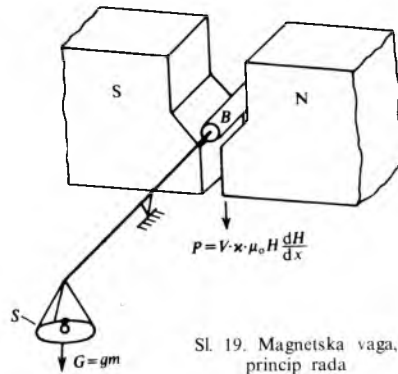


netično tijelo može se smatrati dipolom s magnetskim momentom $M = IV$, gdje je I magnetizacija, a V volumen tijela. I je funkcija jakosti polja H , pa je

$$I = \chi \mu_0 H. \quad (13)$$

U nehomogenim magnetskim poljima na magnetska tijela djeluje sila F proporcionalna magnetskom momentu M i gradijentu magnetske jakosti polja, pa se dobiva sila prema relaciji (1). Ta je relacija osnova za mjerenje u svim magnetskim vagama. Pri mjerenju se uzorak B nalazi na jednom, a uteži S na drugom kraku poluge. Sila F_m određuje se vaganjem tako da se pri poznatom volumenu te izmjerenim H i grad H mogu odrediti ili magnetizacija I ili susceptibilnost χ .



Sl. 19. Magnetska vaga, princip rada

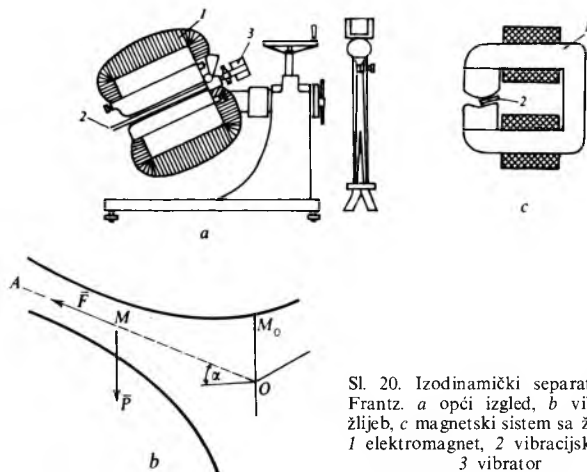
Izodinamički separator Frantz (sl. 20) namijenjen je za magnetsko frakcioniranje, i to za podjelu na frakcije jednake susceptibilnosti, ili pak za izdvajanje čistih minerala. U magnetskom polju jakog elektromagneta 1 koso je namješten vibracijski žlijeb 2. Na česticu koja se tim žlijebom kreće uzduž osi $A-O$ (sl. 20 b) djeluje gravitacijska sila P i magnetomotorna sila F :

$$F = C \chi V I^2, \quad (14)$$

gdje je C konstanta (to je sila koja djeluje na česticu susceptibilnošću 1), χ susceptibilnost čestice, V volumen čestice, a I jakost struje. Podesi li se nagib žlijeba tako da su gravitacijska i magnetomotorna sila jednake:

$$C \chi V I^2 = V \rho g \sin \alpha, \quad (15)$$

gdje je ρ gustoća zrna, na osnovi jednadžbe (15) može se odrediti vrijednost susceptibilnosti za pojedine vrste čestica.



Sl. 20. Izodinamički separator tipa Frantz. a opći izgled, b vibracijski žlijeb, c magnetski sistem sa žlijebom, 1 elektromagnet, 2 vibracijski žlijeb, 3 vibrator

Ferometar je aparat za određivanje elementarnog željeza ili drugih metala u nemetalnim materijalima. Uzorak se stavlja u svitak koji je dio Wheatstoneova mosta. Zbog prisutnosti metala u uzorku mijenja se permeabilnost, a time i impedancija svitka,

pa će se zbog toga javiti napon u srednjoj grani Wheatstoneova mosta. Promjene se napona pojačavaju i, obično, digitalno prikazuju.

LIT.: V. G. Derkatsch, Die magnetische Aufbereitung schwachmagnetischer Erze. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1960. — A. F. Taggart, Handbook of mineral dressing. Ores and industrial minerals. John Wiley, New York 1960. — B. II. Кармазин, Современные методы магнитного обогащения руд черных металлов. Госгортехиздат, Москва 1962. — H. Schubert, Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe, Band II. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1967. — P. Blazy, La valorisation des minéraux. Presses Universitaires de France, Paris 1970.

