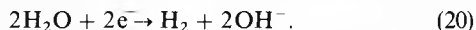
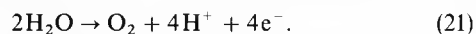


Za kulometrijsko određivanje jakih i slabih kiselina reaktant je hidroksid-ion koji se stvara elektrolizom vode na platinskoj elektrodi:



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  $\chi\alpha\lambda\kappa\omicron\varsigma$  halkos *bakar, bronca* i  $\gamma\epsilon\nu\nu\alpha\omega$  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  $\omicron\zeta\omicron\varsigma$  oksos *kiselina* i  $\gamma\epsilon\nu\nu\alpha\omega$  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 nitratne kiseline, 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  $^{15}\text{O}$ .

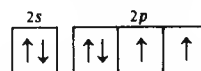
Tablica 1  
IZOTOPSKI SASTAV I ATOMSKE MASE IZOTOPA  
PRIRODNOG KISIKA

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-

tron ili, osim njega, još i jedan  $s$ -elektron. Drugi činilac, zbog kojeg se kisik u spojevima razlikuje od ostalih članova skupine, jest mali polumjer njegova atoma. Zbog toga atom kisika može u spojevima graditi i dvostruku vezu koja nije utvrđena u spojevima ostalih članova skupine, osim nekoliko iznimaka u spojevima sumpora.

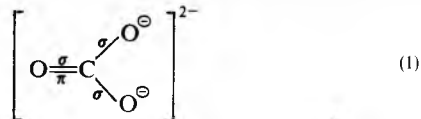
Kisik se spaja sa svim elementima periodskog sustava, osim s helijem i neonom. U tim spojevima kisik može biti povezan s drugim elementima na različite načine. Te se mogućnosti načelno daju svrstati u tri skupine: atom kisika može izgubiti elektron, pa se kao neka vrsta kationa može vezati s drugim atomima pretežno ionskom vezom, ili može primiti dva elektrona i postati ion sa dva negativna naboja,  $O^{2-}$ , pa se opet može pretežno ionski vezati s drugim atomima, ili se može vezati s drugim atomima pretežno kovalentnim vezama.

Kako je ionizacijski potencijal atoma kisika veći od ionizacijskog potencijala molekule kisika (12,07 eV), kationski kisik je u svim poznatim slučajevima povezan s nekim poliatomskim oblikom (npr. u spoj  $O_2^+ PtF_6^-$ ). Međutim, takvi su spojevi rijetki, pa se općenito može reći da se kemija kisika ne zasniva na njegovu kationskom obliku.

Nastajanje je kisikova iona sa dva negativna naboja,  $O^{2-}$ , povezano sa znatnim utroškom energije (7,8 eV, odnosno 751,67 kJ/mol). Zbog toga takav ion može nastati samo pri spajanju s elementima najmanje elektronegativnosti, dakle opet u ograničenom broju slučajeva.

Kovalentno se atom kisika vezuje sa drugim atomima ili atomskim skupinama sa dvije  $\sigma$ -veze, npr. u  $H_2O$ , odnosno  $(CH_3)_2O$ , ili sa  $\sigma$ -vezama i  $\pi$ -vezama, npr. u  $CO$ , odnosno  $>C=O$ . Tome treba dodati još i pojavu delokaliziranih molekularskih orbitala, npr. u ionu  $CO_3^{2-}$ , u kojemu se, smatra se, svaka veza ugljika i kisika sastoji od jedne  $\sigma$ -veze i  $1/3$   $\pi$ -veze. (Red veze kisika između jedan i dva vrlo je čest.)

Takve se veze lako mogu protumačiti polazeći od spojeva u kojima kisik ima formalni naboj  $-1$ . Zamišlja se da u tim spojevima atom kisika prima jedan elektron od kationa ili od atoma s kojim se spaja, čime nastaje ion s jednim negativnim nabojem,  $O^-$ , i s preostalim nesparenim elektronom daje s nesparenim elektronom drugog atoma jednu  $\sigma$ -vezu. Tako karbonat-ion ima dva negativna naboja koja potječu od kationa. Zamišlja se da dva atoma kisika primaju po jedan od ta dva elektrona, pa postaju ioni s jednim negativnim nabojem i s preostalim nesparenim elektronom čine dvije  $\sigma$ -veze s atomom ugljika. Treći atom kisika veže se s atomom ugljika jednom  $\sigma$ -vezom i jednom  $\pi$ -vezom:



Takav je pristup, naravno, samo formalan, jer stvarni naboj atoma kisika u nastalom ionu zavisi od razlike elektronegativnosti spojenih atoma. Osim toga, ta predodžba strukture karbonat-ionu nije u skladu s eksperimentima utvrđenim činjenicama prema kojima su sve tri veze ugljika i kisika u karbonat-ionu jednake. Teorija molekularskih orbitala objašnjava to delokaliziranim  $\pi$ -vezom.

U vezama atoma kisika u mnogim spojevima važnu ulogu ima i njegovo svojstvo da je unatoč velikoj elektronegativnosti elektron-donor. Ta je sposobnost kisikova atoma uzrokovana elektronskim parovima u  $s$ -orbitali i  $p$ -orbitali. Tako je voda ligand u mnogim kompleksnim spojevima različitih metala. U mnogim slučajevima donorska sposobnost elektronskih parova kisika dovodi do tetraedarske koordinacije, pa se smatra da su i elektronski parovi vezanoga kisikova atoma također približno u  $sp^3$ -hibridnim orbitalama.

Navedene mogućnosti kisikova atoma u stvaranju spojeva pokazuju da je to složeni proces, npr. znatno složeniji nego proces nastajanja spojeva klora. (Tome doprinosi i mnogo veća energija veze kisikove molekule.) Zbog toga je kisik, osim u katalitičkim procesima, relativno inertan na običnoj temperaturi, pa može postojati u elementarnom stanju kao sastojak atmosfere u golemim količinama:  $\sim 1,11$  Pt (petatona =  $10^{15}$  t).

Inače, pod povoljnim uvjetima, osobito na visokoj temperaturi, kad postoji u atomnom stanju, kisik može lako stvarati spojeve na već opisane načine. Zbog toga se još veća masa kisika nalazi vezana u spojevima Zemljine kore:  $\sim 46,6$  mas. % Zemljine kore.

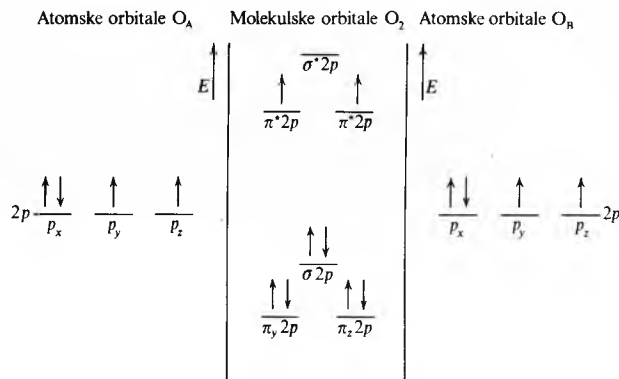
## ELEMENTARNI KISIK

Nespareni elektroni u  $p$ -orbitalama omogućuju vezanje dvaju kisikovih atoma  $\sigma$ -vezom i jednom  $\pi$ -vezom, pa je elementarni kisik plin sa dvoatomnom molekulom  $O_2$  (tabl. 4).

Tablica 4  
NEKA SVOJSTVA MOLEKULE KISIKA

Energija veze po molekuli	eV	$5,114 \pm 0,002$
Ionizacijski potencijal	eV	$12,075 \pm 0,01$
Udaljenost između jezgara kisikovih atoma u molekuli (prema UV spektru)	nm	0,1207398
Elektronski afinitet	prvi $\rightarrow O_2^-$	eV $0,43 \pm 0,01$
	dvostruki $\rightarrow O_2^{2-}$	eV $-6,7 \pm 0,6$

**Svojstva molekule kisika.** Veza se u molekuli kisika na vrlo jednostavan način može prikazati strukturom  $O=O$ . Međutim, u takvoj bi strukturi trebali biti spareni svi elektroni, pa bi molekula kisika trebala biti dijamagnetična. Ali, eksperimentalni podaci pokazuju da je molekula kisika paramagnetična i da taj paramagnetizam odgovara dvama nesparenim elektronima. Sa stajališta teorije valentne veze to bi se moglo objasniti bilo trielektronskom vezom, bilo primjenom tzv. dvostrukog kvarteta. Sa stajališta teorije molekularskih orbitala, paramagnetizam kisikove molekule može se objasniti sa dva nesparena elektrona u razvezujućim  $\pi^*$ -molekularskim orbitalama (sl. 1). Prema tome, red je veze (mjera za jakost veze koja se dobiva dijeljenjem razlike broja vezujućih i razvezujućih elektrona sa 2, koliko ih je u jednom paru kao jednoj vezi) kisikove molekule 2.



Sl. 1. Shema smještaja  $p$ -elektrona u vezujuće  $\sigma$ - i  $\pi$ - i razvezujuće  $\pi^*$ -molekulske orbitale kisika

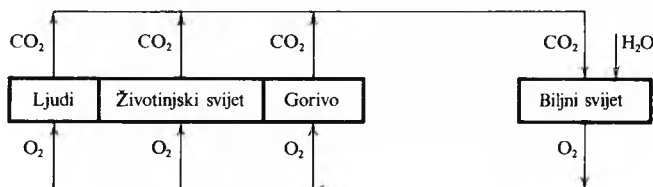
Premda je energijska razina molekularskih orbitala  $\pi_y 2p$  i  $\pi_z 2p$  iznad razine  $\sigma 2p$ , izgleda da je, zbog velikih energijskih razlika između orbitala  $2s$  i  $2p$  kisikova atoma, ipak prikladnije prikazati raspored energijskih razina molekularskih orbitala elementarnog kisika kao na sl. 1.

Prema podacima iz tabl. 4 energija je veze kisikove molekule 492,8 kJ/mol. Budući da je to mnogo više od energije veze klorove molekule (238,6 kJ/mol), kisik teže kemijski reagira od klor, osobito na nižim temperaturama. Molekula se  $O_2$  može razoriti na dva atoma tek dovođenjem velikih količina energije na visokim temperaturama. Tek onda kisikovi atomi reagiraju s drugim atomima na opisani način.

Molekula se kisika dosta lako ionizira, jer joj je razmjerno lako oduzeti jedan elektron iz razvezujuće molekulske orbitale. Time se povećava red veze na 2,5 pa su u molekularskom ionu  $O_2^+$  atomi kisika vezani jačom vezom nego u molekuli  $O_2$ . Zbog toga je također lakše ukloniti jedan elektron iz molekule nego iz atoma kisika.

**Kružni tok kisika u prirodi** (sl. 2) rezultat je fotosinteze, životnih procesa organizama koji dišu, i gorenja. U tom procesu klorofil biljaka uzima ugljik(IV)-oksid i vodu iz atmosfere i uz pomoć energije Sunčeve svjetlosti gradi mnoštvo različitih

spojeva koji omogućuju rast biljaka. Fotosintezom se oslobađa elementarni kisik koji ulazi u atmosferu kao njen sastavni dio:  $(20,946 \pm 0,002)$  vol % suhog zraka na morskoj razini. Vjerojatno je da je sav elementarni kisik koji je danas prisutan u atmosferi nastao procesom fotosinteze.



Sl. 2. Kružni tok kisika u prirodi

Sva živa bića, osim nekih vrsta bakterija, udišu kisik. Kisik ulazi u pluća, difundira u krv i spaja se s hemoglobinom koji ga prenosi u sve dijelove tijela. Hrana ili masno tkivo oksidiraju se dajući energiju potrebnu za život i oslobađajući ugljik(IV)-oksid. Kisik se troši i za gorenje. Pri tom se također razvija ugljik(IV)-oksid. Sav se ugljik(IV)-oksid vraća u atmosferu. Time se zatvara ciklus kruženja kisika u prirodi.

**Svojstva molekularnog kisika** (tabl. 5 i tabl. 6). Plinoviti je kisik bez boje, okusa i mirisa, kapljeviti je blijedoplav, a čvrsti plavkast. Plava se boja kapljevito i čvrstog kisika može pripisati malim koncentracijama asociranih molekula kisika ( $O_2-O_2$ ). Ta se pretpostavka temelji na nestajanju boje kapljevito kisika kad on prođe kroz aktivirani silika-gel, što se objašnjava adsorpcijom molekula ( $O_2$ )<sub>2</sub>. Međutim, vjerojatno to nije jedina mogućnost intermolekularnog djelovanja, jer intenzitet različitih apsorpcijskih spektara ili vrpca u apsorpcijskim spektrima komprimiranog kisika različito varira s promjenom tlaka. Fizikalna svojstva molekule  $O_2$  koja kvantitativno ilustriraju navedena svojstva prikazana su u tabl. 5.

