

1972. — P. Antosik, J. Mikusinski, R. Sikorski, Theory of distributions, Elsevier Scientific Publ. Comp., Amsterdam 1973. — В. А. Динкин, А. П. Прудников, Интегральные преобразования и операционное исчисление. Наука, Москва 1974. — А. Г. Земляня, Интегральные преобразования обобщенных функций, Наука, Москва 1974. — В. С. Владимиров, Обобщенные функции в математической физике, Наука, Москва 1976. — Ю. А. Брычков, А. П. Прудников, Интегральные преобразования обобщенных функций. Наука, Москва 1977.

#### D. Ugrin-Šparac

**LITIJ, litijum** (lithium, Li), hemijski element sa at. br. 3 i relativnom atomskom masom 6,941 te elektronskom konfiguracijom  $1s^2 2s$ , prvi u grupi alkalnih metala, odmah iza vodonika u Ia grupi periodnog sistema elemenata.

Prirodni je litijum smeša od dva stabilna izotopa: prosečno od 7,52%  $^6\text{Li}$  i 92,48%  $^7\text{Li}$ . Osim tih poznata su još tri nestabilna izotopa litijuma:  $^8\text{Li}$ ,  $^9\text{Li}$  i  $^{11}\text{Li}$  s vremenima poluraspada od 844, odnosno 176, odnosno 9,7 ms.

Otkriće litijuma pripisuje se švedskom hemičaru J. A. Afvedsonu, jer je (1817) primetio da produkti raščinjavanja minerala petalita (jednog litijum-alumosilikata) sumpornom kiselinom sadrže jedan kalijumski sulfat koji ne pokazuje tipične reakcije sulfata natrijuma, ni kalijuma, ni magnezijuma. Međutim, tek je docije utvrđeno da je to sulfat dotad nepoznatog elementa, litijuma, koji je (1818) prvi dobio H. Davy elektrolizom rastvora litijum-oksida. Naziv tom elementu nadenu li su J. Berzelius i Afvedson prema grčkom  $\lambda\iota\theta\omicron\varsigma$  lithos stena. R. W. Bunsen i Matthiessen (1855) dobili su litijum elektrolizom rastopa litijum-klorida. Time su postavili osnov za savremeni proces proizvodnje litijuma.

Do prvog svetskog rata proizvodile su se samo male količine litijuma za farmaceutsku industriju. Tek je 1923. primena litijuma proširena upotrebom u proizvodnji nekih legura (tzv. železničkog metala). Gotovo istodobno počele su se upotrebljavati litijumove soli kao primese elektrolita alkalnih akumulatora i u keramici. Najviše se proizvodnja litijuma povećala za vreme drugoga svetskog rata, kad je litijum-hidrid postao važan nosilac vodonika za vojne ciljeve. Dalje povećanje proizvodnje litijuma usledilo je s razvojem nuklearne tehnike.

Litijum je relativno široko rasprostranjen u Zemljinoj kori ( $6,5 \cdot 10^{-3}\%$ ). Njegovi su minerali pretežno skoncentrisani u primarnim stenama i u sedimentima. Manje se količine jedinjenja litijuma nalaze u morskoj vodi, mnogim mineralnim vodama, ugljevima i organizmima.

Za industriju su prvenstveno važni izvori litijuma granitni pegmatiti, u kojima je asociiran s natrijumom usled sličnih energetskih karakteristika jona. Litijum je pretežno vezan u mineralima u kojima su vezani i magnezijum, aluminijum i železo, jer su im razlike jonskih radijusa male.

Glavni su minerali litijuma *spodumen*, *lepodolit*, *cinvaldit*, *ambigonit*, *petalit* i *oukriptit*. U rudama litijuma koje se danas eksploatišu u industriji najviše su zastupljeni spodumen, lepodolit i petalit. Čistim se formama tih minerala, kojih nema u prirodi, pripisuju formule  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ,  $\text{LiF} \cdot \text{KF} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$  i  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ . Već prema sadržaju primesa, sadržaj je litijuma prirodnih minerala mnogo manji od onoga koji sledi iz tih formula: kad se računa kao litijum-oksid, obično 5...7,5% u spodumenu, 3...4,5% u lepodolitu i 2...4% u petalitu.

Najvažnija svetska ležišta ruda litijuma nalaze se u SSSR, Kanadi, SAD, jugozapadnoj Africi, Južnoj Rodeziji, Mozambiku, Brazilu, Španiji, DDR i ČSSR.

#### ELEMENTARNI LITIJUM

Litijum je srebrnastobeje boje, vrlo je mekan (tvrdoća mu je na mineraloškoj skali 0,6) i izvanredno lak (gustina mu je  $0,531 \text{ g/cm}^3$ ). Kristališe u prostorno centriranoj kubnoj rešetki s parametrom  $a = 0,35023 \text{ nm}$ .

Napon para litijuma jest  $13,33 \text{ kPa}$  (100 torr) na  $1084^\circ\text{C}$ , a  $53,33 \text{ kPa}$  (400 torr) na  $1236^\circ\text{C}$ , t. t.  $(178 \pm 1)^\circ\text{C}$ , t. k.  $(1336 \pm 5)^\circ\text{C}$ , toplota topljenja  $432,1 \text{ kJ/kg}$ , toplota isparavanja  $19,6 \text{ MJ/kg}$ , specifična toplota (u području  $0 \dots 100^\circ\text{C}$ )  $3,28 \dots 3,77 \text{ kJ g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , toplotna provodljivost (u istom području)  $0,71 \text{ J cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , koeficijent linearnog toplotnog širenja  $56 \cdot 10^{-6}$  (na  $20^\circ\text{C}$ ). Specifični električni otpor litijuma jest  $8,55 \Omega \text{ cm}$  na  $0^\circ\text{C}$ , a  $12,7 \Omega \text{ cm}$  na  $100^\circ\text{C}$ .

**Hemijska svojstva litijuma.** Litijum je manje hemijski aktivan nego drugi alkalni metali. To se objašnjava malim radiju-

som njegovih atoma i s time u vezi većim potencijalom jonizacije. Normalni elektrodni potencijal litijuma jest  $-3,02 \text{ V}$ , pa je litijum najelektronegativniji metal. U rastopinama soli, gde nema hidratacije, potencijal mu je izdvajanja elektropozitivniji od potencijala izdvajanja alkalnih metala.

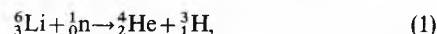
U suvom vazduhu na običnoj temperaturi litijum vrlo sporo reaguje sa kiseonikom i azotom, obrazujući na površini tanak sloj oksida, odnosno nitrida. U prisutnosti vlage u vazduhu reakcije su litijuma s kiseonikom i azotom brže. U prisutnosti kiseonika litijum se pali na  $200^\circ\text{C}$  i gori plavičastim plamenom. S vodom litijum reaguje burno uz obrazovanje litijum-hidroksida i razvijanje vodonika. S vodonikom litijum reaguje na  $500 \dots 600^\circ\text{C}$ , pri čemu nastaje litijum-hidrid ( $\text{LiH}$ ). S azotom litijum reaguje brzo iznad  $250^\circ\text{C}$  uz obrazovanje litijum-nitrida ( $\text{Li}_3\text{N}$ ). S halogenim elementima litijum reaguje već na običnoj temperaturi. Sa sumporom, ugljenikom i silicijumom litijum reaguje pri zagrevanju obrazujući litijum-sulfid ( $\text{Li}_2\text{S}$ ), odnosno litijum-karbid ( $\text{Li}_2\text{C}_2$ ), odnosno litijum-silicid ( $\text{Li}_6\text{Si}_2$ ). Sona, azotna i razblažena sumporna kiselina reaguju sa litijumom vrlo burno uz razvijanje vodonika.