D. Osepek

MAGNEZIJI, magnezijum (magnesium), Mg, hemijski element sa atomskim brojem 12, relativnom atomskom težinom 24,305, drugi po redu u IIA grupi periodnog sistema. Prirodni magnezijum sastoji se iz 3 stabilna izotopa: ^{24}Mg (78,99%), ^{25}Mg (10,00%) i ^{26}Mg (11,01%). Poznato je više veštačkih radioaktivnih izotopa, među kojima najduže žive ^{23}Mg (vreme poluraspada 12,3 s), ^{27}Mg (9,45 min) i ^{28}Mg (21,2 h). Poslednji izotop može se koristiti kao obeleživač. Elektronska konfiguracija atoma magnezijuma jest $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2$. Energija jonizacije prema shemi: $\text{Mg}^0 \rightarrow \text{Mg}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{4+} \rightarrow \text{Mg}^{5+}$ iznosi $1,22 \cdot 10^{-18}$ J, $2,40 \cdot 10^{-18}$ J, $1,28 \cdot 10^{-17}$ J, $1,74 \cdot 10^{-17}$ J i $2,25 \cdot 10^{-17}$ J (7,64 eV, 15,03 eV, 80,12 eV, 109,29 eV i 141,23 eV). Presek zahvata toplotnih neutrona magnezijumova atoma iznosi $5,9 \cdot 10^{-30}$ m² (0,059 barna).

H. Davy je 1808. godine uz pomoć Voltina članka dobio amalgam magnezijuma, koji je tako nazvan po mineralu magnezitu. Metalni magnezijum prvi je dobio A. Bussy 1828. godine dejstvom kalijumovih para na rastopljeni magnezijum-hlorid. Kasnije su H. Sainte-Claire Deville i H. Caron prvi dobili metalni magnezijum u većim količinama redukcijom rastopa magnezijum-hlorida metalnim natrijumom u prisustvu kalcijum-fluorida kao topitelja. Oni su prvi izveli destilaciju magnezijuma u atmosferi vodonika sa ciljem dobijanja čistog metala. Magnezijum je postao tehnički metal u pravom smislu reči tek pošto je razvijen elektrolitički postupak za njegovo dobijanje. Godine 1830. M. Faraday je bio prvi koji je dobio elementarni magnezijum elektrolizom. Elektrolitički postupak je i dalje razvijan i usavršavan, i to je danas najvažniji industrijski postupak za dobijanje metalnog magnezijuma. Od 1930. godine razvijaju se postupci dobijanja metalnog magnezijuma redukcijom magnezijum-oksida metalima (metalotermijski postupak) i ugljenikom (ugljenotermijski postupak).

Sadržaj magnezijuma u Zemljinoj kori iznosi 2,10%, pa je on vrlo rasprostranjen i među hemijskim elementima zauzima šesto mesto. U prirodi ga nema u elementarnom stanju. U primarnim rudnim mineralima magnezijum se javlja u sastavu silikatih minerala, među kojima preovlađuje forsterit, Mg_2SiO_4 (34,6%), koji obično uz Mg_2SiO_4 sadrži izomorfno primešani fajalit, Fe_2SiO_4 . Kao osnovni mineral jalovine olivin u sastavu dunita i peridotita obrazuje masive u kojima se nalaze važna nalazišta hroma, nikla i platine. Preobražajem olivina nastaju široko rasprostranjeni serpentiniti sa veoma čestim mineralom serpentinom, $(\text{SiO}_4)_2\text{Mg}_2/\text{Mg}(\text{OH})/\text{H}_3$ (26,3% Mg), u kojima je magnezijum delimično zamenjen železom ili niklom. Serpentiniti sa vlaknastom strukturom su azbesti. Ti minerali u zemljama siromašnim magnezitima služe kao sirovine za dobijanje magnezijum-oksida. Dejstvom površinskih voda na olivine i serpentinite obrazuju se ležišta amorfno magnezita. Pri potpunom razlaganju serpentinita vrelim dubinskim vodama koje sadrže ugljen-dioksid nastaje kristalni magnezit, MgCO_3 (28,8% Mg), sa izomornim primesama drugih karbonata. Magnezitima su bogati SSSR, Kina, Koreja, Indija, Čehoslovačka, Austrija, Grčka i niz drugih zemalja. Pod dejstvom sonih rastvora, koji sadrže magnezijum-hlorid, krečnjaci prelaze u dolomit, $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ (13,2% Mg). Oko 40% svih karbonatnih stena Zemljine kore su dolomiti. Magneziti i dolomiti osnovne su sirovine za proizvodnju baznih vatrostalnih materijala. Oni služe i kao polazne sirovine za proizvodnju metalnog magnezijuma, bilo neposredno ili posle pripreme (prevođenja u magnezijum-oxid ili u magnezijum-hlorid). Kao izvor magnezijum-hlorida i magnezijum-oksida služe takođe slane vode, i to morske vode (do 0,38% MgCl_2) do ostataka isušanih mora (do 30% MgCl_2).