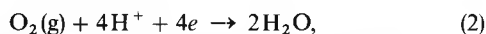
Tablica 5  
FIZIKALNA SVOJSTVA MOLEKULARNOG KISIKA

Stanje	Svojstvo/uvjeti	Vrijednost
Plinovito	gustoća pod 0,1 MPa na 0 °C	g/l 1,429
	gustoća na vrelištu	g/l 4,467
	kritična temperatura	K 154,78 ± 0,03
	kritični tlak	MPa 5,08
	kritična gustoća	g/cm <sup>3</sup> 0,408
	brzina zvuka pod 0,1 MPa na 0 °C	m/s 315,12
Kapljevito	vrelište pod 0,1 MPa	K 90,1777
	gustoća pod 0,1 MPa na 90,2 K	g/cm <sup>3</sup> 1,1407
	toplina isparivanja	kJ/mol 6,81
Čvrsto	talište	K 54,3496
	toplina taljenja na talištu	J/mol 444,3
	toplina sublimacije	kJ/mol 8,199
U trojnoj točki	temperatura tlak	K kPa 54,3496 0,152

Tablica 6  
STRUKTURA ČVRSTOG KISIKA

Kristalni razred	Dimenzije jedinične ćelije nm	Molekule u jediničnoj ćeliji
Monoklinski	$a = 0,5403 \pm 0,0005$ $b = 0,3429 \pm 0,0003$ $c = 0,5086 \pm 0,0005$	2
Romboedarski	$a = 0,4210 \pm 0,007$ $\alpha = 46^\circ 16' \pm 9'$	3
Teseralni	$a = 0,683 \pm 0,005$	8

Mnogi se metali izravno oksidiraju kisikom. Zbog toga i zbog ogromnih količina u slobodnom stanju u atmosferi elementarni je kisik najrasprostranjenije i najjeftinije oksidacijsko sredstvo. Prema potencijalu parcijalne redoks-jednadžbe



koji iznosi +1,229 V (v. *Oksidacija i redukcija*), kisik je s čisto termodinamičkog gledišta vrlo snažno oksidacijsko sredstvo u vodenim otopinama. Međutim, brzine oksidacije samo malobrojnih metala dovoljno su velike da oni mogu zamjetljivo reagirati s kisikom pod običnim uvjetima. Općenito male brzine reakcija molekularnog kisika mogu se tumačiti i velikom energijom aktivacije potrebnom za te procese, koja se svladava povećanjem temperature ili se smanjuje upotrebom katalizatora.

Kisik se slabo otapa u vodi, a nešto bolje u organskim otapalima (tabl. 7).

Tablica 7  
TOPLJIVOST KISIKA U 1 cm<sup>3</sup> NEKIH OTAPALA

Otapalo	Temperatura °C	Otopljeni kisik cm <sup>3</sup>	Uvjeti mjerenja
Voda	20	0,0308	0,1 MPa, 0 °C
	50	0,0208	
	80	0,0177	
Tetraklormetan Benzin Aceton Dietileter	25	0,302	0,1 MPa, 25 °C
	25	0,223	
	25	0,280	
	25	0,455	

**Utjecaj koncentracija kisika u zraku na organizam.** Kisik je prijeko potreban za život i ljudi i životinja, ali previše kisika može biti vrlo opasno, pa i smrtonosno. Čovjek se može relativno lako prilagoditi uvjetima u kojima je količina kisika do neke mjere veća ili manja od normalne. Na morskoj razini parcijalni je tlak kisika ~21 kPa, ali mnogi su se ljudi potpuno aklimatizirali uvjetima života i na visinama od 3000 4000 m, gdje je parcijalni tlak kisika mnogo niži: npr. na visini od 3000 m atmosferski je tlak samo ~0,068 MPa, a parcijalni tlak kisika samo ~14 kPa. Također ronionci s razmjerno jednostavnim aparatima za disanje rone u dubine od 30 metara gdje su izloženi tlaku ~0,3 MPa, pa moraju udisati zrak pod jednakim protutlakom, tj. kisik pod parcijalnim tlakom ~63 kPa.

Međutim, ako se čovjek izloži naglim promjenama tlaka do tih vrijednosti, bez aklimatizacije, nastupaju komplikacije. Zbog te osjetljivosti čovjeka prema tlaku i koncentraciji kisika te potrebe da se ispituju uvjeti pod kojima on može živjeti u svemiru i u velikim dubinama, u posljednje se vrijeme vrlo detaljno istražuje utjecaj viška i manjka kisika na organizam.

Utvrđeno je da umjereni višak kisika iznad obične koncentracije blagotvorno djeluje pri mnogim bolestima, npr. smetnjama u disanju, srčanim napadajima i gušenju. Liječenje je kisikom uvedeno pred nešto više od 40 godina i danas se sve više uspješno primjenjuje.

Međutim, također je utvrđeno da višak kisika, koji odgovara parcijalnom tlaku većem od ~76 kPa, nakon nekog vremena, to kraćega što je parcijalni tlak kisika veći, ali veoma zavisnog od individualnih osobina organizma, oštećuje pluća. Dulje udisanje kisika pod parcijalnim tlakom od 100 kPa ili većim uzrokuje groznicu, povraćanje, poteškoće u središnjem živčanom sustavu i druge komplikacije. Kisik pod parcijalnim tlakom od 300...500 kPa brzo uzrokuje grčenje slično napadima epilepsije. Zato je u mnogim armijama određen maksimalni i minimalni parcijalni tlak kisika kojemu određeno vrijeme smiju biti izložene posade letjelica ili podmornica. Te granice dopuštenog parcijalnog tlaka kisika mogu, npr., biti 16,7...56,7 kPa.

Još nije sasvim jasan mehanizam štetnog djelovanja velikog viška kisika. Pretpostavlja se da se sustavi različitih enzima mogu otrovati bilo izravno viškom kisika ili preko peroksida koji nastaju drugim reakcijama s kisikom. Pod velikim se parcijalnim tlakom kisika hemoglobin zasićuje njime i povećava se količina kisika otopljen u krvi. To utječe na količinu otopljenog ugljik(IV)-oksida i time se remeti puferski sustav i prijenos plinova u tijelu. Međutim, ukupni je utjecaj viška kisika vrlo složen i potrebno je još mnogo ispitivanja da se potpuno upozna.

**Tehnika proizvodnje kisika**

U industriji se kisik proizvodi ukapljivanjem i rektifikacijom ukapljenog zraka ili elektrolizom vode.

Elektrolitičkim se procesom danas proizvodi nešto manje od 0,5% od ukupne proizvodnje kisika. To je ekonomski manje povoljan postupak za dobivanje kisika i upotrebljava se uglavnom kad je uz kisik potreban i vodik (v. *Vodik*).

Do 1877. vladalo je mišljenje da je kisik jedan od tzv. permanentnih plinova, tj. plinova koji se ne mogu ukapljiti (takvima su se smatrali npr. još i dušik, vodik, helij i argon). Tada su L. Cailletet i R. Pictet u Francuskoj dobili maglu od finih kapljica zraka hlađenjem spremnika napunjenog zrakom pod velikim tlakom i zatim naglom ekspanzijom zraka kroz ventil.

Kaskadnim hlađenjem zraka dobili su Z. Wroblewski i K. S. Olszewski, u travnju 1883. na Sveučilištu u Krakovu, kapljeviti kisik u dovoljnim količinama da su se mogla ispitivati svojstva. (Par dana kasnije dobili su i ukapljeni dušik.) (Kaskadno se ukapljivanje zraka izvodi s nekoliko rashladnih postrojenja s prikladnim prenosiocima topline, spojenih tako da isparivač postrojenja što radi u višim temperaturama služi i kao kondenzator sljedećeg postrojenja koje radi na nižim temperaturama.) Međutim, taj uspjeh poljskih fizičara nije bio iskorišten u tehničke svrhe, jer su oni bili primarno zainteresirani za određivanje fizikalnih svojstava ukapljenih plinova, a ne za industrijsko dobivanje kapljevito kisika i dušika. Uostalom, njihovo je postrojenje za ukapljivanje zraka bilo pregledno i neracionalno za industrijsku upotrebu.

Međutim, C. Linde je vrlo brzo spoznao važnost ukapljivanja zraka i dao je ideju kako bi se to praktično moglo realizirati u patentu koji mu je odobren 1895. U toj je ideji bilo osnovno da se za ukapljivanje zraka, i općenito realnih plinova, pomoću izmjenjivača topline (rekuperatora) iskoristi vrlo mali pad njihove temperature koji se pojavljuje pri njihovu prigušivanju s višeg na niži tlak, tzv. prigušni efekt ili Joule-Thomsonov efekt.

Suvremeno stanje tehnike dubokog hlađenja omogućuje ukapljivanje zraka procesima koji se zasnivaju na prigušnom efektu, ili na ekspanziji strojevima, ili kaskadnom principu (ukapljivanjem i isparivanjem prenosilaca topline), ili kombinacijama tih principa.

**Ukapljivanje zraka prigušnim efektom.** Princip je idealiziranog procesa ukapljivanja zraka prigušnim efektom da se zrak najprije izotermno komprimira na ~20 MPa, pa prigušuje na atmosferski tlak pomoću prigušnog (Joule-Thomsonova) ventila, a ekspanzirani se i time ohlađeni plin vodi kroz izmjenjivače topline protustrujno komprimiranom plinu koji se time hladi. Zbog toga u početnoj fazi rada postrojenja temperatura komprimiranog plina pada sve dok se prigušivanjem ne dobije ukapljeni plin. Tada se uspostavlja stacionarni režim procesa.

Prigušivanje je izentalpijski proces ( $H = \text{const.}$ ), pa je prigušni efekt  $\mu_{JT}$  definiran izrazom

$$\mu_{JT} = \left( \frac{\Delta T}{\Delta p} \right)_H, \tag{3}$$

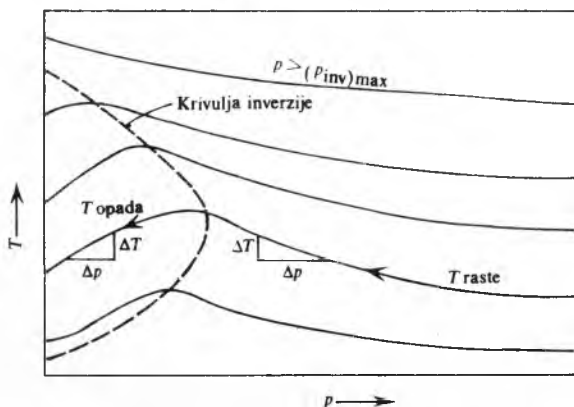
gdje je  $\Delta T$  sniženje temperature uzrokovano sniženjem tlaka  $\Delta p$ . Smanjivanjem  $\Delta p$  smanjuje se i  $\Delta T$ , pa se u graničnom slučaju dobiva diferencijalni prigušni efekt

$$\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \tag{4}$$

Eksperimentima utvrđena vrijednost prigušnog efekta za zrak jest ~2,6 °C/MPa. U načelu prigušni efekt može za svaki plin biti pozitivan i negativan, što zavisi od temperature i tlaka.

Utvrđeno je (i teorijski i eksperimentalno) da za svaki plin postoji neka temperatura (tzv. temperatura inverzije,  $T_{inv}$ ) iznad koje prigušivanjem temperatura plinu raste, a ispod nje opada. Pod malim je tlakovima za sve plinove

$$T_{inv} = (6 \dots 7) T_k, \tag{5}$$



Sl. 3.  $p$ - $T$ -dijagram izentalpijske ekspanzije realnih plinova

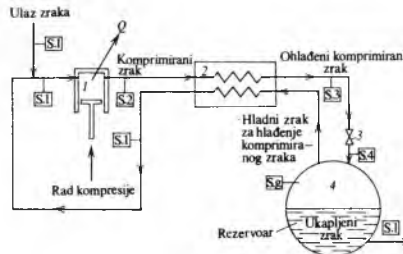
gdje je  $T_k$  kritična temperatura. Tako je za zrak  $T_k = 132,6$  K, a  $T_{inv} = 760$  K, ali je npr. za vodik  $T_k = 33,18$  K, a  $T_{inv} = 200$  K, pa se na običnoj temperaturi (~300 K) prigušivanjem zrak hladi, a vodik grije. Zbog toga se, da bi se mogao ukapljiti prigušivanjem, vodik mora prethodno ohladiti ispod -73 °C. Raalom tlaka plina iznad vrijednosti na kojima se koeficijenti  $a$  i  $b$  van der Waalsove jednačbe više ne smiju zanemariti smanjuje se vrijednost omjera  $T_{inv}/T_k$ .