**Svojstva stabilnih izotopa litijuma.** Prirodni litijum i njegovi izotopi međusobno se najviše razlikuju vrednostima poprečnog preseka zahvata toplotnih neutrona (tabl. 1).

Tablica 1  
POPREČNI PRESEK ZAHVATA TOPLOTNIH NEUTRONA PRIRODNOG I IZOTOPA LITIJUMA I DUZINE  $\lambda$  NA KOJIMA SE PRI TOME INTENZITET ZRAČENJA SMANJI DO 1/e

	Poprečni zahvat barn	$\lambda$ mm
Li	71	3
$^6\text{Li}$	946	0,2
$^7\text{Li}$	0,033	8000

Zbog vrlo velike vrednosti tog zahvata izotop se  $^6\text{Li}$  upotrebljava za izradu regulatora u sistemima zaštite nuklearnih reaktora. Pri bombardovanju tog izotopa neutronima odvija se nuklearna reakcija



kojom se u industriji dobija tritijum.

Zbog vanredno male vrednosti poprečnog preseka zahvata toplotnih neutrona izotop  $^7\text{Li}$  je prikladno sredstvo za hlađenje nuklearnih reaktora. Za te su svrhe vrlo povoljna i druga svojstva litijuma: visok toplotni kapacitet, široko područje temperatura tečnog stanja, velika toplotna provodljivost, mala gustina i viskozitet rastopa.

Pored tih primena stabilnih izotopa litijuma, koji se bazičaju na velikim razlikama njihovih svojstava, u nuklearnoj su tehnici oni važni i za druge svrhe. Tako se npr. iz  $^6\text{Li}$  proizvodi  $^6\text{LiD}$  koji je jak termonuklearni eksploziv, iz  $^7\text{Li}$  proizvodi se  $^7\text{LiF}$  koji služi kao rastvarač uranovih i torijumovih jedinjenja u homogenim reaktorima.

**Tehnika proizvodnje litijuma.** Zbog obično malog sadržaja litijuma u njegovim rudama (sadržaj litijum-oksida u njima varira unutar  $0,7 \dots 3\%$ ), njihova prerada gotovo redovno obuhvata dobijanje koncentrata minerala litijuma već u postrojenjima rudnika. Glavni procesi prerade tih koncentrata u litijum obuhvataju raščinjavanje i dobijanje najpre litijum-karbonata ili litijum-hidroksida, iz kojih se zatim dobijaju druga jedinjenja, te proizvodnju metala iz tih jedinjenja elektrolizom rastopa, odnosno metalotermijskom redukcijom. Raščinjavanje koncentrata minerala litijuma izvodi se kiselim ili bazičnim postupcima.

Pored tih procesa, u novije se vreme ispituje mogućnost dobijanja litijuma direktnom metalotermijskom redukcijom iz spodumenskog koncentrata.

Litijum dobijen tim procesima sadrži različite primese (najčešće kalijum, natrijum, magnezijum). Za neke oblasti primene taj sirovi litijum mora da se rafiniše.

*Dobijanje koncentrata litijuma* najviše se zasniva na flotacijskim procesima (v. *Flotacija*, TE 5, str. 460). Jedan od tih

procesa obuhvata fino usitnjavanje rude, gravitacijsku koncentraciju (v. *Gravitacijska koncentracija*, TE 6, str. 265), tretman alkalijama, te kolekcioniranje i flotaciju anionski aktivnim kolektorima. U nekim drugim postupcima upotrebljavaju se kolektori na bazi sulfoniranih ulja u kiselom mediju, ili kationski aktivni kolektori u mediju zakiseljenom fluorovodičnom kiselinom. Savremenim je flotacijskim procesima moguće koncentrisati sadržaj litijuma na približno četverostruku vrednost (npr. od 1,25...1,55% litijum-oksida u rudi na ~6% litijum-oksida u koncentratu).

U koncentrate litijuma računaju se i neke smeše litijum-natrijum-fosfata s burkeitom (mineral koji je dvosol, natrijum-karbonat-sulfat,  $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ ), dobijene uparavanjem otpadnih lugova od proizvodnje kalijum-karbonata i boraksa.

*Kiseli postupci raščinjavanja minerala litijuma* (sl. 1) baziraju se na sulfatizaciji sumpornom kiselinom ili kalijum-disulfatom, pri čemu nastaje lako rastvorljivi litijum-sulfat. Međutim, prirodne su (niskotemperaturne) modifikacije nekih litijumovih minerala ( $\alpha$ -spodumen,  $\alpha$ -petalit) toliko stabilne da praktično ne reaguju sa sumpornom kiselinom, pa se moraju prethodno konvertovati u (visokotemperaturne)  $\beta$ -modifikacije. To se postiže prženjem koncentrata koji sadržavaju te minerale na 1000...1100 °C, obično u obrtnim pećima. Faznim se promenama uzrokovanim prženjem i  $\alpha$ -spodumen i  $\alpha$ -petalit konvertuju u  $\beta$ -spodumen, što je popraćeno znatnim povećanjem zapremine minerala (gustina im se smanji od ~3,15 na ~2,41 g/cm<sup>3</sup>).

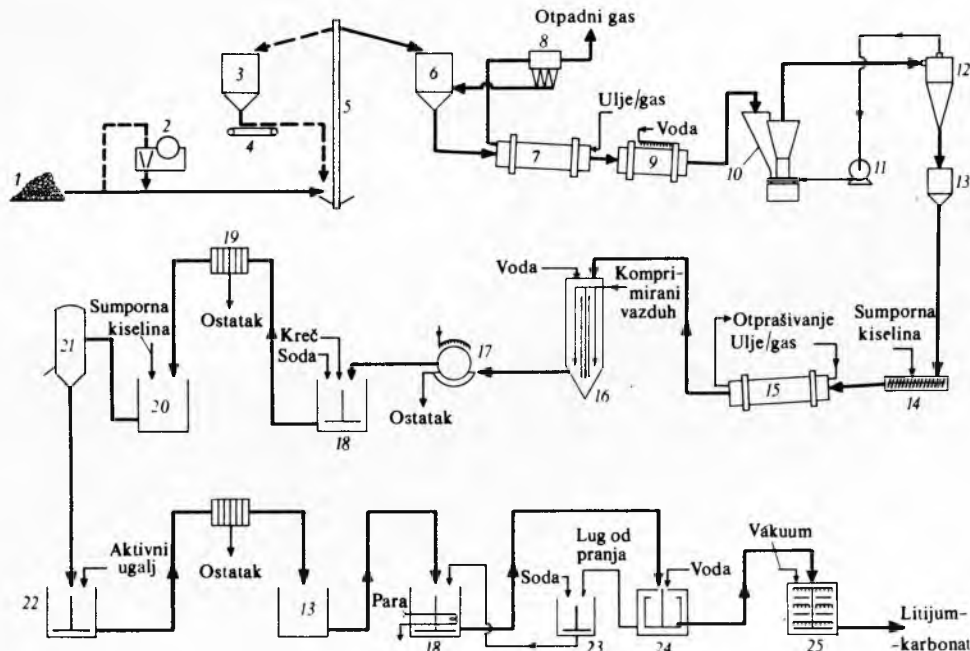
mulja filtracijom. Iz filterskog se kolača još na filtru vodom ispire zaostali lug, a spirak se recirkuliše u aparat za luženje.