Magnezijum i njegove legure veoma su važni u mnogim savremenim industrijskim granama, kao što su raketna tehnika, avionska industrija i industrija drugih vozila, metalurgija, mašingradnja itd. Zbog velike primene u vojnoj tehnici magnezijum spada u izrazito strateške metale, te se njegova proizvodnja naročito razvijala u godinama prvoga i drugoga svetskog rata. Magnezijumove legure, zahvaljujući izrazito maloj gustini ($1,7 \dots 1,83 \text{ g/cm}^3$), velikoj mehaničkoj čvrstoći i udarnoj žilavosti, dobroj livkosti, dobroj mehaničkoj obradljivosti i nizu drugih svojstava, postale su kao najlakši konstrukcioni materijal nezamenjive u nizu savremenih industrijskih grana. Mnogobrojna jedinjenja magnezijuma, od kojih su među najvažnijima oksidi, karbonati, sulfati i druga, osnova su industrije baznih vatrostalnih materijala, raznovrsnih građevinskih materijala itd. Magnezijumove soli vrlo su važne u biljnom i životinjskom svetu. Magnezijum se nalazi u ćelijama živih organizama u obliku neorganskih soli. U obliku organskih jedinjenja nalazi se u hlorofilu. Magnezijum aktivira mnoge važne enzime koji su delotvorni u fotosintezi, sintezi nukleinskih kiselina i sl.

ELEMENTARNI MAGNEZIJUM

Svojstva. Magnezijum je srebrnastobeli sjajni metal, koji tamni na vazduhu usled oksidacije. Kristalna rešetka magnezijuma je heksagonalna, gusto pakovana, sa parametrima $a = 0,32 \text{ nm}$ i $c = 0,52 \text{ nm}$; ne poseduje polimerne preobražaje. Atomski radijus magnezijuma jest $0,160 \text{ nm}$, a jonski radijus $0,065 \text{ nm}$. Gustina je $99,9\%$ -tnog magnezijuma $1,739 \text{ g/cm}^3$. Temperatura topljenja iznosi $650 \text{ }^\circ\text{C}$, a temperatura ključanja $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Latentna toplota topljenja i isparavanja (pri temperaturi ključanja) iznosi $8,79 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$, odnosno $1,28 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$, specifična toplota $1,04 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$), toplotna provodljivost $1,55 \text{ J cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$). Termički koeficijent linearnog širenja iznosi $25,0 \cdot 10^{-6} + 0,0188t$ (u intervalu $0 \dots 550 \text{ }^\circ\text{C}$); termički koeficijent zapreminskog širenja tečnog magnezijuma iznosi $380 \cdot 10^{-6}$ ($650 \dots 800 \text{ }^\circ\text{C}$). Električna mu je otpornost $4,5 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$). Pritisak zasićenih para magnezijuma iznosi $2,2 \cdot 10^2 \text{ Pa}$ ($1,66 \text{ mm Hg}$) na $627 \text{ }^\circ\text{C}$, $1,2 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ ($8,71 \text{ mm Hg}$) na $727 \text{ }^\circ\text{C}$, $5,4 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ ($407,4 \text{ mm Hg}$) na $1027 \text{ }^\circ\text{C}$. Magnezijum je paramagnetičan i njegova specifična magnetna permeabilnost iznosi $+0,5 \cdot 10^{-6}$.

Magnezijum je relativno mek i plastičan metal. Njegova mehanička svojstva veoma zavise od mehaničke i termičke obrade. Mehanička su svojstva livenog, odnosno plastično deformisanog magnezijuma: granica izduženja $24,5$ i 88 N/mm^2 ($2,5$ i $9,0 \text{ kp/mm}^2$), granica čvrstoće 113 i 196 N/mm^2 ($11,5$ i $20,0 \text{ kp/mm}^2$), relativno izduženje $8,0\%$ i $11,5\%$, relativno suženje 9% i $12,5\%$, tvrdoća po Brinellu 294 i 352 N/mm^2 (30 i 36 kp/mm^2).