Svakoj vrijednosti  $T_{inv}$  pripada jedna vrijednost inverznog tlaka  $p_{inv}$  (sl. 3). Maksimalno je inverznog tlaka

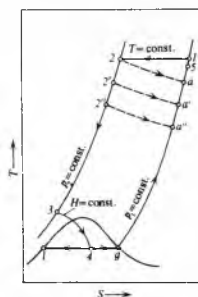
$$(p_{inv})_{maks} = 9 p_k \tag{6}$$

Budući da je diferencijalni prigušni efekt koeficijent smjera tangenti krivulja na sl. 3, u točkama se tih krivulja, gdje mu je vrijednost  $\mu_{JT} = 0$ , nalaze ekstremi ( $p_{inv}, T_{inv}$ ). Kako je  $\mu_{JT} \neq 0$  u svim točkama krivulja u području gdje je  $p > (p_{inv})_{maks}$  (vrijednost mu je tu uvijek negativna jer  $T$  raste sa smanjivanjem tlaka), te krivulje nemaju ekstrema. Svi ekstremi u dijagramu na sl. 3 leže na krivulji inverzije. Vrijednosti su  $\mu_{JT}$  desno od nje također negativne. Pozitivne su jedino u području s njene lijeve strane, pa je to područje u kojem je moguće ukapljivanje prigušivanjem.

**Lindeov princip ukapljivanja zraka prigušivanjem** (sl. 4) još uvijek je najjednostavniji od svih principa ukapljivanja plinova, pa je jednostavno i njegovo termodinamičko objašnjenje, npr. u  $TS$ -dijagramu ( $S$  je entropija), pogotovo ako se proces idealizira pretpostavkama da pri tome, osim u prigušnom ventilu, nema ireverzibilnih promjena ni tlaka ni temperature, da je sustav potpuno izoliran od okoline i da je potpuna i izmjena topline u izmjenjivaču (sl. 5).



Sl. 4. Princip jednostavnog Lindeovog procesa ukapljivanja zraka prigušivanjem. 1 kompresor, 2 izmjenjivač topline, 3 prigušni ventil, 4 spremnik ukapljenog zraka: S1...S4, Sg i S1 stanja prema sl. 5



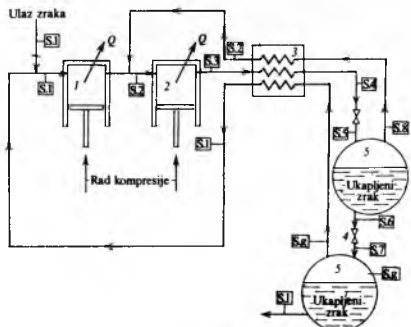
Sl. 5.  $TS$ -dijagram ukapljivanja zraka prigušivanjem. 1 kompresor, 2 izmjenjivač topline, 3 prigušni ventil, 4 spremnik ukapljenog zraka: S1...S4, Sg i S1 stanja prema sl. 5

U takvu se procesu zrak izotermno komprimira (odvođeci toplinu kompresije  $Q$ ) s uvjeta okoline (točka 1: s koordinatama  $T_1, p_1$ ) na stanje u točki 2 s koordinatama  $T_1, p_2$ . U tom stanju zrak ulazi u protustrujni izmjenjivač topline.

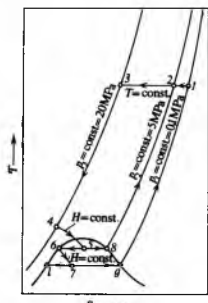
Nakon puštanja postrojenja u pogon zrak izlazi iz izmjenjivača u tom stanju, a u prigušnom ventilu prelazi u neko stanje  $a$  na izobari  $p_1$ . Budući da još nije nimalo ukapljen, sav se ohlađeni zrak u stanju  $a$  vraća kroz izmjenjivač topline u susret nadolazećem stlačenom zraku u stanju 2, pa se on prije nego stigne do prigušnog ventila nešto ohladi i stanje  $2'$  na izobari  $p_2$  u kojemu mu je temperatura jednaka temperaturi u stanju  $a$ . Pri tom se prigušeni zrak zagrije do stanja 1, komprimira i vraća u proces. Daljim se prigušivanjem zrak u stanju  $2'$  ohladi do stanja  $a'$ . Kako ni time ne nastupa ukapljivanje, također se i sav zrak u tom stanju vraća kroz izmjenjivač topline gdje dalje hladi stlačen zrak od stanja 2 na stanje  $2''$  ponovno se zagrijavajući u stanje 1. Prigušivanjem se zrak u stanju  $2''$  dalje hladi na još nižu temperaturu u stanju  $a''$ . Na taj način, što je postrojenje dulje u pogonu, zrak ispred prigušnog ventila postaje sve hladniji, pa nakon nekog vremena dospjeva u stanje 3, iz kojega prigušivanjem dospjeva u stanje 4 unutar područja dvofaznog sustava mokre pare, gdje se izlučuje ukapljeni zrak u stanju  $l$ , a ostaje neukapljena suhozasićena para u stanju  $g$ . U ustaljenom pogonu hladni zrak u stanju  $g$  hladi zrak u stanju 2 do stanja 3 zagrijavajući se, također izobarno, u stanje 1.

Naravno, u realnim uvjetima proces ne može teći na takav način, jer se zrak ne komprimira reverzibilno i izotermno, nego ireverzibilno i politropski, pa se nakon toga (izvan kompresora) hladi na temperaturu okoline, a ni izolacija sustava nije savršena niti je izmjena topline u izmjenjivaču potpuna. Zbog toga se ni zrak u stanju  $g$  ne zagrijava do stanja 1, nego do stanja 5 s nešto nižom temperaturom od točke 1.

Jednostavni Lindeov postupak kasnije je poboljšan smanjenjem gubitaka, odnosno rada potrebnog za ukapljivanje. Jedno je od tih poboljšanja ostvareno *Lindeovim postupkom s dvostrukim optokom* (sl. 6). To se poboljšanje zasniva na činjenici da se jednostavnim Lindeovim uređajem ukapljuje samo mali dio komprimiranog plina, pa nije potrebna ekspanzija sveg stlačnog zraka na tlak okolice, već se jedan njegov dio može ekspanzirirati samo do nekog tlaka između atmosferskog i kompresijskog tlaka. Dakako, time se štedi rad potreban za kompresiju.



Sl. 6. Princip Lindeovog postupka ukapljivanja zraka s dvostrukim optokom. 1 niskotlačni kompresor, 2 visokotlačni kompresor, 3 izmjenjivač topline, 4 prigušni ventili, 5 spremnici ukapljenog zraka; S.1...S.7, S.g, S.1 stanja prema sl. 7



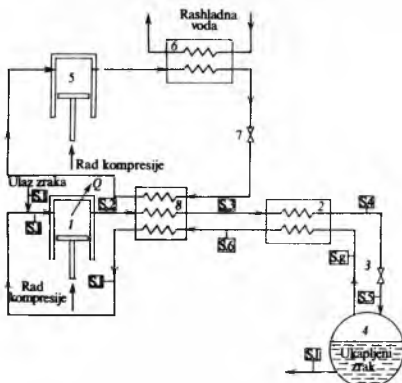
Sl. 7. TS-dijagram idealiziranog Lindeovog procesa ukapljivanja zraka s dvostrukim optokom

Naime, rad je idealizirane, izotermne kompresije određen izrazom

$$W = R T_1 \ln(p_2/p_1), \quad (7)$$

pa se smanjenjem omjera kompresije ( $p_2/p_1$ ) smanjuje rad potreban za ukapljivanje.

U idealiziranom se Lindeovu postupku s dvostrukim optokom (sl. 7) zrak najprije komprimira u stanje 2 ( $p_2 = \sim 5$  MPa,  $T_2 = T_1$ ), a zatim drugim kompresorom u stanje 3 ( $p_3 = \sim 20$  MPa,  $T_3 = T_2 = T_1$ ), zajedno sa zrakom od drugog prigušivanja koji je iz stanja 8 zagrijavanjem pri upotrebi za hlađenje u izmjenjivaču topline također dospio u stanje 2. U izmjenjivaču se toplina zrak u stanju 3 hladi u stanje 4 ( $p_3, T_4$ ), pa se prigušuje u stanje 5 ( $p_2, T_5$ ). Pri tom se ukapljuje dio zraka. Ukapljeni se zrak u stanju 6 prigušuje na stanje 7 ( $p_1, T_7$ ), a suho zasićeni zrak u stanju 8 ( $p_1, T_7$ ) vraća se preko izmjenjivača topline u stanje 1 ( $p_1, T_1$ ).



Sl. 8. Princip jednostavnog Lindeovog postupka ukapljivanja zraka s prethlađenjem. 1 kompresor zraka, 2 izmjenjivač topline, 3 prigušni ventil, 4 spremnik ukapljenog zraka, 5 kompresor rashladnog postrojenja, 6 hladnjak prenosioca topline, 7 prigušni ventil prenosioca topline, 8 isparivač rashladnog postrojenja; S.1...S.6, S.1 i S.g stanja prema sl. 9



Sl. 9. TS-dijagram idealiziranog jednostavnog Lindeovog postupka ukapljivanja zraka s prethlađenjem

Tim je poboljšanjem znatno povećan iscrpак ukapljenog zraka, i to tim više što je veći optok srednjotlačnog zraka, a specifični rad (za ukapljivanje 1 kg zraka) sveden je praktički na polovicu specifičnog rada potrebnog za ukapljivanje jednostavnim postupkom.

Dalje poboljšanje Lindeova postupka ostvareno je prethlađenjem stlačnog zraka, prije ulaza u izmjenjivač topline, na temperaturu nižu od okolišne. Za tu svrhu služe amonijačna ili freonska rashladna postrojenja. U praksi se taj princip kombinira s principom dvostrukog optoka, ali može se objasniti kombinacijom s jednostavnim Lindeovim postupkom (sl. 8 i sl. 9).

Specifični rad potreban za ukapljivanje zraka *postupkom dvostrukog optoka s prethlađenjem* jedva je 2/3 specifičnog rada potrebnog u postupku s dvostrukim optokom bez prethlađenja, a manje od 1/3 specifičnog rada potrebnog u jednostavnom Lindeovu postupku.

Prema se postupci sa dvostrukim optokom i dvostrukim optokom s prethlađenjem smiju smatrati i srednjotlačnim (jer se njima glavina zraka komprimira na  $\sim 5$  MPa), svi se postupci ukapljivanja zraka prigušivanjem ubrajaju u visokotlačne. Za postizanje tako visokih tlakova redovito se upotrebljavaju stapni, obično četverostepeni kompresori s omjerima kompresije  $\sim 4$  (u prvom stupnju do  $\sim 0,4$  MPa, u drugom do  $\sim 1,5$  MPa, u trećem do  $\sim 5$  MPa, a u četvrtom do  $\sim 20$  MPa), pa je opterećenje kompresora dovoljno ravnomjerno.

**Ukapljivanje zraka ekspanzijom** strojevima zasniva se na mogućnosti postizanja niskih temperatura potrebnih za ukapljivanje ekspanzijom pri kojoj se istodobno proizvodi koristan rad. U idealiziranom se procesu na tom principu također prethodno izotermno komprimira plin koji treba ukapljivati, a zatim hladi adijabatskom ekspanzijom uz odvođenje energije koja se troši za korisni rad. Zbog toga je rashladni učinak tog procesa veći od prigušnog efekta, pa je prikladniji, naročito za ukapljivanje većih količina plinova. Kad se tim procesom ukapljuju manje količine plina, a omjer je tlakova kompresije i ekspanzije velik, za ekspanziju se obično upotrebljavaju stapni strojevi. Inače su prikladnije ekspanzijske turbine.

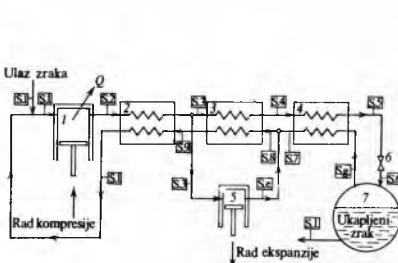
Prema tome, djelujući je efekt procesa ukapljivanja zraka ekspanzijom strojevima izentropijski (pri entropiji  $S = \text{const.}$ ), ekspanzijski koeficijent, koji je u diferencijalnom obliku definiran izrazom

$$\mu_s = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_s \quad (8)$$

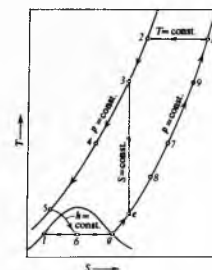
Za razliku od  $\mu_{JT}$ ,  $\mu_s$  uvijek je pozitivan, jer dok se izentalpijskom ekspanzijom pri prigušivanju troši unutrašnja energija plina samo za savladavanje privlačnih van der Waalsovih sila među molekulama, što može, ali ne mora rezultirati sniženjem temperature, izentropijskom se ekspanzijom troši unutrašnja energija i za vanjski rad, što u svakom ekspanzijskom stroju rezultira hlađenjem. Iz istog razloga hlađenje je plina određenog stanja ekspanzijom na određeni tlak izentropijskim procesom uvijek jače od hlađenja izentalpijskim procesom.