Odvojeni se lug čisti od soli drugih metala najpre precipitacijom s krečom, s kojim se pH poveća na 12...14, a zatim od jona kalcijuma precipitacijom sa natrijum-karbonatom. Za odvajanje precipitata, koji se uglavnom sastoji od magnezijum-hidroksida i kalcijum-karbonata, ponovno se filtrira, pa se očišćeni lug neutralizuje sumpornom kiselinom na pH 7, da bi se uparavanjem iz njega mogli izdvojiti hidroksidi aluminijuma i železa. Ti se hidroksidi precipitiraju iz luga uparavanjem dok koncentracija litijum-sulfata u njemu ne poraste na 200 g/l. Izdvajaju se ponovnom filtracijom obično uz dodatak nekog pomoćnog sredstva, npr. dekolorantnog uglja.

Iz očišćenog i obogaćenog luga litijum-sulfata precipitira se litijum-karbonat zasićenim rastvorom sode. Dobijeni precipitat se izdvaja centrifugiranjem i još u centrifugi ispire vrelom vodom. Spirak se recirkuliše u precipitator, a litijum-karbonat suši u vakuum-sušnicama.

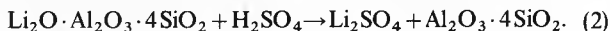
Iskorišćenje litijuma ovim postupkom jest 85...90% (računato kao procenat od litijuma vezanog u koncentratu koji je na kraju procesa vezan u produktu).

Koncentrati u kojima je glavni mineral litijuma lepidolit mogu se sulfatizirati direktno. Luženjem produkata sulfatizacije tih koncentrata dobijaju se rastvori koji sadrže još i kalijum-sulfat. Glavna masa kalijum-sulfata i aluminijum-sulfata izdvaja se iz tih lugova kristalizacijom kompleksne soli  $\text{K}[\text{Al}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  hlađenjem do 0 °C. Za dalje uklanjanje aluminijum-



Sl. 1. Shema proizvodnje litijum-karbonata iz spodumenskog koncentrata kiselim postupkom. 1 skladište koncentrata, 2 drobilica, 3 prihvatna posuda, 4 transporter, 5 elevator, 6 posuda za hranjenje, 7 obrtna peć za prženje, 8 otpušivači, 9 hladionik, 10 mlin, 11 duvalo, 12 ciklon, 13 prihvatna posuda, 14 mešać, 15 obrtna peć za sulfatizaciju, 16 izluživač, 17 filter s bubnjem, 18 precipitator, 19 filter-presa, 20 neutralizator, 21 isparivač, 22 dekolorizator, 23 mešać za sodu, 24 centrifuga, 25 sušnica

Prženac se hladi i melje, pa natapa koncentrovanom sumpornom kiselinom (koja sadrži 93%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) u mešaću. Zatim se 10...15 min sulfatizira u obrtnoj peći na 250...300 °C. Pri tome  $\beta$ -spodumen reaguje sa sumpornom kiselinom prema jednačini



Za potpunu sulfatizaciju potreban je višak od 35...40%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  iznad stehiometrijske količine po toj jednačini.

Iz produkata sulfatizacije litijum-sulfat se luži toplom vodom uz intenzivno mešanje produvavanjem vrelim vazduhom i davanjem kreča potrebnog da se neutrališe višak sumporne kiseline (pH rastvora treba da bude 6...6,5). Lug se odvaja od

-sulfata lug se neutrališe krečnim mlekom ili sodom, pa se dalje postupa kako je opisano. Proizvod je tehnički litijum-karbonat.

Za raščinjavanje koncentrata kalijum-sulfatom mora se upotrebiti višak tog sredstva do 250% iznad stehiometrijske količine. (To je i najveći nedostatak tog postupka.) Sulfatizacija koncentrata provodi se pečenjem smeše sa kalijum-sulfatom na 1000...1150 °C. Produkt sulfatizacije mokro se melje, pri čemu se istovremeno izlučuje litijum-sulfat.

*Bazični postupci raščinjavanja minerala litijuma* uglavnom se baziraju na vezanju litijuma u rastvorljivi hidroksid pečenjem s krečnjakom ili krečem i luženjem produkta pečenja krečnim mlekom. U nekim (starijim) postupcima litijum se iz koncentrata vezivao u rastvorljivi litijum-hlorid pečenjem sa smešom krečnjaka i amonijum-hlorida.

U postupku raščinjavanja s pomoću krečnjaka ili kreča (sl. 2) najpre se priređuje smeša sirovina. To se provodi mokrim mletjem koncentrata i krečnjaka (u velikom višku iznad stehiometrijske količine), tako da se dobije pulpa sa ~15% čvrstog, veličine čestica do 0,07 mm. Pulpa se zatim ugušćuje u dekantatorima do sadržaja ~65% čvrstog i prihvata u zatvorene rezervoare. Odatle se komprimiranim vazduhom transportira u uređaj za hranjenje obrtne peći, u kojoj se provodi prva operacija raščinjavanja. Kad je glavni mineral koncentrata spodumena, to je pečenje na 1150...1200 °C. Pri tome se odvija reakcija



(Kad je glavni mineral koncentrata lepidolit, za pečenje su dovoljne temperature unutar 900...950 °C.)

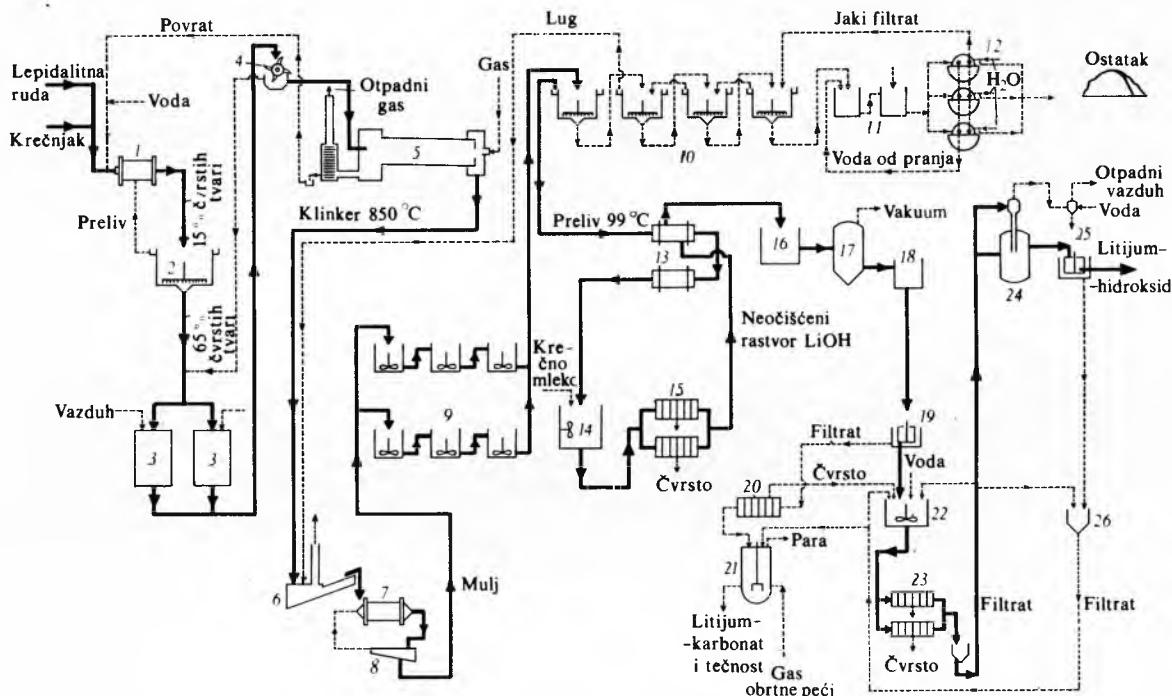
Pri tom se pečenju odvija i niz drugih reakcija, produkti kojih takođe reaguju pri luženju uz obrazovanje rastvorljivih jedinjenja, pa doppevaju u lug zajedno s litijum-hidroksidom. Glavni od tih sporednih produkata pečenja jesu natrijum-aluminat,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , i kalijum-aluminat,  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ .

kantatora, kojoj se sa jednog kraja privodi lug od filtracije mulja, a sa drugog iz nje odvodi koncentrovani lug. Taj se lug filtrira i uparava.

Postrojenje za filtraciju luga sastoji se od izmenjivača toplote u kojima se pre filtracije hladi ofiltriranim lugom, a poslednji predgreje pre uparavanja, te mešača iz kojeg se hrane filtri. U tom se mešaču lugu dodaje krečno mleko da se ravnoteža reakcije (4) potisne što više udesno. Filtrarski kolač se vraća u posude za hranjenje filtera mulja.

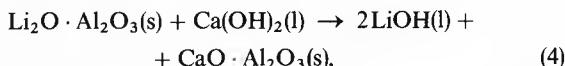
Mulj se filtrira na kontinualnim filterima i još na njima ispiri vodom. Filtrat i spirak iz tih filtera recirkulišu se u bateriju dekantatora, a filtrarski kolač odbacuje.

Ofiltrirani lug, koji uz hidrokside litijuma, natrijuma i kalijuma sadrži i druge rastvorene primese, prihvata se u tamponske rezervoare i odatle usisava u višestepene vakuum-isparivače. U njima iz rastvora kristališe litijum-hidroksid kao hidrat  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . (Hidroksidi natrijuma i kalijuma ostaju u rastvoru.) Kristalizat se odvaja centrifugiranjem, pa se čisti



Sl. 2. Shema proizvodnje litijum-hidroksida raščinjavanjem koncentrata baznim postupkom. 1 mlin za sirovine, 2 dekantator za ugušćivanje pulpe sirovina, 3 prihvatne posude za pulpu, 4 dodavač obrtne peći, 5 obrtna peć, 6 aparat za gašenje klinkera, 7 mlin za pulpu klinkera, 8 sito, 9 baterija mešala za digestiju, 10 baterija dekantatora za digestiju, 11 posude za mulj, 12 filtri za mulj, 13 izmenjivači toplote luga, 14 mešač za hranjenje filtera luga, 15 filtri luga, 16 tamponski rezervoar za ofiltrirani lug, 17 višestepeni isparivač, 18 prihvatna posuda, 19 centrifuga za odvajanje kristalizata, 20 filter otcentrifugiranog luga, 21 precipitator litijum-karbonata, 22 mešač za otapanje kristalizata, 23 filtri rastvora kristalizata, 24 isparivač rastvora kristalizata, 25 centrifuga za odvajanje prečišćenog kristalizata, 26 prihvatna posuda za ostatak luga

Klinker dobijen pečenjem, koji uz produkte reakcije (3) i produkte analognih reakcija nastajanja natrijum-aluminata i kalijum-aluminata sadrži još i mnogo kalcijum-oksida nastalog iz viška krečnjaka upotrebljenog za pečenje, tretira se razblaženim lugom (od ispiranja mulja u dekantatorima). Pri tome se odvija reakcija



gde oznaka (s) označava učesnike u reakciji u čvrstim fazama, a (l) u tečnoj fazi sistema. (Istovremeno se odvijaju analogne reakcije natrijum-aluminata i kalijum-aluminata.) Produkti tog procesa dobivaju se nizom operacija. Kad je klinker dobijen od lepidolitskog koncentrata, mora se najpre gasiti (naglo ohladiti) lugom u posebnom aparatu, jer se pri sporom hlađenju ponovno veže znatna količina litijum-hidroksida, što uzrokuje velike gubitke. Kad je klinker dobijen od spodumenskog koncentrata, dovoljno je namesto gašenja hladiti vazduhom.

Dalje se klinker mokro melje (u čestice manje od 0,147 mm) s lugom i digerira najpre u bateriji mešača, pa u bateriji de-

prekristalizacijom, a rastvor se iz kojega je odvojen filtrira. Filtrarski kolač se dalje prerađuje zajedno s kristalizatom, a filtrat se uparava u karbonizaciju uvođenjem gasa iz obrtne peći bogatog ugljenik(IV)-oksidom, pa se dobije precipitat uglavnom od litijum-karbonata, koji se zasebno izdvaja.

Postrojenje za prekristalizaciju sastoji se od mešača za rastvaranje kristalizata vodom, filtera za time dobijeni rastvor (filtrarski kolač iz tih filtera vraća se u posude iz kojih se hrane filtri za mulj), još jednog vakuum-isparivača (u kojem kristališe prečišćeni  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) i centrifuge za odvajanje prečišćenog kristalizata. (Rastvor izdvojen u toj centrifugi recirkuliše se u mešač za rastvaranje nečistog kristalizata. Prečišćeni kristalizat se suši obično u obrtnim sušnicama.)

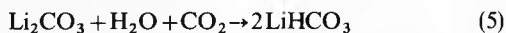
Opisani bazični postupak raščinjavanja minerala litijuma odlikuje se time što se može primeniti u preradi svih sirovina za proizvodnju litijuma. Prednost mu je i to što se njime direktno dobija litijum-hidroksid. Nedostaci su mu niže iskorišćenje nego u kiselom postupku (svega ~70%) i visoke temperature pečenja kad se prerađuju spodumenski koncentri. (Bolja su iskorišćenja

kad se prerađuju lepidolitski koncentri, jer se lakše izlužuju njihovi klinkeri.) U nedostatke bazičnog postupka raščinjavanja minerala litijuma ubraja se i to što su njegove operacije mljevenja i uparivanja skupe (zbog potrebe vrlo sitnog mliva, te složenosti i dugotrajnosti operacija kristalizacije i prekristalizacije).

Za provedbu baznog raščinjavanja minerala litijuma bez pečenja ispituje se mogućnost direktnog luženja koncentrata rastvorom kalcijum-hidroksida na višim temperaturama i pod višim pritiscima u autoklavima. Na taj način dobijeni rastvor litijum-hidroksida čisti se od primesa, u prvom redu jedinjenja aluminijuma i kalcijuma, pa se uparava i time dobija kristalizat od litijum-hidroksida, ili se iz njega precipitira litijum-karbonat karbonizacijom.

