, Structural inorganic chemistry. Oxford University Press, Oxford 1962. — G. Charlot, Chimie analytique generale. Masson et C<sup>ie</sup>, Paris 1967. — R. Belcher, C. L. Wilson, New methods of analytical chemistry. Chapman and Hall, London 1967. — E. C. Potter, Elektrokemija. Školska knjiga, Zagreb 1968. — F. Seel, Grundlagen der analytischen Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1970. — Analytikum (34 autora). VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1972. — E. Grunwald, L. J. Kirschenbaum, Introduction to quantitative chemical analysis. Prentice-Hall, London 1972. — I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija. Školska knjiga, Zagreb 1973. — D. G. Peters, J. M. Hayes, G. M. Hieftje, Chemical separations and measurements. Saunders Golden Series, London 1974. — D. A. Skoog, D. M. West, Fundamentals of analytical chemistry. Holt, Rinehart & Winston, New York 1974.

Lj. Bokić Š. Cerjan-Stefanović

**KISIK, kiseonik** (oxygenium, O), kemijski element (at. br. 8, at. masa na  $^{12}\text{C}$  skali 15,9994), prvi u VIB skupini periodskog sustava, kojoj pripadaju još i sumpor (S), selen (Se), telur (Te) i polonij (Po). Često se ti elementi nazivaju halkogeni (od grčkog  $\chi\alpha\lambda\kappa\acute{o}\varsigma$  halkos *bakar, bronca* i  $\gamma\epsilon\nu\nu\acute{\alpha}\omega$  genao *stvoriti*), što znači *oni koji čine rude*, jer su najčešće zastupljeni u rudama.

Korijeni rada na otkrivanju kisika nalaze se u naslućivanjima starih grčkih i arapskih filozofa o vezama između zraka, života i vatre. Iako još nepoznat, kisik se iz zraka već u II st. počeo upotrebljavati u tehničke svrhe za prisilno pirenje vatre različitim pihalima.

Takvo se stanje zadržalo sve do XV st. kad se Leonardo da Vinci na temelju svojih istraživanja vrlo približio točnom objašnjenju gorenja i disanja, a time i postojanja kisika. Ustvrdio je da je zrak smjesa različitih sastojaka i da ga vatra proždire hraneći se jednim njegovim dijelom, te da životinje koje dišu ne mogu živjeti tamo gdje ne može gorjeti vatra.

Ali još dugo nakon toga kisik nije bio otkriven. Što više, pogrešna flogistonska teorija G. E. Stahla (v. *Kemija*) toliko je otežala ispravnu interpretaciju rezultata brojnih eksperimenata u vezi s gorenjem da ni osamdesetak godina nakon njena objavljivanja (1697) ni C. W. Scheele ni J. Priestley, koji su nezavisno jedan od drugoga početkom sedamdesetih godina XVIII st. stvarno dobili kisik i ispitili neka njegova važna svojstva, nisu shvatili puno značenje svoga otkrića. Utjecaj flogistonske teorije na njih bio je toliko jak da je Priestley opisivao kisik kao deflogistirani zrak, a Scheele kao vatreni zrak, i to kao jednu komponentu topline (druga je trebala biti flogiston).

Ispravnu interpretaciju Scheeleova i Priestleyjeva otkrića, potkrijepljenu još i vlastitim rezultatima ispitivanja gorenja, među ostalim i da se zrak sastoji od dva plina u omjeru od 1:4, objavio je 1775. godine A. L. Lavoisier. On je i dao (francusko) ime kisiku oxygène (prema grčkom  $\alpha\acute{\iota}\omicron\varsigma$  oksos *kiselina* i  $\gamma\epsilon\nu\nu\acute{\alpha}\omega$  genao *stvoriti*), jer je mislio da je kisik sastojak svake kiseline. Bez obzira na to što takav zaključak nije bio posve ispravan, Lavoisierovo potpuno razumijevanje prirode zraka i procesa izgaranja bila je najvrednija temeljna spoznaja za dalji razvoj kemije.