Međutim, izentropijska je ekspanzija zraka do stanja u kojima se pojavljuje kapljevitost faza neprovediva u stapnim ekspanzijskim strojevima. Gubici bi izmjene topline u cilindru pri niskim temperaturama ukapljenog zraka bili suviše veliki, jer je koeficijent prijelaza topline s kapljevine na stijenku nekoliko redova veličine veći od koeficijenta prijelaza topline s pare na stijenku. Osim toga, praktička bi nestišnjivost kapljevine uzrokovala opasna udarna opterećenja stroja. U ekspanzijskim turbinama nema gubitaka topline na stijenkama, ali se zato javljaju druge vrste gubitaka, kao što su gubici udarnog strujanja itd. Zbog toga je i u postrojenjima s ekspanzijskim turbinama (premda danas postoje konstrukcije koje, bez opasnosti po lopatice, omogućuju rad s medijima koji sadržavaju čak i do 15% kapljevine) povoljnije da se izentropijskom ekspanzijom ne dosegne dvofazno područje. Iz tih se razloga izentropijska ekspanzija upotrebljava samo za postizanje niskih temperatura, ali se kapljevitost područje i u postrojenjima koja je upotrebljavaju doseže prigušivanjem.

Tipični procesi ukapljivanja zraka kombinacijom izentropijske i izentalpijske ekspanzije jesu srednjotlačni postupak prema Claudeu i niskotlačni postupak prema Kapici.



Sl. 10. Princip jednostavnog Claudeovog postupka ukapljivanja zraka. 1 kompresor; 2, 3 i 4 izmjenjivači topline; 5 stapni ekspanzijski stroj, 6 prigušni ventil, 7 spremnik ukapljenog zraka; S.1...S.9, S.g, S.1 stanja prema sl. 11

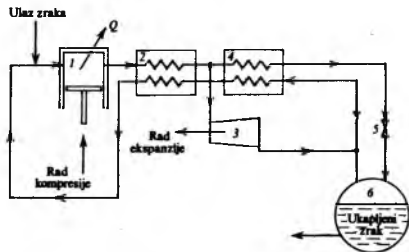


Sl. 11. TS-dijagram idealiziranog jednostavnog Claudeovog postupka ukapljivanja zraka

U idealiziranom *Claudeovu postupku* (sl. 10 i sl. 11) očišćeni se zrak izotermno komprimira s uvjeta okolice ( $p_1, T_1$ ) na  $p_2 \approx 4$  MPa, pa se u prvom izmjenjivaču topline hladi u stanje ( $p_2, T_3$ ). Glavnina se mase ( $\sim 80\%$ ) zraka tog stanja vodi u ekspanzijski stroj, gdje se ekspanzijom hladi u stanje ( $p_1, T_6$ ). Zrak se tog stanja spaja s povratnom strujom zraka iz trećeg izmjenjivača topline koja je u stanju ( $p_1, T_7$ ). Time nastaje struja zraka sa stanjem ( $p_1, T_8$ ), koja služi za hlađenje u drugom izmjenjivaču topline.

Ostatak se komprimiranog zraka sa stanjem ( $p_2, T_3$ ) hladi u drugom izmjenjivaču u stanje ( $p_2, T_4$ ), a u trećem u stanje ( $p_2, T_5$ ) s kojima dopijeva u prigušni ventil. Prigušivanjem zrak dopijeva u stanje ( $p_1, T_6$ ), pa se razdvaja na kapljeviti zrak sa stanjem ( $p_1, T_1$ ) i suhozasićeni zrak sa stanjem ( $p_1, T_8$ ) koji se vraća u proces kroz treći izmjenjivač u kojem se hladeći zrak sa stanjem ( $p_2, T_4$ ) zagrije u stanje ( $p_1, T_7$ ). U drugom se izmjenjivaču zrak sa stanjem ( $p_1, T_8$ ) ugrije u stanje ( $p_1, T_9$ ), a u prvom u početno stanje.

Za izentropijsku ekspanziju pri ukapljivanju zraka prema *Kapici* (sl. 12) služi ekspanzijska turbina. Kako je njen stupanj djelovanja ( $\eta_{ad}$ ) bolji od stupnja djelovanja stapnog ekspanzijskog stroja, njome se mogu dostići dovoljno niske temperature i s mnogo manjim tlakovima kompresije (0,6–0,7 MPa), pa je ukapljivanje zraka prema *Kapici* niskotlačni postupak. Osim toga, prema *Franklu*, zbog niskog tlaka kompresije u tom postupku prvi izmjenjivač topline može biti baterija regeneratora topline.



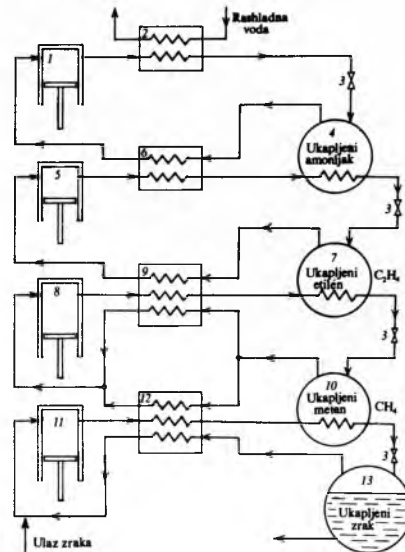
Sl. 12. Princip ukapljivanja zraka po *Kapici*. 1 kompresor, 2 baterije regeneratora, 3 ekspanzijska turbina, 4 izmjenjivač topline, 5 prigušni ventil, 6 spremnik ukapljenog zraka

*Regeneratori topline* posude su napunjene šupljikavim tijelima od metala ili drugih materijala. Oni se periodički uključuju naizmjenice u toplu i u hladnu struju zraka, pa se pri tom naizmjenično izmjenjuju topline tih struja. Regeneratori su, osobito za veće kapacitete, mnogo jeftiniji od protustrujnih rekuperatora. Još im je veća prednost u tome što se zrak koji se u njima hladi ne mora prethodno čistiti od ugljik(IV)-oksida kao pri hlađenju rekuperatorima, a to znatno smanjuje troškove pogona. Naime, pri naizmjeničnom se radu komprimirani topli zrak hladi u jednom regeneratorskom, a hladni se zrak grije u drugome. U toj se periodu u prvom regeneratorskom talože sve primjese zraka zajedno sa skrnutim ugljik(IV)-oksidom, a iz drugoga se odvođe te iste tvari koje su se nataložile u prethodnoj periodu. Struje se zraka u regeneratorskim izmjenjuju svakih nekoliko minuta.

$Ts$ -dijagram idealiziranog postupka prema *Kapici* vrlo je sličan  $Ts$ -dijagramu *Claudeova* postupka. U realnom je postupku prema *Kapici* manje sniženje temperature (zbog manje razlike radnih tlakova) kompenzirano boljim  $\eta_{ad}$  ekspanzijske turbine. Zbog malog tlaka kompresije namjesto kompresora upotrebljava se turbo-kompresor. Sve to čini niskotlačne postupke pogodnima za velike kapacitete.

**Ukapljivanje zraka kaskadnim procesom** (sl. 13) zapravo je tehnički dotjerani proces *Wroblewskoga* i *Olszewskoga*. Za taj je proces potreban agregat od nekoliko rashladnih postrojenja s različitim prenosivocima topline sve nižeg vrelišta (npr. s amonijakom, etilenom i metanom, kojima su vrelišta redom  $-33,35^\circ\text{C}$ ,  $-103,71^\circ\text{C}$  i  $-161,49^\circ\text{C}$ ). U toj se sprezi prvim rashladnim strojem ukapljuje amonijak. Za to je, nakon kompresije, prije prigušivanja dovoljno hlađenje vodom. U drugom se rashladnom postrojenju ukapljuje etilen, i to tako da se, nakon kompresije na  $\sim 1,9$  MPa, prethlađuje suhom zasićenom parom amonijaka, dohlađuje do vrelišta amonijaka u isparivaču amonijačnoga rashladnog stroja (grijanjem amonijaka potrebnim za isparivanje), pa prigušuje. Analognim se procesom ukapljuje metan u trećem rashladnom postrojenju. (Pri tom se na  $\sim 2,5$  MPa kompri-

mirani plin prethlađuje zasićenom parom, a dohlađuje u isparivaču kapljevitim etilenom, pa prigušuje.) Suha zasićena para i kapljevita faza metana koje se dobivaju u trećem rashladnom postrojenju dovoljno su niske temperature da se s njima može prethladiti, odnosno dohladiti zrak nakon kompresije (na  $\sim 1,8$  MPa), da bi se ukapljuje prigušivanjem. Namjesto kaskade rashladnih strojeva s tim prenosivocima topline za ukapljivanje se zraka može upotrijebiti i kaskada od freonskih rashladnih strojeva, npr. sa F-22, F-13 i F-14.



Sl. 13. Kaskadni princip ukapljivanja zraka. 1 kompresor amonijaka, 2 hladnjak komprimiranog amonijaka, 3 prigušni ventil, 4 isparivač amonijačnog rashladnog postrojenja; 5, 6 i 7 kompresor, izmjenjivač topline i isparivač etilenskog rashladnog postrojenja; 8, 9 i 10 kompresor, izmjenjivač topline i isparivač metanskog rashladnog postrojenja; 11 kompresor zraka, 12 izmjenjivač topline za hlađenje komprimiranog zraka, 13 spremnik ukapljenog zraka

Kaskadni je sustav s termodinamskog stajališta vrlo prikladan za ukapljivanje zraka, jer se približava idealiziranom reverzibilnom sustavu više nego bilo koji od već opisanih sustava. Nedostaci su mu što je znatno složeniji od već opisanih postupaka. Zbog toga što se u rekuperatorima takvih postrojenja nalazi nekoliko rashladnih medija koji se inače mogu miješati, što uzrokuje smetnje, a može i potpuno spriječiti ukapljivanje, mora biti osigurana potpuna nepropusnost čitave instalacije. To zahtijeva veće troškove održavanja i sigurnosne mjere ako nastupi to miješanje.

Rad potreban za ukapljivanje zraka ne može biti manji od minimalnoga ( $\Delta G$ ) određenog izrazom

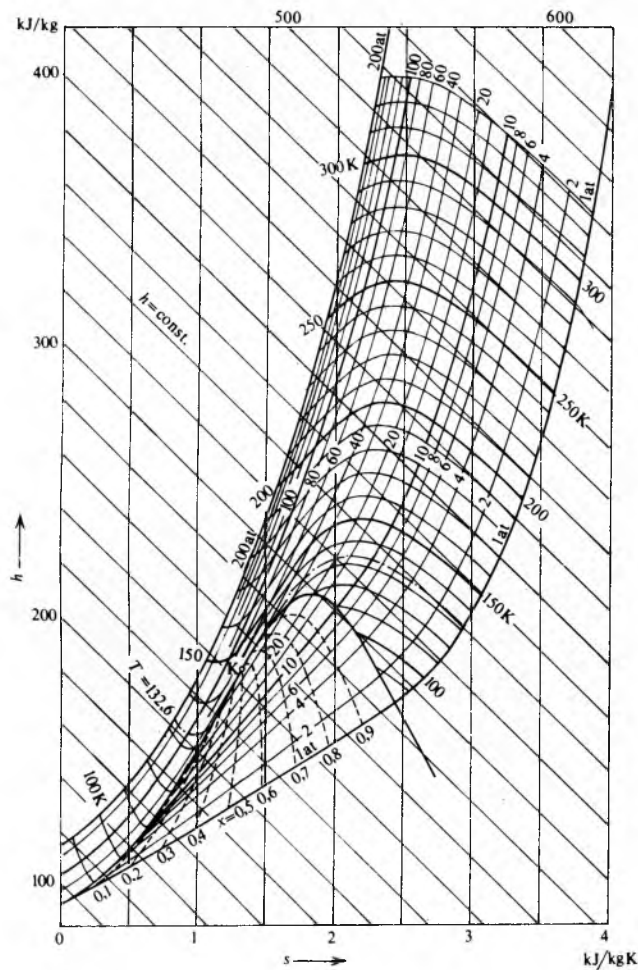
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (9)$$

gdje je  $T$  okolišna temperatura, a  $\Delta H$  i  $\Delta S$  su razlike entalpije i entropije konačnog i početnog stanja. Iz  $hs$ -dijagrama (sl. 14), gdje su  $h$  i  $s$  entalpije i entropije 1 kg zraka, može se lako izračunati da je za ukapljivanje 1 kg zraka od okolišnih uvjeta do kapljevine pod jednakim tlakom (atmosferskim) potrebno

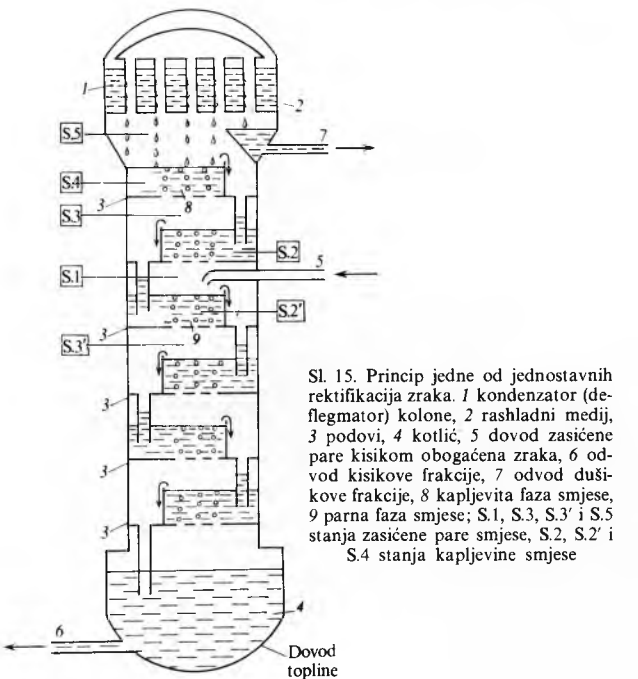
Tablica 8  
STVARNO POTREBNI RAD ZA UKAPLJIVANJE ZRAKA

Proces	Potrebni rad kJ/kg
Idealizirani	673
Jednostavni Lindeov	10200
Lindeov s dvostrukim optokom	6270
Lindeov s prethlađenjem	5520
Lindeov s dvostrukim optokom i prethlađenjem	3540
Jednostavni Claudeov	3540
Prema <i>Kapici</i>	5040
Kaskadni	3200

utrošiti 673 kJ. To vrijedi za svaki proces pod uvjetom da je potpuno povratljiv. Međutim, kako taj uvjet nije ni približno ostvarljiv, stvarno potreban rad za ukapljivanje 1 kg zraka uvijek je mnogo veći (tabl. 8).