U svim svojim stabilnim jedinjenjima magnezijum je dvovalentan. Hemijski je veoma aktivan. Na vazduhu od oksidacije ga štiti oksidni sloj, koji je stabilan čak i pri zagrevanju do temperature $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Nešto jača oksidacija nastaje daljim zagrevanjem, što je posledica intenzivnijeg isparavanja magnezijuma i narušavanja homogenosti oksidnog sloja. Pri $600 \dots 650 \text{ }^\circ\text{C}$ magnezijum isparava i sagoreva na vazduhu zaslepljujuće belim plamenom uz obrazovanje gustog dima oksida i delimično nitrida. Pri zagrevanju magnezijuma u atmosferi azota do $500 \text{ }^\circ\text{C}$ obrazuje se magnezijum-nitrid, Mg_3N_2 , zeleni prah, postojan bez topljenja do $600 \text{ }^\circ\text{C}$. U prisustvu vlage metalni magnezijum se lako razlaže uz obrazovanje magnezijum-hidroksida i amonijaka, pa alkalina koja se obrazuje pri pretapanju magnezijumovih legura, kao i na površini tečnog magnezijuma, miriše na amonijak. Tečni magnezijum u atmosferi vlažnog vazduha razlaže vodu i zasićuje se vodonikom, koji se potpuno izdvaja pri hlađenju metala, tj. pri njegovu očvršćavanju. U atmosferi vodonika pri zagrevanju na $400 \dots 500 \text{ }^\circ\text{C}$ magnezijum obrazuje hidrid, MgH_2 . Pare magnezijuma pri malim pritiscima u atmosferi vodonika daju spektar linija, koje ukazuju na obrazovanje subhidrida, MgH . Pri zagrevanju magnezijum reaguje sa halogenidima (sa vlažnim hlorom već i na sobnoj temperaturi), obrazujući halogenide tipa MgX_2 , od kojih je najvažniji magnezijum-hlorid, MgCl_2 . Pri zagrevanju magnezijuma na $500 \dots 600 \text{ }^\circ\text{C}$ sa sumporom ili u atmosferi sumpor-dioksida i vodonik-sulfida

obrazuje se magnezijum-sulfid, MgS . U istim uslovima magnezijum razlaže ugljovodonike uz obrazovanje karbida, MgC_2 i Mg_2C_3 . Prvi se karbid razlaže vodom uz izdvajanje acetilena, a drugi pretežno uz obrazovanje metilacetilena. Pri zagrevanju iznad $500 \text{ }^\circ\text{C}$ MgC_2 se raspada na čađ i Mg_2C_3 , koji pri $800 \text{ }^\circ\text{C}$ počinje da se razlaže na elemente. Magnezijum gradi intermetalna jedinjenja sa silicijumom, fosforom, arsenom i selenom. Ta se jedinjenja razlažu reakcijama sa razblaženim kiselinama uz izdvajanje veoma otrovnih silana, fosfina, arsina i stibina. Sa većinom metala magnezijum u tečnom stanju obrazuje intermetalna jedinjenja. Magnezijum ima izraženu redukciona svojstva, te pri zagrevanju istiskuje iz oksida i halogenida druge metale, uključujući i alkalne metale, berilijum i aluminijum, a takođe i nemetale — bor, silicijum i ugljenik.

Standardni elektrodni potencijal magnezijuma prema vodoniku jest $-2,36 \text{ V}$. Magnezijum istiskuje većinu metala iz vodenih rastvora soli. Hladna voda koja nema rastvorenog vazduha skoro ne deluje na metalni magnezijum; iz vrele vode magnezijum polagano isteruje vodonik. Vodena para intenzivno reaguje sa magnezijumom na temperaturama višim od $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Magnezijum se lako rastvara u razblaženim mineralnim kiselinama na sobnoj temperaturi. U fluorovodoničnoj kiselini je nerastvoran, jer se na površini metala obrazuje zaštitni sloj magnezijum-fluorida, MgF_2 . U koncentrovanoj sumpornoj kiselini i u smeši koncentrovane sumporne i azotne kiseline magnezijum se skoro ne rastvara. Vodeni rastvori alkalija pri sobnoj temperaturi praktično ne deluju na magnezijum. U rastvorima alkalnih bikarbonata i amonijakih soli magnezijum se rastvara. Sa solima amonijaka obrazuje kompleksne katjone tipa $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$. Skoro sve soli magnezijuma su bezbojne, dobro su rastvorne u vodi i gorkog su ukusa. Alkalije talože iz rastvora magnezijumovih soli magnezijum-hidroksid, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, kojemu je rastvorljivost u vodi zanemarljivo mala. U vodi su teško rastvorne i sledeće soli magnezijuma: fluorid, karbonat, fosfat, amonijumfosfat, amonijumarsenat i druge.