Tehnička je proizvodnja kisika počela 1889. u engleskoj tvrtki Brin's Oxygen Co. postupkom izdvajanja iz zraka pomoću barij-oksida. Suvremena proizvodnja kisika počela se razvijati 1902. u Njemačkoj kad je C. Linde izgradio prvo postrojenje za rektifikaciju ukapljenog zraka. Ta se proizvodnja

dosta brzo razvijala pod utjecajem potrošnje kisika, najprije (od 1903) za autogenu obradu metala, a zatim (od 1914) za spaljivanje amonijaka u proizvodnji nitrata kiselina, te (od 1932) za rasplinjavanje čvrstih goriva i (od 1949) za proizvodnju lijevanog čelika.

Prirodni je kisik smjesa od tri stabilna izotopa (tabl. 1). Izotopski mu sastav može malo varirati, već prema porijeklu. Tako npr. sadržaj izotopa  $^{18}\text{O}$  vode varira među nekim prirodnim izvorima, a u oceanima s dubinom. Ipak, te razlike izotopskog sastava ne mogu promijeniti atomsku masu prirodnog kisika za više od  $\pm 0,0003$  jedinica. Osim prirodnih, poznato je još pet radioaktivnih izotopa kisika (tabl. 2). Svi su oni dobiveni nuklearnim reakcijama i ne pojavljuju se u prirodnom kisiku. Vremena su poluraspada radioaktivnih izotopa kisika previše kratka da bi se mogla ispitati njihova svojstva, osim možda za izotop  $^{15}\text{O}$ .

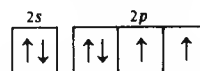
Tablica 1  
IZOTOPSKI SASTAV I ATOMSKE MASE IZOTOPA  
PRIRODNOG KISIKA

Izotop	Atomska masa prema $^{12}\text{C}$	Sadržaj u prirodnom kisiku, mas. %
$^{16}\text{O}$	15,994915	99,7587
$^{17}\text{O}$	16,999134	0,0374
$^{18}\text{O}$	17,999160	0,2039

Tablica 2  
UMJETNI IZOTOPI KISIKA

Izotop	Vrijeme poluraspada s	Zračenje
$^{13}\text{O}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$	$\beta$
$^{14}\text{O}$	73	$\beta$
$^{15}\text{O}$	122	$\beta$
$^{19}\text{O}$	29,4	$\beta$
$^{20}\text{O}$	14	$\beta$

**Svojstva atoma kisika.** Elektronska konfiguracija kisika jest  $1s^2 2s^2 2p^4$ , odnosno u shematskom prikazu druge energetske razine:



Na temelju postojanja dvaju nesparenih elektrona u toj konfiguraciji i nekih svojstava atoma kisika može se dobro predvidjeti kemijsko ponašanje kisika (tabl. 3).

Tablica 3  
NEKA SVOJSTVA ATOMA KISIKA

Ionizacijski potencijal	I	eV	13,614	
	II	eV	35,146	
	III	eV	54,935	
	IV	eV	77,394	
Elektronski afinitet	I: O(g)	$\text{O}^-(\text{g})$	eV	$1,478 \pm 0,002$
	II: O(g)	$\text{O}^{2-}(\text{g})$	eV	$-7,8 \pm 0,3$
Kovalentni polumjer		nm	0,073	
Ionski polumjer		nm	$0,139 \pm 0,0004$	
Van der Waalsov polumjer		nm	$\sim 0,15$	
Elektronegativnost (koeficijent)			3,5	

Premda je elektronska konfiguracija kisika analogna elektronskoj konfiguraciji ostalih halkogenih elemenata ( $ns^2 np^4$ ), ipak se njegovo kemijsko ponašanje razlikuje od kemijskog ponašanja ostalih članova skupine. Te razlike postoje u prvom redu zbog toga jer kisik na najvišoj energijskoj razini nema *d*-orbitala kao ostali halkogeni elementi, pa su mu kemijske mogućnosti ograničene na samo dvije kovalentne veze. Ostali članovi VIB skupine nemaju tih poteškoća, pa broj kovalentnih veza u njihovim kemijskim spojevima može iznositi četiri ili šest, već prema tome da li je u *d*-orbitalu prešao jedan *p*-elek-