Sl. 14. Mollierov  $h-s$  dijagram za zrak (prema Hausenu)



Sl. 15. Princip jedne od jednostavnih rektifikacija zraka. 1 kondenzator (deflegmator) kolone, 2 rashladni medij, 3 podovi, 4 kotlić, 5 dovod zasićene pare kisikom obogaćena zraka, 6 odvod kisikove frakcije, 7 odvod dušikove frakcije, 8 kapljevitava faza smjese, 9 parna faza smjese; S.1, S.3, S.3' i S.5 stanja zasićene pare smjese, S.2, S.2' i S.4 stanja kapljevine smjese

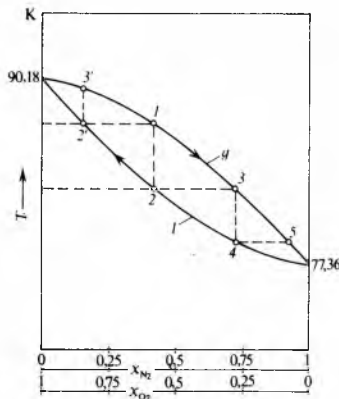
**Rektifikacija ukapljenog zraka.** Barem u prvom približenju kapljevit se zrak smije smatrati smjesom samo kapljevitog

dušika i kapljevitog kisika. Zbog toga što molekula kisika ima samo dva elektrona više od molekule dušika, a nijedna od tih molekula nema stalnog dipolnog momenta (jer su sastavljene od istovrsnih atoma), te dvije kapljevine imaju relativno bliska vrelišta.

Ipak i u takvim, nepolarnim molekulama javljaju se nestalni (promjenljivi) dipoli zbog trenutadne nesimetrične raspodjele pozitivnog i negativnog naboja u molekuli. Posljedice su tih trenutnih dipola vrlo slabe disperzne privlačne sile, čak i između inače nepolarnih molekula. Što je broj elektrona u molekuli veći, to su veće i disperzne privlačne sile između molekula, pa kapljevine s nepolarnim molekulama imaju to više vrelište što je više elektrona u molekula. Međutim, zbog male razlike u broju elektrona razlika vrelišta dušika i kisika nije ni  $13^\circ C$ .

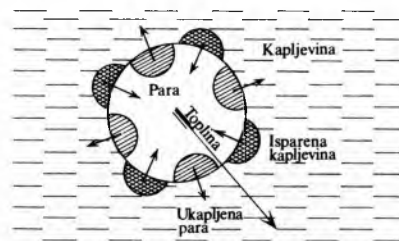
Zbog toga se kisik i dušik ne mogu razdvajati jednostavnom destilacijom, već samo rektifikacijom (v. *Rektifikacija*). To se može izvoditi i s pomoću jednostavne rektifikacijske kolone (s perforiranim podovima ili sa zvonima), tako da se u neki srednji njen pod dovodi kisikom već obogaćeni zrak iz spremnika postrojenja za ukapljivanje uz ukapljivanje dijela supara za refluks (sl. 15).

U idealiziranim uvjetima (sl. 16) kapljevitava smjese u stanju 2, na podu iznad poda na koji se dovodi zasićena para smjese u stanju 1, ima isti sastav kao i ta para, iako ima nižu temperaturu. U koloni para struji nagore prolazeći kroz kapljevitavu fazu sustava koja se slijeva nadolje, s poda na pod.



Sl. 16.  $T-x$  dijagram smjese dušika i kisika u području I i g.  $x_{N_2}$  i  $x_{O_2}$  molarni razlomci dušika i kisika; I krivulja vrelišta, g krivulja rosišta; 1, 2, 2', 3, 3', 4 i 5 stanja prema sl. 15

Pri tom se na graničnim površinama mjehura pare i kapljevine smjese odvijaju procesi prijenosa mase i topline (sl. 17). Prijenosom se topline iz mjehurića u hladniju kapljevinu para u njemu hladi, pa kondenzira mali dio komponente s višeg vrelišta (kisika). Istodobno toplina prenesena u kapljevinu ispari mali dio njene komponente s nižim vrelištem (dušika) u mjehuriću. Tako se mjehurići pare na putu kroz kapljevinu smjese obogaćuju dušikom, a kapljevitava na putu nadolje kisikom.



Sl. 17. Shema međufaznog prijenosa mase i topline pri rektifikaciji

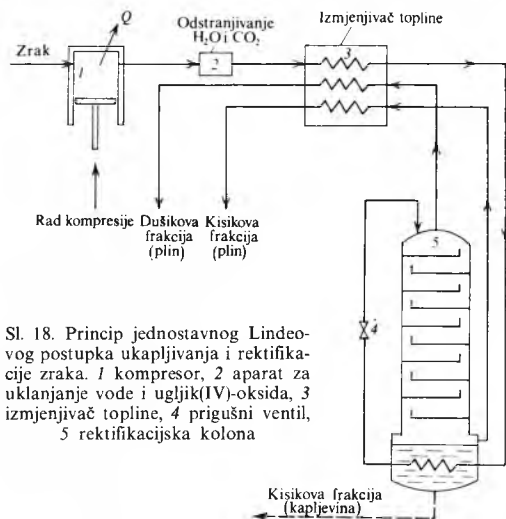
Na idealiziranom (teorijskom) podu kapljevitava i para iznad nje imaju jednaku temperaturu, pa prema dijagramu na sl. 16 para iznad kapljevine u stanju 2 ima sastav koji odgovara stanju 3. Zatim para prolazi kroz kapljevinu sa sastavom stanja 4, na višem podu, na kojem se odvija analogan proces. Para u stanju 5 koja izlazi iz kapljevine u stanju 4 također ima temperaturu te kapljevine.

Mijenjanjem sastava ulazne pare uzduž linije  $g$  u smjeru slijeva nadesno, od stanja 1 u stanje 5, procesima u gornja dva poda kolone iznad dovoda, njen se sadržaj kisika dovoljno smanjio tako da se dio njena kondenzata, koji također ima sastav stanja 5, može upotrijebiti za refluks. (Ostatak se izvodi kao sporedni proizvod.)

Analognim se procesima tokom slijevanja preko četiri poda, ispod dovoda pare u kolonu, sastav kapljevine toliko mijenja (uzduž linije 1, u smjeru zdesna nalijevo) da se u kotliću nalazi čisti kisik. Toplina potrebna za isparivanje proizvoda, dovoljna da se proizvede potrebna masa kondenzata u glavi kolone, dobiva se upotrebom kotlića kao nastavka izmjenjivača topline za dohlađivanje komprimiranog zraka prije prigušivanja. Prednost je tog grijanja kotlića u tome što se lako regulira. Nekontrolirano grijanje kotlića i ostalih dijelova kolone toplinom iz okolice spriječeno je dobrom toplinskom izolacijom.

**Cjeloviti procesi ukapljivanja i rektifikacije zraka.** Najjednostavniji cjelovit proces ukapljivanja i rektifikacije zraka jest jednostavni *Lindeov proces s jednom rektifikacijskom kolonom* (sl. 18). To je, zapravo, jednostavni Lindeov proces ukapljivanja zraka (sl. 4) u kojemu je spremnik ukapljenog zraka zamijenjen rektifikacijskom kolonom, a izmjenjivač topline može imati i tri kanala.

Izmjenjivač za taj proces ima tri kanala kad treba proizvoditi plinoviti kisik. Pri tom proizvod potpomaže hlađenje komprimiranog zraka. Kad treba proizvoditi kapljevit kisik, dovoljan je izmjenjivač topline sa dva kanala bez povratnog voda kisika. Tada je, naravno, slabije hlađenje komprimiranog zraka. Da bi se to nadoknadilo većim prigušnim efektom, tlak kompresije mora biti visok ( $\sim 20$  MPa). Za proizvodnju je plinovitog kisika dovoljno komprimirati zrak na 4...6 MPa.



Sl. 18. Princip jednostavnog Lindeovog postupka ukapljivanja i rektifikacije zraka. 1 kompresor, 2 aparat za uklanjanje vode i ugljik(IV)-oksida, 3 izmjenjivač topline, 4 prigušni ventil, 5 rektifikacijska kolona

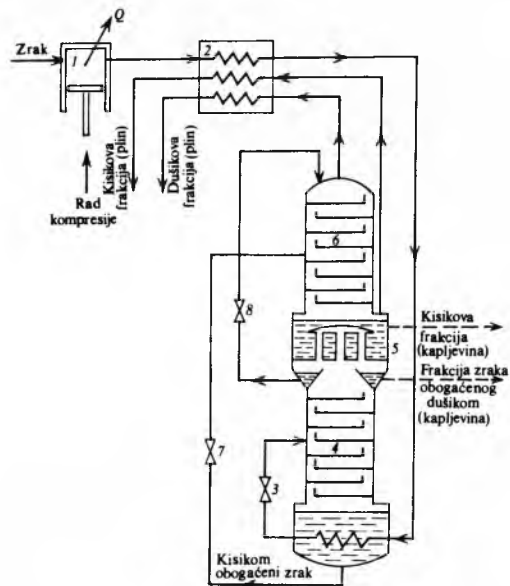
Upotrebom kotlića rektifikacijske kolone u tom procesu kao produženja izmjenjivača topline pojačava se hlađenje komprimiranog zraka i time povećava iscrpак ukapljenog zraka, a osim toga što se stvara dovoljno kisikovih para za rad kolone i kisik se dalje čisti (jer njegove pare sadrže više dušika nego njegova kapjevina). Time je ujedno na vrlo koristan način zadovoljen osnovni zahtjev tehnike dubokog hlađenja da se prijelaz topline od tople okolice na rashladni uređaj ograniči na minimum. Nakon prigušivanja zrak se uvodi u kolonu s vrha. U koloni se odvija već opisani proces.

U načelu, svaki od ranije opisanih sustava za ukapljivanje zraka vezuje se na sličan način s rektifikacijskom kolonom, a tlak kompresije varira, već prema tome da li se želi proizvoditi kapljevit ili plinoviti kisik. Tako se npr. u Claudeovu postupku ukapljivanja zrak komprimira na 4...6 MPa kad se proizvodi kapljevit kisik, a samo na petinu do četvrtinu od tih tlakova kad se proizvodi plinoviti kisik.

Ozbiljni su nedostaci opisanih kolona za rektifikaciju zraka u tome što ne omogućuju dobivanje čistog, već samo pročišćenog kisika, i što se s otpadnim dušikom koji napušta

postrojenje gube znatne količine kisika ( $\sim 24$  mas. % od količine koja ulazi u sustav; sastav je otpadnog dušika 93,2%  $N_2$  i 6,8%  $O_2$ ). Zbog toga je ekonomičnost rada postrojenja s tim kolonama vrlo mala.

Već 1910. Linde je na vrlo duhovit način uklonio taj nedostatak. Namjesto obične za rektifikaciju je upotrijebio *dvostruku kolonu* (sl. 19), sa dva režima procesa: pod tlakom 0,5...0,6 MPa u njenu donjem dijelu i, nakon još jednog prigušenja, pod atmosferskim tlakom u njenu gornjem dijelu. Budući da je pod tlakom 0,5 MPa vrelište dušika više od vrelišta kisika pod atmosferskim tlakom, time je omogućeno da se pare dušika u glavi donjeg dijela kolone ukapljaju predajući toplinu potrebnu za isparivanje ukapljenog kisika u kotliću gornjeg dijela kolone. Pri tom je kondenzator donje isparivač gornje kolone, pa se često i naziva kondenzatorom-isparivačem. Dio time ukapljenog dušika služi za refluks u donjemu, a dio u gornjem dijelu kolone.