Proizvodnja magnezijuma

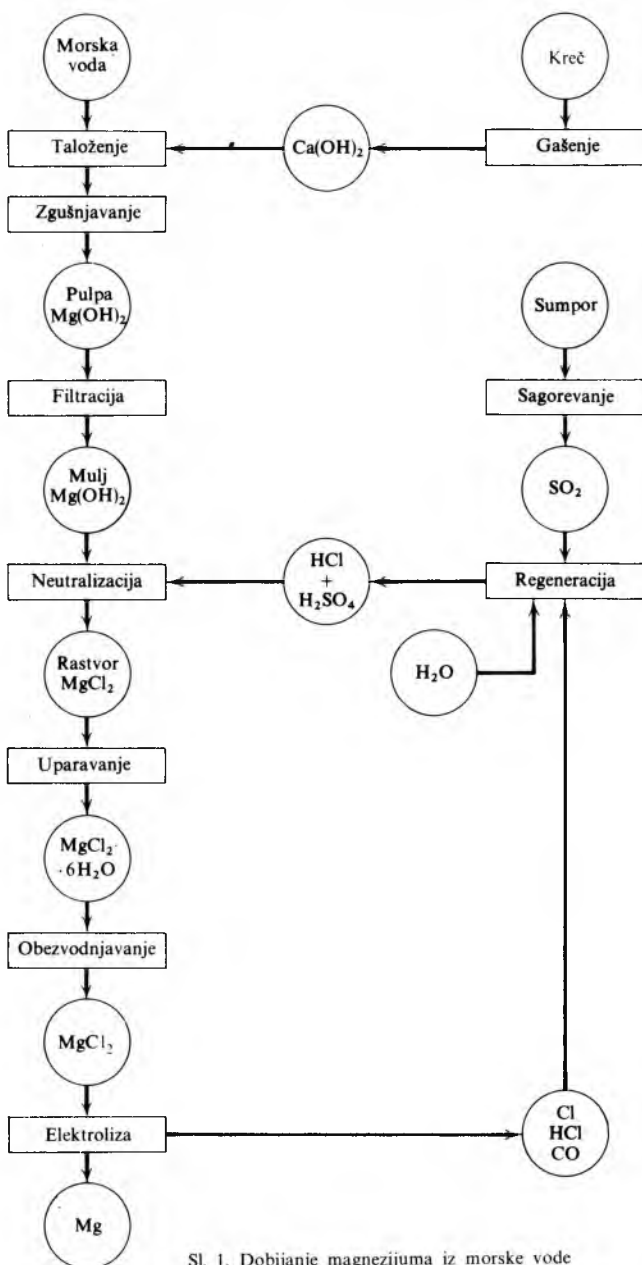
Magnezijum u elementarnom stanju prvi put je dobijen hemijskim putem, a zatim i elektrolizom rastopa magnezijum-hlorida. Tek nakon više od 50 godina, pošto je Faraday dobio metalni magnezijum elektrolizom, otpočela je industrijska proizvodnja metalnog magnezijuma tim postupkom (1883. godine). Metalotermijskim postupkom magnezijum je dobijen tek 1917. godine, i to redukcijom magnezijum-oksida metalnim silicijumom, a karbotermijskim postupkom 1918. godine redukcijom magnezijum-oksida kalcijum-karbidom. Danas se magnezijum industrijski proizvodi elektrolizom rastopa magnezijum-hlorida, te metalotermijskom i karbotermijskom redukcijom magnezijum-oksida.

Elektrolitički postupak. Taj se postupak proizvodnje magnezijuma bazira na elektrolizi rastopa (taline) magnezijum-hlorida i prisustvu hlorida kalijuma, natrijuma i kalcijuma. Rastop čistog magnezijum-hlorida nije pogodan za elektrolizu zbog visoke temperature topljenja ($718 \text{ }^\circ\text{C}$), niske električne provodljivosti, velikog viskoziteta rastopa i njegove sklonosti ka hidrolizi. Zato je elektrolit trokomponentni ili više komponentni rastop soli hlorida. Dodatak kalijum-hlorida i natrijum-hlorida znatno poboljšava fizička svojstva elektrolita: snižava temperaturu topljenja i viskozitet, a povećava električnu provodljivost. Dodatak kalcijum-hlorida povećava gustinu elektrolita.