U spomenutom starom postupku raščinjavanja minerala litijuma pečenjem sa smešom hlorida (amonijum-hlorida i kalcijum-hlorida) i krečnjakom iz klinkera, litijum-hlorid se luži vodom. Dobijeni rastvor se čisti od primesa, pa se iz njega kristališe litijum-hlorid uparivanjem ili precipitira litijum-karbonat karbonizacijom.

*Dobijanje litijum-hlorida za elektrolizu.* Čist, bezvodni litijum-hlorid potreban za proizvodnju litijuma elektrolizom obično se dobija iz tehničkog litijum-karbonata, iz kojega se prethodno moraju ukloniti primese. To se obično izvodi prekristalizacijom preko lakše rastvorljivog litijum-bikarbonata. Pri tome se najpre suspenzija litijum-karbonata u vodi prođuvava ugljenik(IV)-oksidom, što uzrokuje reakciju



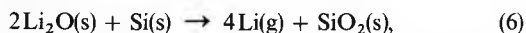
i obrazovanje rastvora litijum-bikarbonata, dok primese ostaju nerastvorene. Posle odvajanja nerastvorenog ostatka rastvor se uparava, pri čemu se ponovno obrazuje litijum-karbonat reakcijom (5) u suprotnom smjeru, koji onda precipitira.

Još vlažni odvojeni precipitat čistog litijum-karbonata tretira se hlorovodoničnom kiselinom (sa sadržajem od 30% HCl). Time dobijeni rastvor litijum-hlorida po potrebi se ponovno čisti od eventualnih primesa, pa upari do suva. U velikim kontinualnim postrojenjima uparavanje se izvodi u dve operacije: pretkoncentrovanje luga u isparivačima i zatim raspršavanje pretkoncentrovanog luga u obrtnim vakuum-sušnicama.

*Elektroliza litijum-hlorida* provodi se klasičnim postupkom s rastopom litijum-hlorida u elektrolizerima s dijafragmom između anodnog i katodnog prostora. Da bi temperatura procesa bila dovoljno niska, rastop je eutektička smeša litijum-hlorida i kalijum-hlorida (58,5 mol. % LiCl, 41,5 mol. % KCl), koja se topi na 361 °C. To omogućava uspešno izvođenje procesa na 400...460 °C. Budući da litijum lako reaguje s ugljenikom uz obrazovanje karbida, a rastvorljivost je železa u litijumu mala (manja od 0,01%), katode elektrolizera su od niskougljeničnog čelika. Anode su od grafita. Primenjuju se katodne gustine struje od 2...5 A/cm<sup>2</sup> i anodne od 0,8...1,5 A/cm<sup>2</sup>. Iskorišćenja su struje 90...93%. Približni se eutektički sastav rastopa održava povremenim dodavanjem količina litijum-hlorida u anodni prostor ekvivalentnih količinama procesom obrazovanog litijuma i hlor. (Veći pad koncentracije litijum-hlorida u elektrolitu može uzrokovati onečišćavanje produkta kalijumom.) Zbog toga što je lakši od rastopa elektrolita, rastop litijuma se sakuplja na površini. Odatle se povremeno skida i izliva u čelične kalupe. Hlor iz anodnog prostora odvodi se u apsorbere.

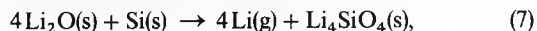
Metalni litijum mora da se čuva od dodira s atmosferom u posudama napunjenim tekućim ugljenovodonicima koji moraju biti suvi i ne smeju sadržavati kiseline. Budući da je lakši od tih tvari, moraju se poduzeti mere potrebne da ne ispliva na površinu.

*Redukcija litijum-oksida* obično se izvodi pomoću silicijuma, na bazi reakcije

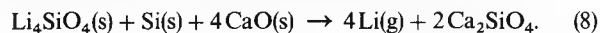


(gde g označava gasnu fazu sistema), na dovoljno visokoj temperaturi (1000...1300 °C) i pod vrlo niskim pritiskom (~0,13 Pa), pri čemu litijum destilira, pa se izdvaja iz sistema kondenzacijom para. Proces obično obuhvaća prethodno dobijanje liti-

jum-oksida termičkim razlaganjem litijum-karbonata. Osim toga, budući da i pod navedenim uslovima veliki deo litijum-oksida može da reaguje sa silicijumom prema

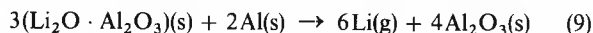


što uzrokuje velike gubitke, silikotermijska se redukcija litijum-oksida provodi u smeši sa kalcijum-oksidom, jer taj reaguje sa litijum-silikatom i silicijumom prema



Iskorišćenje litijuma pri toj redukciji jest ~75% kad se proces izvodi na 1000 °C, a 90...92% kad se izvodi na 1300 °C.

Litijum se može proizvesti iz litijum-karbonata i aluminotermijskom redukcijom. Taj proces obuhvaća prethodno dobijanje litijum-aluminata kalcinacijom litijum-karbonata s glinicom i zatim izvođenje reakcije



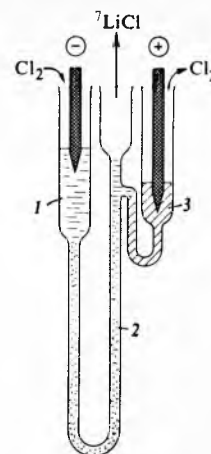
na ~1200 °C.

*Dobijanje litijuma direktnom redukcijom koncentrata.* U novije vreme ispituje se mogućnost dobijanja litijuma direktno iz spodumenskog koncentrata metalotermijskim postupkom. Smeša koncentrata sa krečom, ferossilicijumom (sa ~75% Si) i aluminijumom se briketira, pa se briketi peku na 1050...1150 °C pod 1,3...4 Pa. Pri tome se obrazovane pare litijuma kondenzuju na 450...550 °C. Dobija se sirovi metal sa ~90% Li uz iskorišćenje od 90...94%. Pečenjem se takođe obrazovane pare natrijuma i kalijuma kondenzuju na 100...150 °C. Glavne primese sirovog litijuma dobijenog tim postupkom jesu magnezijum, natrijum i kalijum.

*Rafinacija litijuma.* Sirovi litijum gotovo uvek sadrži i suspendovane i rastvorene primese. Suspendovane se primese najbolje uklanjaju iz litijuma filtracijom rastopa na filterskim sredstvima od železa, titana ili molibdena dobijenim sinterovanjem praha.

Od rastvorenih primesa litijum se dobro čisti uvođenjem vodonika u rastop na 700...800 °C. Pri tome nastali litijum-hidrid (t. t. 688 °C) ostaje u rastopu, jer mu je napon disocijacije 0,1 MPa tek na 850 °C, a kalijum i natrijum destilišu, jer su njihovi hidridi na temperaturama procesa nestabilni (napon disocijacije im je 0,1 MPa na 427 °C i 420 °C). Najbolje se litijum rafiniše fraksijskom destilacijom u vrlo visokom vakuumu. Najprije se na 450 °C iz njega uklanjaju lakše isparljivi drugi alkalni metali, a zatim se na 600...800 °C odestiliše i kondenzuje na 340...420 °C. Iskorišćenje je pri tome 85...90%.