Sl. 19. Princip ukapljivanja i rektifikacije zraka dvostrukom kolonom. 1 kompresor, 2 izmjenjivač topline, 3 prigušni ventil za komprimirani zrak, 4 donji dio kolone, 5 kondenzator-isparivač, 6 gornji dio kolone, 7 i 8 prigušni ventili za frakcije obogaćene kisikom i dušikom

U ostalim se pojedinostima postrojenja za ukapljivanje i rektifikaciju zraka s dvostrukim kolonama ne razlikuju od postrojenja s jednostavnim kolonama. U njima se ohlađeni komprimirani zrak također dohlađuje u kotliću donje kolone. Time oslobođenom toplinom ispari se dio kapljevine (zraka obogaćenog kisikom) u kotliću koji je potreban za stvaranje uzlazne pare za proces u donjem dijelu kolone. Nakon prvog prigušivanja smjesa se kapljevine i suho zasićene pare zraka uvodi u srednji dio donje kolone. U tome se dijelu odvija proces analogan već opisanom. Kapjevina se obogaćenog zraka iz kotlića donjeg dijela kolone zasebno prigušuje, pa se time dobivena smjesa kapljevine i pare niže temperature i manjeg tlaka uvodi u srednji pod gornjeg dijela kolone, te nastavlja rektifikacija. S dovoljnim brojem podova u tom se dijelu kolone mogu dobiti dosta čisti dušik i kisik. Kisik i/ili dušik visoke čistoće ne mogu se dobiti opisanim postupcima, jer je u njihovoj konstrukciji zanemarena prisutnost plemenitih plinova, posebno argona u zraku (0,934 vol.%). Za dobivanje je vrlo čistog kisika i/ili dušika potreban postupak zasnovan na promatranju zraka kao, najmanje, trokomponentne smjese dušika, kisika i argona.

Vrelište je argona (87,92 K) između vrelišta dušika i kisika, pa u opisanim postupcima rektifikacije zraka, već prema uvjetima rada, dospjeva ili u kisikovu, ili u dušikovu, ili u obje frakcije. Ako se sav koncentrira u kisikovoj frakciji, njen sadržaj kisika ne može biti veći od 95 vol.%. Ako se sav koncentrira u dušikovoj frakciji, njen sadržaj dušika ne može biti veći od 98,7 vol.%. Pri rektifikaciji podešenoj za proizvodnju čistog kisika argon se najviše koncentrira u parnoj fazi u blizini mjesta hranjenja gornjeg dijela dvostruke kolone zrakom obogaćenim kisikom. Ta se para rektificira u posebnoj koloni iz koje se dobiva plinoviti sirovi argon s mnogo



kisika i čisti kisik koji se vraća kao refluks u gornji dio dvostruke kolone ispod mjesta hranjenja obogaćenim kisikom. (Poblize o tome v. *Plemeniti plinovi*).

Odvajanje argona od kisika važno je ne samo za dobivanje vrlo čistog kisika nego i za proizvodnju argona, jer sve više raste njegova potrošnja. (Argon se upotrebljava za stvaranje inertne atmosfere pri zavarivanju metala i u rasvjetnim tijelima, npr. žaruljama.)

### Proizvodnja, upotreba i potrošnja kisika

Svjetska je proizvodnja kisika poslije drugoga svjetskog rata rasla vrlo brzo. Smatra se da se kroz to vrijeme umnožila nekoliko desetaka puta i da je 1969. dosegla ~ 100 Mt. Taj brzi porast posljedica je mnogih činilaca, ali nesumnjivo u prvom redu snižavanja cijene kisika omogućenog povećavanjem kapaciteta postrojenja i poboljšavanjem postupaka proizvodnje, te smanjivanjem gubitaka.

To je omogućilo proširenje upotrebe kisika u proizvodnji čelika (v. *Čelik*, TE 3, str. 52) i željeza (v. *Gvožđe*, TE 6, str. 309), tako da je ta industrija danas najveći njegov potrošač. Smatra se da industrija proizvodnje čelika i željeza danas troši ~ 60% svjetske proizvodnje kisika.

Drugi po važnosti potrošač kisika jest kemijska industrija. U njoj se kisik najviše troši u različitim procesima oksidacije, rasplinjivanja čvrstih goriva i sintezama. Računa se da je potrošnja kisika u kemijskoj industriji zajedno s njegovom potrošnjom kao oksidanta raketnih goriva ~ 25% od svjetske proizvodnje.

Ostatak se proizvodnje kisika pretežno troši za autogeno rezanje i zavarivanje metala. Male se količine kisika troše za terapijske svrhe u medicini i za disanje u izvanrednim uvjetima pomoću aparata (pri visokim letovima, u smjesi s helijem pri ronjenju).

Uglavnom se troši kisik s najviše 0,5% primjese. (Kisik je s manje od 84% O<sub>2</sub> neupotrebljiv za autogeno rezanje metala.) Najviše se prodaje u čeličnim bocama volumena 40 l, pod tlakom ~ 15 MPa, ali i u čeličnim posudama većih dimenzija, obično volumena ~ 5 m<sup>3</sup>, a u nekim se slučajevima dovodi potrošačima cjevovodima.

Bocice su za transport kisika opskrbljene ventilom zaštićenim poklopcem. Poklopac mora biti na svom mjestu i tu prikladno osiguran od ispadanja pri svakom pomicanju boce. Pri upotrebi i skladištenju boce moraju biti osigurane od pada. (Ako te mjere nisu poduzete, a boca padne tako da se odlomi ventil, može doći do nesreće. Tada boca postaje mlazni projektil s velikom moći razaranja, a naglo ispušteni kisik može uzrokovati eksplozije.)

Velike posude za transport kisika moraju biti fiksirane na transportnim vozilima. Tim se posudama može transportirati i kapljeviti kisik. Glavna je prednost transporta kapljevita kisika mnogo povoljniji omjer njegove mase i mase ambalaže. (Vrijednost je tog omjera pri transportu kapljevita kisika približno jednaka trideseterostrukoj vrijednosti pri transportu plinovita kisika.) Posude za transport kisika moraju biti vrlo dobro izolirane.

Opskrbljivanje potrošača kisikom cjevovodima dolazi u obzir u većim industrijskim bazenima u kojima je potrošnja kisika toliko velika da se isplati instalacija velikih postrojenja za ukapljivanje i rektifikaciju zraka. Vodu za opskrbljivanje kisikom mogu biti dugi i desetke kilometara.

Glavne opasnosti pri rukovanju kisikom potječu od velikih tlakova pod kojima se transportira, velikih brzina izgaranja, naročito organskih tvari u atmosferama s visokim koncentracijama kisika, i kada se on transportira u kapljevito stanju, njegovih niskih temperatura i velikog povećanja volumena pri isparivanju (za ~ 800 puta). Zbog toga svaki kontakt organizma s kapljevitim kisikom uzrokuje ozbiljna oštećenja tkiva, pa je u rukovanju s njime nužna zaštitna oprema (zaštitna odijela, obuća, rukavice, maske). Općenito je potrebno spriječiti svaki kontakt kisika s organskim tvarima. Inače nastaju lako zapaljive i eksplozivne smjese. Čak je opasno hvatati ventil boce s kisikom zamašćenim rukama ili čistiti ga zamašćenim krpama.

## OZON

Ozon je alotropska modifikacija kisika s troatomnom molekulom (O<sub>3</sub>). To je plin plave boje i karakterističnoga prodornog mirisa.

Taj tzv. električni miris prvi je primijetio van Marum već 1785. pri eksperimentima s elektrostatskim uređajima. Kasnije su drugi istraživači primijetili isti miris na anodi pri elektrolizi vode. Tek je Ch. F. Schönbein 1839. objavio da je to miris dotad nepoznatog plina koji je nazvao ozonom (prema *ὄζων* ozon *onaj koji vonja*). J. L. Soret je 1863. ustvrdio da je formula ozona O<sub>3</sub>. To je 1865. dokazano mjerenjem gustoće ozona. W. Siemens je 1857. prvi dobio veće količine ozona tihim električnim pražnjenjem u zraku.

Ozon nastaje u visokim slojevima Zemljine atmosfere kada kisik apsorbira ultraljubičastu svjetlost valnih duljina 160-180 nm. Pri tom svaki apsorbirani kvant svjetlosti disocira jednu molekulu kisika na dva atoma reakcijom



a time nastali atomi kisika odmah reagiraju s molekulama kisika



Jedan se dio time nastalog ozona razori reakcijom s atomima kisika nastalim reakcijom (10)



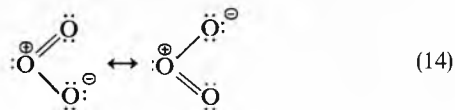
Kako reakcije (10), (11) i (12) stalno teku, u tom se dijelu atmosfere uspostavlja ravnoteža koja uvjetuje postojanje ozonskog sloja. Ozonski je sloj Zemljine atmosfere vrlo važan za život, jer apsorbira štetne ultraljubičaste zrake Sunčeve svjetlosti valnih duljina 240-300 nm, pri čemu se odvija fotokemijska reakcija



Kako atom i molekula kisika opet daju ozon, ozonski sloj stalno apsorbira štetno ultraljubičasto zračenje.

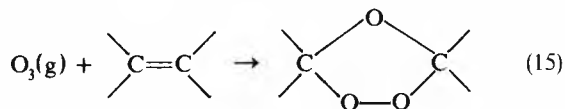
**Svojstva ozona.** Ako se ne promatra debeli sloj plina (tabl. 9), na običnoj temperaturi i pri koncentracijama u kojima se obično proizvodi, plava boja ozona jedva je zamjetljiva. Međutim, kapljeviti je ozon izrazito tamnoplava tekućina.

Struktura molekule ozona nije linearna i može se prikazati pomoću elektronskih formula



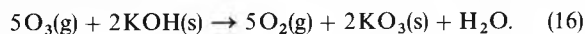
Kut je između središnjeg i ostalih dvaju atoma kisika, koji su jednako udaljeni od njega, 116° 45'.

Ozon reagira s nezasićenim organskim spojevima. Pri tom nastaju ozonidi:



Raspadom tako nastalih ozonida nastaju novi spojevi, što pruža mogućnost određivanja položaja dvostruke veze u molekulama organskih reaktanata u reakcijama (15).

Ozonidima se nazivaju i spojevi koji sadrže ozonid-ion (O<sub>3</sub><sup>-</sup>), kao što su npr. NaO<sub>3</sub>, KO<sub>3</sub>, ozonidi zemnih alkalijskih, Ca(O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Sr(O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ba(O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ti ozonidi nastaju reakcijama ozona s prahom hidroksida, npr.



Od tih su ozonida najstabilniji ozonidi kalcija i barija. Ozonidi su to manje stabilni što je manji polumjer atoma njihova metala.

Tablica 9  
SVOJSTVA OZONA

Molekulska masa		48	
Talište	K	80,5	
Vrelište	K	161,3	
Kritična temperatura	K	261,1	
Kritični tlak	MPa	5,71	
Kritični volumen	cm <sup>3</sup> /mol	147,1	
Gustoća plina na 0 °C, pod 0,1 MPa	g/l	2,144	
Gustoća kapljevine na 90 K, pod 0,1 MPa	g/cm <sup>3</sup>	1,574	
Gustoća čvrstog na 77,4 K, pod 0,1 MPa	g/cm <sup>3</sup>	1,728	
Ionizacijski potencijal	I	eV	12,3 ± 0,1
	II	eV	12,52 ± 0,05
	III	eV	11,52 ± 0,05
Redoks-potencijali	O <sub>3</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	V	+ 2,07
	O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2OH <sup>-</sup> + O <sub>2</sub>	V	+ 1,24

Ukapljeni je ozon vrlo eksplozivan. U koncentracijama većim od 30 mas. % može eksplodirati u dodiru i s najmanjim tragovima organskih tvari. Vonj se ozona može osjetiti već pri koncentracijama  $\sim 10^{-6}$  vol.%. Smatra se da ozon u koncentraciji od  $10^{-5}$  vol.% nije škodljiv čak ni pri stalnoj izloženosti djelovanju.

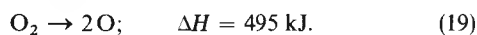
**Proizvodnja ozona.** Ozon se proizvodi istim reakcijama kojima nastaje u atmosferi. Taj se proces može prikazati sumarnom reakcijom



Na običnoj je temperaturi konstanta ravnoteže te reakcije  $10^{-54}$  l/mol, pa je količina ozona koji njome nastaje u kisiku praktički zanemarljiva. Kako je ta reakcija vrlo endotermna, moglo bi se očekivati da će povećanje temperature povećavati iscrpak ozona. Međutim, koliko god se povećavala temperatura, ravnotežni se sadržaj ozona u kisiku ne mijenja. Naprotiv, ravnotežni sadržaj ozona naglo raste ako se namjesto topline energija privodi reakcijskom sustavu u nekom drugom obliku, npr. kao električna energija, energija radijacije. To se tumači time što je nastajanje ozona iz atoma i molekula kisika zapravo egzotermna reakcija



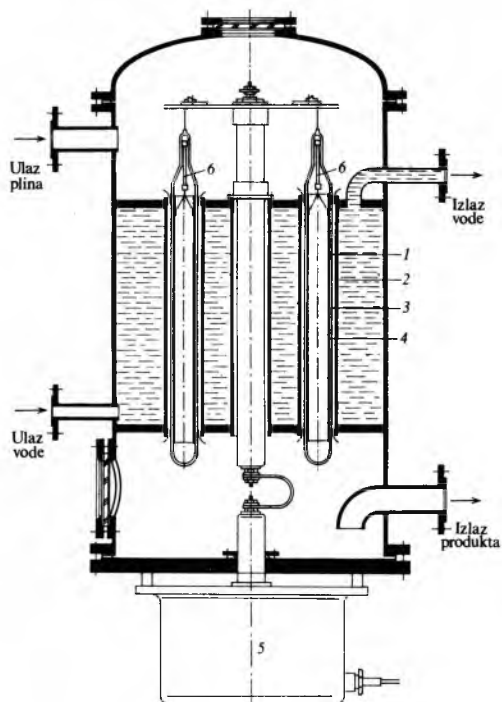
ali je disocijacija molekula kisika



toliko endotermna da je to i sumarna reakcija (17).