Prirodni karnalit nije pogodan elektrolit, jer nema stalan sastav, naročito u pogledu najvažnijih komponenata, magnezijum-hlorida i kalijum-hlorida. Zato se za dobijanje magnezijuma upotrebljava prekrystalisani, tzv. veštački karnalit, koji se odlikuje visokom čistoćom i postojanim sastavom. Dobijanje veštačkog karnalita iz prirodnog bazira se na različitoj rastvorljivosti natrijum-hlorida, magnezijum-hlorida i kalijum-hlorida u vodi pri različitim temperaturama. Prirodni karnalit se drobi i podvrgava rastvaranju matičnim rastvorom približno sledećeg sastava: $32\% \text{ MgCl}_2$, $0,6\% \text{ KCl}$, $0,9\% \text{ NaCl}$ i $66\% \text{ H}_2\text{O}$ na temperaturi $110 \dots 115 \text{ }^\circ\text{C}$. Nakon luženja pulpa se sastoji iz rastvora magnezijum-hlorida i kalijum-hlorida, te čvrstih kristala natrijum-hlorida, koji se filtriranjem odvajaju od rastvora.

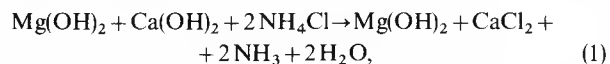
Dobijeni rastvor podvrgava se kristalizaciji u dva stupnja. U prvom stupnju rastvor se provodi kroz vakuumske kristalizatore uz hlađenje sa 100 °C na 60 °C, a u drugom kroz okomite kristalizatore uz hlađenje sa 60 °C na 20 °C. Dobijeni veštački karnalit ima približno sledeći sastav 32% MgCl₂, 25% KCl, 5,5% NaCl i 37% H₂O. Matični rastvor posle kristalizacije zagreva se vodenom parom, pa vraća natrag u proces rastvaranja prirodnog karnalita.

Velike rezerve magnezijum-hlorida u morskoj vodi i nedostatak drugih sirovina doprineli su da se u pojedinim industrijski razvijenim zemljama (npr. u SAD) razvije i primeni postupak dobijanja magnezijum-hlorida iz morske vode. Magnezijum se najpre rastvorom kalcijum-hidroksida (krečnim mlekom) taloži iz morske vode kao magnezijum-hidroksid, Mg(OH)₂. Dobijena pulpa, koja sadrži oko 12% Mg(OH)₂, podvrgava se filtraciji, čime se uklanja približno jedna polovina vode i dobije talog (mulj) sa približno 25% Mg(OH)₂ i sa primesama kalcijuma. Mulj se tretira smešom sone i sumporne kiseline, te tako dobija rastvor magnezijum-hlorida. Rastvor se uparava i iz njega kristalizacijom izdvaja hidratirani magnezijum-hlorid približnog sastava MgCl₂·6H₂O. Obezvodnjavanjem hidrata dobija se bezvodni magnezijum-hlorid, koji služi za proizvodnju magnezijuma elektrolizom (sl. 1).



Sl. 1. Dobijanje magnezijuma iz morske vode

Magnezijum-hlorid može se dobiti i iz dolomita. Dolomit se kalcinirajuće prži, a dobijena mešavina oksida kalcijuma i magnezijuma podvrgava se gašenju vodom. Pulpa se zatim karbonizira radi prevođenja kalcijuma u nerastvoran kalcijum-karbonat i tako odvaja od magnezijuma. Pošto se odvoji talog kalcijum-karbonata, rastvor se neutrališe sonom kiselinom, magnezijum se prevodi u hlorid, uparava se i kristalizacijom se izdvaja hidratirani magnezijum-hlorid. Po drugoj varijanti, posle gašenja produkta prženja dolomita, hidroksidna pulpa tretira se amonijum-hloridom, pri čemu se samo kalcijum prevodi u hlorid po reakciji:



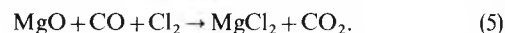
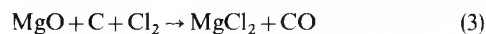
a zatim se pulpa podvrgava karbonizaciji po reakciji:



Tako se kalcijum-hlorid prevodi u nerastvorni kalcijum-karbonat, a magnezijum-hidroksid u magnezijum-hlorid. Posle odvajanja taloga kalcijum-karbonata filtracijom, rastvor se uparava i kristalizacijom se izdvaja hidratirani magnezijum-hlorid.