*Razdvajanje izotopa litijuma.* Od svih postupaka dobijanja izotopa, za razdvajanje <sup>6</sup>Li od <sup>7</sup>Li najprikladnija je protustrujna elektroliza rastopa litijum-hlorida. Zasniva se na razlikama proteljivosti jona tih izotopa. Efekat je razdvajanja uzrokovan



Sl. 3. Princip razdvajanja <sup>6</sup>Li i <sup>7</sup>Li iz prirodnog litijuma protustrujnom elektrolizom rastopa litijum-hlorida. 1 katodni prostor, 2 cev elektrolizera, 3 anodni prostor

tim razlikama malen, ali se može umnožiti povećavanjem rastojanja elektroda kad se uspostave protustruje jona koje se giblju u električnom polju i čitavog elektrolita. Ta se protustruja daje postići ponovnim sjedinjavanjem litijuma i hloro izdvojenih elektrolizom i vraćanjem time ponovno obrazovanog litijum-hlorida u katodni prostor.

Katodni prostor elektrolizera koji se upotrebljava za tu operaciju (sl. 3) ispunjen je rastopom litijum-hlorida, a anodni iz tehničkih razloga rastopom olovo-hlorida kao pomoćnim elektrolitom. Rastojanje među elektrodama je povećano pomoću cevi takođe ispunjene litijum-hloridom. Stalnim sjedinjavanjem hlora iz anodnog prostora sa litijumom u katodnom prostoru uzrokuje se struja litijum-hlorida prema anodi suprotna struji jona litijuma. Zbog toga se u katodnom prostoru koncentrira  ${}^6\text{LiCl}$ . Hlorid težeg izotopa,  ${}^7\text{LiCl}$ , se koncentrira u posudi smeštenoj na kraju spojne cevi elektrodnih prostora. Već s cevi dugačkom svega 25 cm ovim se procesom postiže faktor razdvajanja

$$A = \left( \frac{x_p}{1 - x_p} \right) \left( \frac{x_s}{1 - x_s} \right)^{-1}, \quad (10)$$

gde su  $x_p$  i  $x_s$  atomski udeli izotopa u produktu i sirovini, više od 300, pa se npr. iz katodnog produkta može dobiti litijum sa više od 96%  ${}^6\text{Li}$ .

**Privredno značenje litijuma.** Svetska proizvodnja metalnog litijuma (v. *Energija i energetika*, TE 5, str. 322) još je razmerno mala. Osim za navedene potrebe nuklearne tehnike, litijum se troši u metalurgiji, zatim kao komponenta visokokaloričnih goriva za interplanetarne rakete, kao materijal za izradu novih hemijskih izvora električne energije (litijumskih baterija).

U metalurgiji litijum služi za dezoksidaciju i rafinaciju čelika i nekih obojenih metala (aluminijuma, bakra, nikla, magnezijuma) zbog velikog afiniteta prema kiseoniku, vodoniku, azotu i fosforu. Za te se potrebe obično izrađuju predlegure tih metala sa 2...10% litijuma, ili legura kalcijuma sa 30...50% litijuma. Osim toga, od litijuma se izrađuju i različite legure za druge potrebe, npr. već spomenute legure sa olovom, legure aluminijuma sa nešto više od 1% litijuma za avione, legure magnezijuma sa do 15% litijuma koje se dadu bolje otvrdnjavati.

### JEDINJENJA LITIJUMA

Zbog toga što ima vrlo mali prvi i vrlo veliki drugi jonizacijski potencijal (5,39, odnosno 75,6 eV), litijum slično kao i drugi alkalni metali vrlo lako otpušta jedan, a vrlo teško drugi elektron iz atoma, pa su njegova jedinjenja isključivo jonskog karaktera i u njima se, u običnim uslovima, nalaze samo njegovi joni s jednim pozitivnim nabojem. (Zbog vrlo niskog koeficijenta elektronegativnosti stepen oksidacije litijuma u tim jedinjenjima je uvek +1.)

Ipak jonski karakter jedinjenja litijuma razlikuje se od jonskog karaktera ostalih alkalnih metala. U tom su pogledu jedinjenja litijuma mnogo bliža jedinjenjima zemnoalkalnih metala. Tako su npr. hidroksid i neke soli litijuma (karbonat, fluorid, fosfat) mnogo manje rastvorljivi u vodi nego ta jedinjenja drugih alkalnih metala. Suprotno, dok su gotovo svi perhlorati ostalih alkalnih metala vrlo teško rastvorljivi, litijum-perhlorat se vrlo lako rastvara u vodi. Veruje se da je tim pojavama uzrok vrlo mali radijus  $\text{Li}^+$  (0,068 nm). Tome treba pripisati i redovno obrazovanje  $\text{Li}_2\text{O}$  u svim procesima sagorevanja litijuma u vazduhu ili kiseoniku namesto peroksida kao u procesima sagorevanja drugih alkalnih metala. Osim toga, litijum lakše obrazuje dvojne soli nego ostali alkalni metali.

Najvažnija anorganska jedinjenja litijuma jesu litijum-hidroksid, litijum-karbonat, litijum-sulfat, litijum-hlorid, litijum-fluorid, litijum-hidrid, litijum-deuterid i kompleksni hidridi. Takođe su dosta važna i neka organska jedinjenja litijuma.

**Litijum-hidroksid,**  $\text{LiOH}$ , bezbojna je supstanca gustine  $2,54 \text{ g/cm}^3$ , t. t.  $471^\circ\text{C}$ . Na  $500^\circ\text{C}$  počinje da disocira na litijum-oksidi i vodu, a na  $924^\circ\text{C}$  napon mu disocijacije doseže  $0,1 \text{ MPa}$ . Retko je potreban. Mnogo je važniji njegov hidrat,  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Za većinu potreba zadovoljava litijum-hidroksid-hidrat tehničkog kvaliteta, kakav se dobija opisanim raščinjanjem koncentrata minerala krečom. Čišći litijum-hidroksid-hidrat može da se dobije otapanjem litijum-oksida u vodi, pa uparavanjem i kristalizacijom iz rastvora, ali obično se proizvodi kaustifikacijom litijum-karbonata krečom.

Pri tome se najpre litijum-karbonat suspenduje u razblaženom rastvoru litijum-hidroksida, koji se u procesu dobija ispi-

ranjem ostataka, pa se tretira krečnim mlekom ili čvrstim krečom. Ta je kaustifikacija vrlo spora, jer su reaktanti veoma malo rastvorljivi, pa je za njeno izvođenje nužan dug i intiman kontakt (mešanjem i, kad se provodi sa slojem čvrstog kreča, recirkulacijom). Proces se vodi tako da se dobije lug sa sadržajem litijum-hidroksida od  $\sim 35 \text{ g/l}$ . Lug se odvoji, a ostatak (uglavnom kalcijum-karbonat) se ispere. Uparava se pod običnim pritiskom do blizu zasićenja litijum-hidroksidom (pod tim uslovima  $166,7 \text{ g/l}$ ), pa se kristališe hlađenjem na  $\sim 40^\circ\text{C}$ , ili daljim uparavanjem, ali pod sniženim pritiskom. Kristalizat se odvaja centrifugiranjem i, ako je potrebno, čisti prekrizacijom. Litijum-hidroksid se dobija iz hidrata grejanjem na  $140^\circ\text{C}$ .