Zbog toga se ozon najlakše dobiva tako da se molekule kisika razore električnom energijom, fotokemijski (ultraljubičastim zračenjem) ili radioaktivnim zračenjem, pa se time nastalim atomima omogućiti da s molekulama kisika daju ozon uz hlađenje smjese. Zasad se za proizvodnju ozona u praksi upotrebljava samo tiho električno pražnjenje kroz sloj kisika ili zraka. Pri tom se najveće iskorištenje energije i najveći iscrpak ozona dobivaju održavajući koncentracije ozona u proizvodu malenima.

U aparatima za proizvodnju ozona (ozonizatorima, sl. 20) to se postiže velikim brzinama strujanja plina (kisika ili zraka) među elektrodama. (Time se ograničava raspad ozona.) Elektrode su tih aparata pod izmjeničnim naponom 500 Hz,  $\sim 20$  kV,



Sl. 20. Presjek jednog od cijevnih ozonizatora. 1 visokonaponska elektroda, 2 uzajamna elektroda, 3 dielektrik, 4 prostor za izbijanje, 5 transformator, 6 cijevni osigurači

a da među njima ne bi preskakala iskra ili da se ne bi formirao električni luk, obložene su dielektrikom. U prikazanom primjeru visokonaponske elektrode su cijevi od vodiča obložene cijevima od dielektrika (obično staklo). Te su elektrode uložene u također cijevne uzemljene elektrode tako da se među stijenkama formira prostor za izbijanje prstenastog presjeka. Plin ulazi u ozonizator kroz glavu, a nakon ozonizacije izvodi iz te komore na dnu. Čitav se sustav hladi vodom u prostoru među cijevima uzemljenih elektroda. Takvi ozonizatori imaju najmanje dvije visokonaponske elektrode. Osim cijevnih, upotrebljavaju se i pločasti ozonizatori.

**Upotreba ozona.** Najviše se ozon troši za dobivanje organskih ozonida i njihovu ozonolizu.

Zbog velike moći oksidacije ozon se najprije upotrebljavao za sterilizaciju vode. Pri tom je prednost ozona u tome što se postiže sterilizacijski učinak bez primjene kemikalija s posebnim, neugodnim okusom ili vonjem. Na istom svojstvu zasniva se i upotreba ozona za deodoraciju i dekoloriranje tvari s nepoželjnim vonjem, odnosno bojom.

## SPOJEVI KISIKA

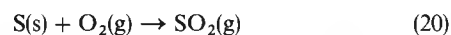
Kisik se spaja sa svim elementima, osim s helijem i neonom. Osim toga, mnogi elementi grade i više spojeva s kisikom. Obično je važnije promatranje tih tvari kao spojeva kisikova partnera u kemijskoj vezi. Zbog toga i njihove brojnosti svi se ti spojevi ne mogu opisati u ovom članku, već je to nužno ograničeno na najvažnije.

Prema stupnju oksidacije skoro se svi spojevi kisika mogu klasirati u tri skupine: sa stupnjevima oksidacije  $-2$ ,  $-1$  i  $-1/2$ . Jedini spojevi u kojima kisik ima pozitivan stupanj oksidacije jesu spojevi kisika s fluorom; ti su spojevi opisani u članku *Fluor*, TE 5, str. 500.

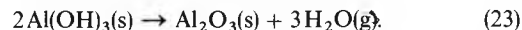
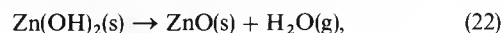
**Spojevi kisika sa stupnjem oksidacije  $-2$ .** U spojevima kisik najčešće ima stupanj oksidacije  $-2$ . Tu skupinu spojeva čine oksidi, npr. kalcij-oksidi  $\text{CaO}$ , sumpor(IV)-oksid  $\text{SO}_2$ , hidroksidi, npr. natrij-hidroksid  $\text{NaOH}$ , kalcij-hidroksid  $\text{Ca(OH)}_2$ , te oksispojevi, npr. natrij-sulfat  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , fosfatna kiselina  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Karakteristika je svih tih spojeva da nemaju veze između atoma kisika. Od svih tih spojeva najvažniji su oksidi.

Glavni postupci dobivanja oksida jesu: izravna sinteza iz elemenata, dehidracija nekih hidroksida, termička razgradnja nekih soli, oksidacijsko prženje sulfida i precipitacija iz otopina nekih soli jakim zakiseljavanjem.

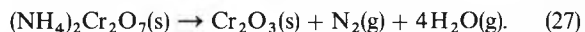
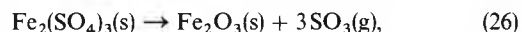
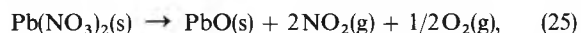
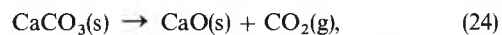
Važne sinteze oksida iz elemenata jesu, npr., dobivanje sumpor(IV)-oksida i kalcij-oksida izgaranjem sumpora, odnosno kalcija reakcijama:



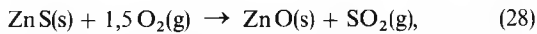
Dobivanje oksida *dehidracijom hidroksida* osobito je važno u proizvodnji nekih metala. To su npr. procesi dobivanja cink-oksida i aluminij(III)-oksida koji se zasnivaju na reakcijama:



Dobivanje oksida *termičkom razgradnjom soli* također obuhvaća mnoge tehnički važne reakcije. To su npr. dobivanje kalcij-oksida iz kalcij-karbonata, olovo(II)-oksida i dušik(IV)-oksida iz olovo(II)-nitrata, željezo(III)-oksida i sumpor(VI)-oksida iz željezo(III)-sulfata te krom(III)-oksida iz amonij-bikromata reakcijama:

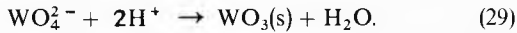


Dobivanje oksida *oksidirajućim prženjem sulfida*, npr. cink-sulfida, pri čemu se dobivaju cink-oksidi i sumpor(IV)-oksidi reakcijom



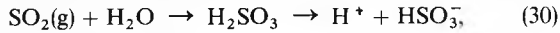
također je važno u mnogim metalurškim procesima.

Tipičan primjer dobivanja oksida *precipitacijom iz otopine soli zakiseljavanjem* jest tehnički važno taloženje volfram(VI)-oksida iz otopine volframata zasnovano na reakciji



Oksidi se mogu klasirati na bazi kiselo-baznih ili strukturnih karakteristika. Pri *klasiranju na temelju kiselo-baznih karakteristika* oksidi se svrstavaju u kisele, bazne, amfoterne i neutralne.

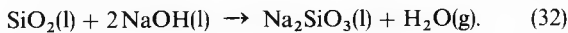
*Kiseli oksidi* stvaraju s vodom kisele otopine ili se otapaju u lužinama, ili ih izravno neutraliziraju. (Dakako, kiseli su i oni koji imaju dva od tih svojstava ili sva tri.) Zbog toga se nazivaju *anhidridima kiselina*. Takav je npr. sumpor(IV)-oksid jer s vodom stvara sulfatnu kiselinu koja zatim disocira:



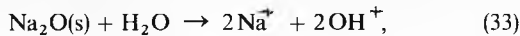
a osim toga izravno neutralizira lužine reakcijom



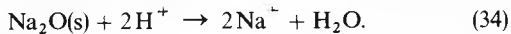
Silicij-oksid,  $\text{SiO}_2$ , također je kiseli oksid, premda se ne otapa ni u vodi ni u lužnatim otopinama, jer može neutralizirati baze kad se tali s njima, npr. reakcijom



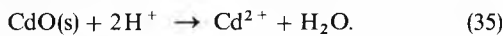
*Bazni oksidi* stvaraju s vodom lužnate otopine ili se otapaju u kiselinama ili ih izravno neutraliziraju. Zbog toga se nazivaju i *anhidridima baza*. Tako je npr. natrij-oksid  $\text{Na}_2\text{O}$ , bazni oksid, jer otapanjem u vodi stvara lužinu reakcijom



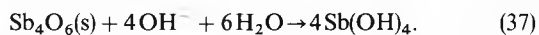
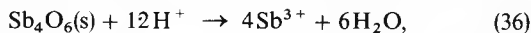
a, osim toga, otapanjem u kiselinama neutralizira ih reakcijom



Kadmij-oksid,  $\text{CdO}$ , bazni je oksid iako se ne otapa u vodi, jer se otapa u kiselinama neutralizirajući ih reakcijom



*Amfoterni oksidi* u različitim uvjetima mogu se otapati i u kiselinama i u lužinama, odnosno mogu neutralizirati i kiseline i baze. Takav je npr. antimon(III)-oksid,  $\text{Sb}_4\text{O}_6$ , jer stupa u reakcije



Neutralni oksidi ne reagiraju s vodom, ne otapaju se ni u kiselinama ni bazama, niti ih mogu neutralizirati. Takvih je oksida malo. To su npr. ugljik(II)-oksid,  $\text{CO}$ , dušik(I)-oksid,  $\text{N}_2\text{O}$ , dušik(II)-oksid,  $\text{NO}$ .

Za određivanje kiselo-baznih, odnosno amfoternih svojstava oksida postoji nekoliko općih pravila. Tako kiseli karakter oksida, u kojima su partneri kisika *s*-elementi i *p*-elementi (glavni elementi) raste s položajem elemenata u periodskom sustavu u smjeru slijeva nadesno. Na lijevoj se strani periodskog sustava nalaze elementi koji stvaraju bazne okside, a na desnoj elementi koji pretežno stvaraju okside kiselog karaktera. Između njih nalaze se elementi koji stvaraju amfoterne okside.

Bazni karakter oksida istog stupnja oksidacije *s*-elemenata i *p*-elemenata raste s položajem tih elemenata u svakoj skupini u smjeru od početka prema kraju. Kiseli karakter oksida istog stupnja oksidacije u kojima su partneri kisika *d*-elementi (prijelazni elementi) raste s položajem tih elemenata u svakoj skupini u smjeru od vrha prema dnu. Izuzetak od tog pravila čine elementi skupine skandija i hafnij u skupini titana. U nizovima oksida različitih stupnjeva oksidacije jednog kisikova partnera u spoju kiseli karakter oksida raste sa stupnjem oksidacije. Ako je element metal, njegov oksid najnižeg stupnja oksidacije ima bazni karakter, dok je karakter oksida s najvećim stupnjem

oksidacije više ili manje izrazito kiseo. U sredini među tim ekstremima nalazi se oksid amfoternog karaktera.

*Prema strukturnim karakteristikama* oksidi se mogu klasirati u okside s beskonačnom trodimenzionalnom, slojevitom i lančanom rešetkom, te okside s molekulskom strukturom.

Oksidi s beskonačnom trodimenzionalnom rešetkom mogu se dalje klasirati u obične okside tipa  $\text{M}_x\text{O}_y$  i kompleksne okside tipa  $\text{X}_a\text{Y}_b\text{O}_n$ , gdje su  $\text{M}$ ,  $\text{X}$  i  $\text{Y}$  partneri kisika u spoju, a  $x$ ,  $y$ ,  $a$ ,  $b$  i  $n$  brojevi atoma u molekuli.

Obični se oksidi mogu još dalje klasirati u okside tipa  $\text{MO}_3$  sa strukturom renij-trioksida, okside tipa  $\text{MO}_2$  sa strukturom fluorita, rutila i kvarca, okside tipa  $\text{M}_2\text{O}_3$  sa strukturom korunda i različitim strukturama lantanida, okside tipa  $\text{MO}$  sa strukturama natrij-klorida, sfalerita, vurcita i platina-sulfida i okside tipa  $\text{M}_2\text{O}$  sa strukturama antiloflurita i kuprita.

U onima od tih skupina u kojima je moguće više struktura, struktura se može predvidjeti prema odnosu  $r_M/r_O$ , gdje su  $r_M$  i  $r_O$  polumjeri partnera (metala) i kisika, ako je  $r_M$  točno poznat. Tako npr. za skupinu  $\text{MO}_2$  vrijedi: ako je  $r_M/r_O > 0,732$ , oksid ima strukturu fluorita, ako je  $0,732 > r_M/r_O > 0,414$ , oksid ima strukturu rutila, a ako je  $0,414 > r_M/r_O > 0,225$ , oksid ima strukturu kvarca.