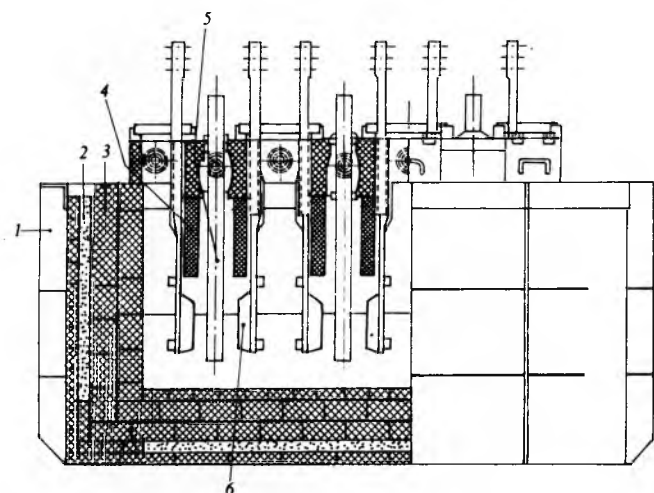
Budući da se za dobijanje magnezijuma elektrolizom rastopa soli upotrebljava bezvodni magnezijum-hlorid, dobijeni hidratirani magnezijum-hlorid mora da se podvrgne dehidrataciji. On može sadržavati različit broj molekula vode (4, 6, 8, 12), što zavisi od koncentracije rastvora i temperature pri kojoj je kristalizacijom dobijena so. Pri postepenom zagrevanju ona na različitim temperaturama otpušta određen broj molekula vode. Na temperaturi -19,4 °C prelazi MgCl₂·12H₂O u hlorid sa 8H₂O, zatim u hlorid sa 6H₂O (na -3,4 °C), sa 4H₂O (117 °C), sa 2H₂O (182 °C), te u MgCl₂·H₂O na temperaturi 240 °C.

Pri praktičnom izvođenju dehidratacije magnezijum-hlorida temperatura u peći mora da se održava uvek malo niže od temperature topljenja magnezijum-hlorida u njegovoj kristalnoj vodi. Potpunija dehidratacija magnezijum-hlorida ostvaruje se ako se u peć za dehidrataciju uvodi vodonik-hlorid. Kada je u gasnoj struji koncentracija vodonik-hlorida 10%, dehidratacija magnezijum-hlorida izvodi se bez njegova znatnijeg razlaganja. Proces dehidratacije magnezijum-hlorida, polazeći od rastvora, izvodi se najčešće po sledećim fazama: rastvor magnezijum-hlorida sa 27-28% MgCl₂ uparava se pomoću uronjavajućih grejača do koncentracije 58% MgCl₂, što odgovara iskristalisanosti sa 4 molekula vode. Ta se so suši u obrtnim pećima u struji toplog vazduha do MgCl₂·2H₂O, a zatim se briketira na presama u oblik tableta. Briketi se potpuno dehidratiraju i tope u struji vodonik-hlorida u šahtnim pećima sa električnim grejanjem. Uparavanje rastvora do koncentracije koja odgovara soli sa 4 molekula vode može da se izvede i u dva-stupnja, a sušenje do soli sa 2 molekula vode izvodi se i u višetažnim pećima, pri čemu se dobija so sa 1,3-1,5 molekula vode i takva se upotrebljava za elektrolizu. Dehidratacija karnalita izvodi se u dva stupnja. U prvom se karnalit sa 6 molekula vode dehidratiraju na so sa 2 molekula vode. U drugom stupnju, uz postepeno povišenje temperature, dehidratiraju se do soli sa 2-3% vode. Bezvodni magnezijum-hlorid dobiva se i hlorovanjem magnezijum-oksida, koji se priprema kalcinacijom iz visokokvalitetnog magnezita, magnezijum-hidroksida ili hidratiranog magnezijum-karbonata. Hlorovanje magnezijum-oksida izvodi se u redukcionalnoj sredini, što se ostvaruje mešanjem oksida sa ugljem, pri čemu se odvijaju sledeće reakcije:



Prve dve reakcije odvijaju se zadovoljavajuće potpuno pri temperaturama 800-900 °C, dok se treća može da odvija i pri nižim temperaturama. Za hlorovanje pri nižim temperaturama potreban je viši parcijalni pritisak hlora u gasnoj struji, kojem odgovara koncentracija 80-90% Cl₂. U praksi se proces hlorovanja uspešno izvodi pri 900-1000 °C u šahtnim pećima sa električnim grejanjem.