Litijum-hidroksid, njegovi koncentrovani rastvori i litijum-hidroksid-hidrat čuvaju se u posudama od plastične mase, jer reaguju sa staklom. Najviše se litijum-hidroksid-hidrat troši za dobijanje litijumovih soli masnih kiselina koje su veoma važne sirovine za proizvodnju maziva.

**Litijum-karbonat,**  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , takođe je bezbojna kristalna supstanca. Gustina mu je  $2,11 \text{ g/cm}^3$ . Počinje disocirati na  $610^\circ\text{C}$  bez topljenja, a napon mu disocijacije doseže  $0,1 \text{ MPa}$  na  $1270^\circ\text{C}$ . Rastvorljivost u vodi mu je  $13,3 \text{ g/l}$  na  $20^\circ\text{C}$ , a u vodi zasićenog ugljenik(IV)-oksidom  $52,5 \text{ g/l}$ . Dobija se karbonizacijom lugova litijum-sulfata pri kiselom raščinjanju koncentrata litijumovih minerala, kako je već opisano. Na isti se način, ili pomoću amonijum-karbonata, odnosno natrijum-karbonata, dobija i iz lugova litijum-hidroksida pri baznom raščinjanju koncentrata, gde je to potrebno.

Litijum-karbonat najviše se troši u proizvodnji stakla i keramike, direktno ili za dobijanje drugih jedinjenja za slične svrhe. Takođe je i najvažnija sirovina za dobijanje drugih litijumovih jedinjenja, npr. litijum-hidroksida, litijum-halogenida, litijumovih soli organskih kiselina koje se upotrebljavaju za proizvodnju nekih lekova.

**Litijum-hlorid,**  $\text{LiCl}$ , veoma je higroskopična supstanca. Takođe je bezbojan. Kristališe površinski centriranom kubnom rešetkom ( $a = 0,40834 \text{ nm}$ ). Gustina mu je  $0,775 \text{ g/cm}^3$ , t. t.  $614^\circ\text{C}$ , t. k.  $1380^\circ\text{C}$ . Za razliku od hloriga drugih alkalnih metala rastvara se u organskim rastvaračima, npr. etanolu, metanolu, hloroformu, piridinu, složenim etrima. S nekima od njih i reaguje uz obrazovanje litijumorganskih jedinjenja.

Koncentrovani rastvori litijum-hlorida ( $\sim 40\%$ ) se upotrebljavaju kao apsorbenzi u kontinualnim uređajima za sušenje vazduha. Bezvodni litijum-hlorid se upotrebljava za proizvodnju pomoćnih sredstava za lemljenje i zavarivanje. Najviše se litijum-hlorid troši kao međuproizvod u produkciji litijuma, kako je već opisano.

**Litijum-fluorid,**  $\text{LiF}$ , bela je, kristalna supstanca gustine  $2,64 \text{ g/cm}^3$  na  $20^\circ\text{C}$ , t. t.  $848^\circ\text{C}$ , t. k.  $1681^\circ\text{C}$ . Rastvorljivost mu je u vodi vrlo mala ( $0,148\%$  na  $20^\circ\text{C}$ ). Industrijski se dobija neutralizacijom suspenzije litijum-karbonata, ili, kad se traži čistiji proizvod, precipitacijom iz rastvora litijum-hidrogenkarbonata.

Zbog propustljivosti UV-zračenja i IC-zračenja u širokim područjima frekvencija monokristali litijum-fluorida se upotrebljavaju u optici. Upotrebljava se i za poboljšavanje svojstava elektrolita u proizvodnji aluminijuma elektrolizom glinice. (Smanjuje mu t. t., električni otpor, viskozitet i gustinu.) Litijum-fluorid se upotrebljava i kao topitelj pri lemljenju lakih metala i u priređivanju specijalnih glazura i emajla. Zbog visoke toplete topljenja ( $26,4 \text{ kJ/mol}$ ) litijum-fluorid služi i kao sredstvo za akumulaciju toplete u eutektičkim smešama s drugim fluoridima (natrijum-fluoridom, magnezijum-fluoridom).

**Litijum-hidrid,**  $\text{LiH}$ , takođe je bela, kristalinična supstanca s površinski centriranom rešetkom ( $a = 0,40834 \text{ nm}$ ). Gustina mu je  $0,775 \text{ g/cm}^3$ . Dobija se opisanim sintezom iz elemenata.

Litijum-hidrid najviše se upotrebljava za proizvodnju kompleksnih hidrida. Kao nosilac vodonika zanimljiv je zbog toga što vrlo lako reagira s vodom prema

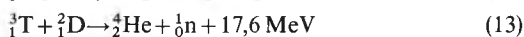
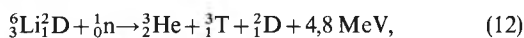


(reakcija je vrlo egzotermna i, kad je litijum-hidrid fino usitnjen, može se na vlažnom vazduhu odviti spontanom eksplozijom) i što se iz njega mogu dobiti razmerno velike količine vodo-



nika: prema (11) iz 1g LiH dobija se 2,821 H<sub>2</sub>. Služi za punjenje gumenih čamaca, antenskih i signalnih balona vodonikom u pomorstvu i za snabdevanje vodonikom u vojne svrhe. Zbog toga što lako sagoreva u kiseoniku upotrebljava se i kao čvrsto gorivo za rakete. U organskim se sintezama litijum-hidrid upotrebljava kao katalizator za procese selektivne kondenzacije i redukcije, te kao sirovina za proizvodnju organometalnih jedinjenja koja se takođe upotrebljavaju kao katalizatori. U nuklearnoj tehnici litijum-hidrid se upotrebljava za zaštitu od zračenja i kao sredstvo za apsorpciju toplote.

**Litijum-deuterid**, LiD, ima svojstva vrlo slična svojstvima litijum-hidrida. Posebno je važan <sup>6</sup>LiD, jer je glavno fuzijsko termonuklearno gorivo. Tako se djelovanje vodonikove bombe zasniiva na nuklearnim reakcijama

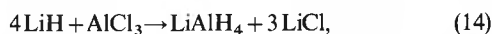


pri čemu se neutroni potrebni za reakciju (12) dobiju eksplozijom uranove bombe koja služi kao upaljač. Eksplozijski ekvivalent 1 kg <sup>6</sup>LiD jest 50 kt TNT (trinitrotoluola).

Litijum-deuterid se dobija iz <sup>6</sup>Li i deuterijuma na isti način kao i litijum-hidrid iz litijuma i vodonika.

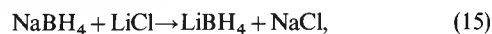
**Kompleksni hidrid litijuma**, posebno litijum-tetrahidroaluminat (LiAlH<sub>4</sub>, litijum-aluminijum-hidrid, litijum-alanat) važni su katalizatori za redukciju u procesima organske kemijske industrije. (Sa litijum-tetrahidroaluminatom mogu se lako reducirati jedinjenja koja se ne mogu ili mogu samo vrlo teško drugim postupcima, usled smetnji uzrokovanih steričkim faktorima.) Za upotrebu u te svrhe važno svojstvo litijum-tetrahidroaluminata jeste njegova dobra rastvorljivost u organskim rastvaračima: npr. 280 g u 11 dietiletra, 130 g u 11 tetrahidrofurana. (Za rastvaranje ne smeju se upotrebiti rastvarači sa reducibilnim funkcionalnim grupama.)