I kompleksni se oksidi mogu klasirati prema formuli u nekoliko skupina. Tako oksidi tipa  $\text{XYO}_2$ , odnosno  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{O}_2$ , imaju strukturu natrij-klorida u kojoj  $\text{X}$  i  $\text{Y}$  naizmjenično zauzimaju oktaedarske šupljine u gustoj slagalini oksidne rešetke. U tom tipu kompleksnih oksida  $\text{M}^{\text{I}}$  je obično alkalijski metal ili  $\text{Cu}^+$ , a  $\text{M}^{\text{III}}$  obično  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ .

U kompleksnim oksidima tipa  $\text{XY}_2\text{O}_4$ , odnosno  $\text{Y}(\text{XY})\text{O}_4$  partneri  $\text{X}$  jesu kationi s dva naboja:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , a partneri  $\text{Y}$  jesu kationi sa tri naboja, najčešće:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$ . Oksidi tipa  $\text{XY}_2\text{O}_4$  imaju strukturu spinela, a oksidi tipa  $\text{Y}(\text{XY})\text{O}_4$  strukturu inverznih spinela.

U strukturi spinela  $\text{X}$ -atomi zauzimaju tetraedarski, a  $\text{Y}$ -atomi oktaedarski položaj. U inverznom spinelima polovica  $\text{Y}$ -atoma zauzima tetraedarski, a druga polovica  $\text{Y}$ -atoma i  $\text{X}$ -atom oktaedarski položaj u kristalnoj rešetki oksida. Normalni su spineli, npr., kobalt(II)-aluminij(III)-oksid  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , mangan(II)-mangan(III)-oksid  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , a inverzni, npr., željezo(III)-nikal(II)-željezo(III)-oksid  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Ni}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{III}})\text{O}_4$ , željezo(II)-željezo(III)-oksid,  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})\text{O}_4$ .

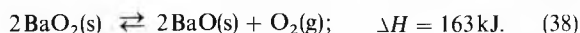
Kompleksni oksidi tipa  $\text{XYO}_3$  imaju strukturu perovskita  $\text{CaTiO}_3$ , ili općenito  $\text{X}^{\text{II}}\text{Y}^{\text{IV}}\text{O}_3$ . Toj skupini pripadaju i oksidi tipa  $\text{X}_2\text{YO}_4$ , npr.  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ , kojemu je struktura bliza strukturi perovskita.

*Slojevitu i lančanu strukturu* ima mali broj običnih oksida. Primjeri za slojevitu strukturu jesu: molibden(VI)-oksid  $\text{MoO}_3$ , renij(VII)-oksid  $\text{Re}_2\text{O}_7$ , kositar(II)-oksid  $\text{SnO}$ , olovo(II)-oksid  $\text{PbO}$ , arsen(III)-oksid  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Lančanu strukturu imaju npr. krom(III)-oksid  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , antimon(III)-oksid  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , sumpor(VI)-oksid  $\text{SO}_3$ , selen(IV)-oksid  $\text{SeO}_2$ , živa(II)-oksid  $\text{HgO}$ .

*Oksid s molekulskim oblikom* spojevi su elemenata s desne strane periodskog sustava, npr. dušik(I)-oksid  $\text{N}_2\text{O}$ , klor(I)-oksid  $\text{Cl}_2\text{O}$ , ugljik(II)-oksid  $\text{CO}$ , dušik(II)-oksid  $\text{NO}$ , ugljik(IV)-oksid  $\text{CO}_2$ , dušik(IV)-oksid  $\text{NO}_2$ , fosfor(III)-oksid  $\text{P}_4\text{O}_6$ , arsen(III)-oksid  $\text{As}_4\text{O}_6$ , antimon(III)-oksid  $\text{Sb}_4\text{O}_6$ , sumpor(IV)-oksid  $\text{SO}_2$ , klor(IV)-oksid  $\text{ClO}_2$ , fosfor(V)-oksid  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  i od prijelaznih elemenata uglavnom rutenij(VIII)-oksid  $\text{RuO}_4$  i osmij(VIII)-oksid  $\text{OsO}_4$ .

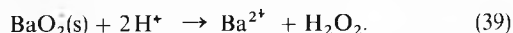
**Spojevi kisika sa stupnjem oksidacije** —1 nazivaju se peroksidima. Karakterizira ih veza kisik-kisik koja se obično raskida na visokoj temperaturi. Neki metali, kao natrij i barij, stvaraju čvrste perokside koji, osim metalnog, sadrže i peroksid-ion  $\text{O}_2^{2-}$ . Ti peroksidi nastaju zagrijavanjem metala s kisikom.

U reakcijama metala s kisikom nastaju peroksidi namjesto oksida ako je polumjer iona metala velik. Tada energija koja bi se trebala osloboditi nastajanjem kristalne rešetke oksida nije dovoljno velika da se razori molekula kisika i u kristalnu se rešetku ugrađuje ion  $\text{O}_2^{2-}$ . Tipičan je primjer za to nastajanje barij-peroksida  $\text{BaO}_2$  (zagrijavanjem elementarnog barija s kisikom pod  $\sim 0,3$  MPa). Zagrijavanjem pod smanjenim tlakom (čime se zapravo razara negativno nabijena molekula kisika), barij-peroksid se razlaže na barij-oksid  $\text{BaO}$  i kisik reakcijom

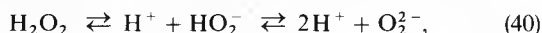


Budući da je ta reakcija endotermna, snižavanjem se temperature njena ravnoteža pomiče nalijevo. (Barij-oksidi prima kisik i prelazi u peroksid).

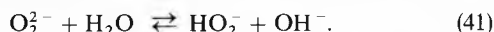
Djelovanjem kiselina na takve perokside nastaje vodik-peroksid, npr. reakcijom



Ako se za tu reakciju upotrijebi sulfatna kiselina, istaloži se netopljivi barij-sulfat, a vodik-peroksid zaostaje u otopini. Prema toj reakciji mogu se čvrsti peroksidi smatrati solima vodik-peroksida. Zaista, u vodenim je otopinama vodik-peroksid slaba kiselina koja disocira u dva stupnja



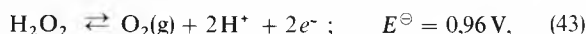
Pri tom je konstanta disocijacije prvog stupnja reda veličine  $10^{-12}$  mol/l. Zbog male konstante disocijacije peroksid-ion je jaka baza koja protolitički reagira s vodom stvarajući ione  $\text{HO}^-$  i odgovarajuće hidrokside:



Zbog stupnja oksidacije  $-1$  peroksidi mogu primiti elektrone. Time nastaju spojevi kisika sa stupnjem oksidacije  $-2$ , npr.

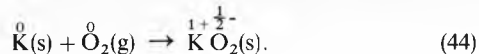


pa djeluju kao oksidacijska sredstva. Također peroksi-oksidi mogu otpustiti elektrone. Time se stupanj oksidacije kisika snižuje na  $0$  (nastaje elementarni kisik), npr.:



što znači da oni djeluju i kao redukcijska sredstva. Oksidacijsko i redukcijsko djelovanje peroksidi pokazuju i u lužnatom mediju. Tada je oksidacijsko djelovanje peroksida slabije, ali je redukcijsko jače.

**Spojevi kisika sa stupnjem oksidacije  $-1/2$ .** Teži elementi skupine alkalijskih metala (kalij, rubidij, cezij) reagiraju s kisikom stvarajući spojeve tipa  $\text{MO}_2$ , tzv. superokside. Npr. ako kalij izgara u struji kisika, nastaje kalij-superoksid  $\text{KO}_2$ :



I neki drugi metali mogu stvarati superokside, ali ne izravnom reakcijom metala i kisika, nego obično uvođenjem kisika u otopinu metala u kapljevitom amonijaku, ili oksidacijom smjese peroksida metala i vodik-peroksida dobivenog iz vodenih otopina.

Superoksidi su općenito ionski spojevi (s ionima  $\text{M}^+$  i  $\text{O}_2^-$ ). Zbog toga što ion  $\text{O}_2^-$  ima neparni broj elektrona, superoksidi su obojeni, paramagnetični i nestabilni spojevi. Mogu postojati samo u čvrstom stanju. U dodiru s vodom disproporcioniraju na elementarni kisik i  $\text{HO}_2^-$ -ion:



Zagrijavanjem se superoksidi razlažu na metalni oksid i kisik. Upotrebljavaju se kao prikladan izvor kisika za maske za disanje (v. *Kalij*, TE 6, str. 650; v. *Natrij*).

LIT.: *Gmelin Institut*, Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System Nr. 3, Sauerstoff. Weinheim, od 1943. dalje. — *American Chemical Society*, Ozone chemistry and technology. New York 1959.

S. Lipanović

**KLASIRANJE**, postupak procesne tehnike za diobu zrnatih materijala na klase, i to ili prema veličini i obliku ili prema sutaložnosti. Klase su grupe zrna približno jednakih dimenzija. Dioba prema veličini odvija se na prosječnim površinama, a prema sutaložnosti u klasirnim aparatima, klasifikatorima u užem smislu.

Dioba na prosječnim površinama označava se kao sijanje i ono se u industrijskoj praksi primjenjuje uglavnom za zrna veća od 1 mm, dok se sitnija zrna klasiraju u klasifikatorima. Samo pri povoljnim svojstvima prerađivanog materijala mogu se sijanjem odijeliti i zrna do 0,1 mm. Glavno područje primjene klasifikatora obuhvaća granulacijski raspon od 4–0,5 mm, a za zrna 0,5–0,1 mm treba posebno razmotriti svaki pojedini slučaj.

**Veličina zrna** kao osnovni tehnološki indeks klasiranja jednoznačno se može definirati samo za pravilne oblike, tako za kuglu promjerom i za kocku duljinom brida. Za nepravilne oblike, kakvi se u prirodi obično susreću, veličina zrna mora se drukčije definirati, a definicija zavisi od primijenjene metode. U tabl. 1 nalazi se pregled najviše upotrebljivanih definicija.

Tablica 1  
KARAKTERISTIČNI PROMJERI ČESTICA NEPRAVILNOG OBLIKA

Oznaka	Simbol	Definicija	Matematički izraz
Volumski promjer	$d_v$	Promjer kugle s volumenom jednakim volumenu čestice	$d_v = \sqrt[3]{\frac{6V}{\pi}}$
Površinski promjer	$d_s$	Promjer kugle s površinom jednakom površini čestice	$d_s = \sqrt{\frac{S}{\mu}}$
Stokesov promjer	$d_{St}$	Promjer kugle koja u fluidu pada laminarno	$d_{St} = \sqrt{\frac{18\eta v_{St}}{\Delta\rho g}}$
Promjer sita	$d$	Minimalna dimenzija otvora sita	
Projicirani promjer	$d_p$	Promjer kruga jednakog površini projekcije čestice u stabilnom položaju	$d_p = \sqrt{\frac{4A}{\pi}}$
Feretov promjer	$d_F$	Razmak među paralelnim tangentama na projiciranu površinu	
Martinov promjer	$d_M$	Duljina sekante koja projiciranu površinu čestice dijeli na dvije jednake polovine	

Najčešće se upotrebljava *ekvivalentni promjer*, tj. promjer kugle koja ima jednaki volumen kao nepravilno zrno ili jednaku površinu ili pak jednaku brzinu padanja u nekom mediju (vodi ili zraku). Pored ekvivalentnog promjera važno je poznavati specifičnu površinu i sferičnost zrna. Specifična površina zrnatih materijala funkcija je ekvivalentnog promjera te se može definirati ili kao specifična površina reducirana na jedinicu mase:

$$a_m = \frac{\text{površina zrna}}{\text{masa zrna}} = \frac{S}{m} \quad (1)$$

ili kao specifična površina reducirana na jedinicu volumena:

$$a_v = \frac{\text{površina zrna}}{\text{volumen zrna}} = \frac{S}{V} = a_m \rho \quad (2)$$

gdje je  $\rho$  gustoća zrna.

Odstupanje realnog oblika zrna od idealiziranog okruglog oblika izražava se sferičnošću zrna

$$\varphi = \frac{\text{površina kugle s volumenom zrna}}{\text{površina zrna}} = \frac{S}{S_z} \quad (3)$$

Kocka ima, npr., sferičnost 0,806, a tetraedar 0,672.

*Granulometrijska analiza* služi za utvrđivanje udjela pojedinih klasa zrna u nekom zrnatom kolektivu. Obično se provodi pomoću tzv. laboratorijskih standardnih sita. Standardizirane su prosječne površine (oblik, materijal, dimenzije), oblik otvora sita i omjer između dvije sukcesivne veličine otvora (modul).

Internacionalni standardi za sita imaju dug historijski razvoj. W. S. Tyler (1910) predložio je sustav koji se i danas mnogo upotrebljava. Osnovica je