Industrijski se litijum-tetrahidroaluminat uglavnom dobija reakcijom



koja se izvodi mešanjem suspenzije litijum-hidrida u razblaženom rastvoru litijum-tetrahidroaluminata i rastvora aluminijum-hlorida u etru, u atmosferi azota. Reakcijska se smeša ugrije do ključanja reakcijskom toplotom. Suvišak litijum-hidrida i nastali litijum-hlorid odvoje se filtracijom, a litijum-tetrahidroaluminat izluči uparavanjem filtrata.

Za slične se svrhe, ali u manjoj meri, upotrebljava i litijum-tetrahidroborat (LiBH<sub>4</sub>, litijum-borhidrid, litijum-boranat). Dobija se reakcijom



koja se obično izvodi u rastvoru u izopropilaminu. Po završetku reakcije filtrira se, a litijum-tetrahidroborat izluči iz filtrata uparavanjem. Čisti se ekstrakcijom sa dietiletrom.

**Organska jedinjenja litijuma**. Alkillitijumska jedinjenja sa više od tri atoma ugljenika u lancu teško su isparljive tečnosti. Metilitijum, etilitijum i aromatična jedinjenja čvrste su, kristalne supstance. Osim metilitijuma sva su ta jedinjenja rastvorljiva u ugljenovodonicima. Odluku se velikom reaktivnošću. Izvanredno su osetljiva prema kiseoniku (na vazduhu se odmah upale), vodi i ugljen(IV)-oksidu, pa se sve operacije s njima izvode u atmosferi azota ili nekog plemenitog gasa.

Organska jedinjenja litijuma obično se dobijaju iz litijuma i organskih halogenida u rastvorima u petroletru, cikloheksanu, etru reakcijama tipa



(gde je R organski radikal, a X atom halogena). U tim se postupcima za dobijanje alifatičnih jedinjenja litijuma obično upotrebljavaju alkilhloridi, jer teže stupaju u reakcije tipa



nego alkilbromidi i alkiljodidi. Naprotiv, za dobijanje aroma-

tičnih litijumovih jedinjenja prema (16) prikladniji su bromidi i jodidi.

Od jednostavnijih organskih jedinjenja litijuma najvažniji su butilitijum i fenilitijum. Najviše se upotrebljavaju za dobijanje drugih, složenijih organskih jedinjenja litijuma, npr. s litijumom vezanim za aromatičnu jezgru, na bočne lance, te za slične svrhe kao i Grignardova jedinjenja. U takvim su procesima jedinjenja litijuma reaktivnija, pa je s njima moguće izvesti reakcije neprovedive s Grignardovim jedinjenjima.

**Privredno značenje litijumovih jedinjenja**. Podaci o svetskoj proizvodnji litijumovih jedinjenja veoma su oskudni. Znade se da se potražnja tih jedinjenja više nego upedeseterostručila tokom četrdesetih godina i da se docnije naglo smanjivala, da bi se poslednjih godina ustalila. Tako je potražnja jedinjenja litijuma računata na bazi litijum-karbonata u SAD prije drugoga svetskog rata bila manja od 200 kt, pa je nakon rata dosegla vrhunac od ~13 Mt, a sada je ~5 Mt.

Najviše se litijumovih jedinjenja troši za proizvodnju maziva (verovatno ~50%) i u keramičkoj industriji (verovatno ~35%). Znatne se količine jedinjenja litijuma troše u proizvodnji akumulatora, sredstava za lemljenje i zavarivanje (verovatno ~7%). Od ostalih količina jedinjenja litijuma najviše se troši u farmaceutskoj industriji i za sušenje vazduha.

LIT.: W. Schreier, Seltene Metalle, Bd. 2. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1961. — P. E. Landolt, M. Sittig, Rare Metals Handbook. Reinhold Publishing Co., New York 1961. — P. E. Landolt, C. A. Hampel, Encyclopedia of The Chemical Elements. Van Nostrand Reinhold Co., New York 1968. — A. H. Зелиманов, Г. А. Мерсон, Металлургия редких металлов. Металлургия, Москва 1973. — B. Đurković, Metalurgija retkih metala. Građevinska knjiga, Beograd 1976.

B. Đurković

**LOGIKA, MATEMATIČKA**, matematičkim sredstvima izučava logičko zaključivanje i konstruira matematičko-logičke strukture koje će, što je moguće adekvatnije i strože, opisivati određena područja logike i matematike.

Počeci matematičke logike nalaze se već u nekim radovima G. W. Leibniza, te kasnije — za uže područje detaljnije razradni — u radovima G. Boolea. Sustavno se matematička logika počela izgrađivati kad je razvoj klasične Cantorove teorije skupova doveo do antinomija koje su zahtijevale reviziju uobičajenih metoda u matematici, posebno definiranja matematičkih objekata i zaključivanja o relacijama među njima.

U programima redefiniranja matematike mogu se razlikovati tri smjera: U tzv. *logicističkom* programu B. Russella i A. N. Whiteheada ideja je u biti ova: treba strogo zasnovati i razviti logiku te zatim na toj osnovi izgrađivati matematiku kao granu logike. O tome se u tekstu koji slijedi neće pisati opširnije.

Tzv. *formalistički* smjer D. Hilberta razdvaja formalnu matematičku teoriju koja se izgrađuje od sadržajne tzv. *metamematike* (ili »teorije dokaza«), pomoću koje se ta izgradnja provodi. Vrlo oštrim zahtjevima i restrikcijama u metateoriji nastoji se postići da unutar formalne teorije ne bi moglo doći do proturječja.

Tzv. *intuicionistički* smjer L. E. J. Brouwera vrlo radikalnom revizijom klasičnih pojmova o legitimnosti matematičkih objekata i zaključivanja o relacijama među njima nastoji graditi matematiku u kojoj su dopustivi samo oni objekti koji se, bar u načelu, mogu efektivno konstruirati i samo ona zaključivanja koja se mogu efektivno provesti. Po Brouweru, suprotno od Russellova shvaćanja, logika je grana matematike.

Formalistički program ide za tim da uz potrebne reinterpretacije sačuva i osigura što veći dio klasične matematike. Intuicionistički program mnogo toga iz nje žrtvuje u nastojanju da ponovno izgradi razna područja matematike inzistirajući na evidenciji njihove sadržajne istinitosti; pri tome se neka intuicionistički koncipirana grana matematike često duboko razlikuje od klasične koja je potakla njenu izgradnju. Iako svaki od spomenutih smjerova često može na svom jeziku »reinterpretirati« rezultate nekog drugog, ti različiti smjerovi načelno nisu međusobno pomirljivi.

## ALGEBRA SUDOVA

Na najelementarnijoj razini izgrađuje se algebra sudova, kao prvi korak u semantičkom pristupu konstrukciji jedne matematičke strukture koja bi po mogućnosti što adekvatnije opisivala određeno područje logičkog zaključivanja.

**Sudovi**. Pod sudom se razumijeva suvisla deklarativna izreka (iskaz) koja se u pogledu istinitosti podvrgava načelu isključenog trećeg i načelu kontradikcije, tj. koja ima posve