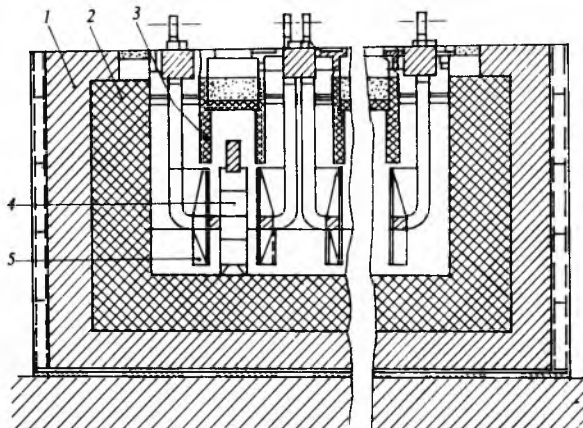
U industrijskoj praksi elektrolize magnezijuma kao elektrolit služi rastop magnezijum-hlorida, kome se dodaju i neki drugi hloridi. Sastav elektrolita zavisi od vrste osnovne sirovine koja služi za proizvodnju magnezijuma. Ako se kao polazna sirovina upotrebljava karnalit, elektrolit se sastoji iz magnezijum-hlorida, kalijum-hlorida i natrijum-hlorida. Ako se za elektrolizu upotrebljava magnezijum-hlorid dobijen hlorovanjem oksida, u elektrolit se dodaje kalcijum-hlorid i barijum-hlorid. Pri elektrolizi rastopa magnezijum-hlorida na katodi se izdvaja metalni magnezijum, a na anodi hlor. Gustina tečnog magnezijuma manja je od gustine magnezijum-hlorida, usled čega izdvojeni metal na katodi ispliva na površinu rastopa i kreće se paralelno sa hlorom. Da bi se izbegla međusobna reakcija magnezijuma i hlora, katodni i anodni proizvodi međusobno se razdvajaju pogodnom konstrukcijom ćelije. Ćelije imaju pravougaoni oblik i predviđene su za kontinuirani rad. Katode i anode postavljaju se vertikalno i paralelno. Sa obe strane svake anode, koje su od grafitu, postavljaju se gvozdene ili čelične ploče, koje imaju ulogu katoda. Između katoda i anoda u elektrolit se postavljaju dijafragme, koje razdvajaju tečan metal, koji isplivava na površinu, od anodnog hlora koji se odsisava kroz gasovod. Ćelije su sa unutrašnje strane ozidane vatrootalnom opekam, dok spolja imaju gvozdeni plašt radi mehaničke čvrstoće i sprečavanja izlivanja rastopa. Kretanje rastopljenog elektrolita u ćeliji prvenstveno je posledica konvekcije usled toplotnih gubitaka u pojedinim delovima ćelije. Pored toga, mešanje elektrolita nastaje i usled kretanja mehurića hlora, koji se izdvaja na anodi. Ulazna struja elektrolita podiže kapljice magnezijuma na površinu kroz gornji otvor na katodi. Savremene ćelije za dobijanje magnezijuma razlikuju se po načinu postavljanja anoda. Anode mogu biti smeštene sa strane (bočno) ili odozgo (vertikalno). Ćelije sa vertikalnim anodama (sl. 2) imaju prednost u odnosu na ćelije sa bočnim anodama (sl. 3) jer je zamena utrošenih anoda moguća u toku rada, dok se bočne anode mogu zameniti samo posle potpunog prekida rada.



Sl. 2. Ćelija za elektrolizu magnezijuma sa vertikalnim anodama (uzdužni presek). 1 čelični oklop, 2 izolacija, 3 šamotna obloga, 4 dijafragma, 5 anoda, 6 katoda

Proizvodnja magnezijuma elektrolizom rastopa magnezijum-hlorida sadrži uglavnom sledeće operacije: šaržiranje hlorida u ćelije, izvlačenje magnezijuma, uklanjanje otpadnog elektrolita i troske i zamena anoda. Ćelije se šaržiraju: bezvodnim kriolitom, pri čemu se periodično šaržira svež kriolit i uklanja otpadni elektrolit; smešom bezvodnog karnalita i bezvodnog magnezijum-hlorida u različitim odnosima; dodavanjem bezvodnog magnezijum-hlorida u rastop ostalih hlorida (KCl, NaCl i CaCl₂); granuliranim magnezijum-hloridom iz kojega je samo delimično uklonjena vlaga, koja se potpuno uklanja u ćeliji. Magnezijum, koji pliva po površini elektrolita u katodnom prostoru, izvlači se pomoću vakuumskog lonca jednom u 24 časa. Kolenasta cev povezana sa vakuumskim loncem uvodi se po redu u sve katodne prostore. Metal se iz njih odsisava u lonac,

koji se na drugoj strani vezuje za vakuumski vod i vakuumsku pumpu. Otpadni elektrolit uklanja se povremenim izvlačenjem iz ćelija na isti način kao i magnezijum, tj. pomoću vakuumskog lonca. Troska se takođe uklanja periodično, ali pomoću perforiranih gvozdениh kašika. Kroz njihove se otvore cedi zahvaćen elektrolit, a troska u obliku testa zadržava u kašici. Anode se zamenjuju u zavisnosti od brzine njihova trošenja, a na to utiče njihov kvalitet i vrsta primesa u elektrolitu. Pristup vlage u elektrolitu izaziva najintenzivnije trošenje anoda usled razvijanja kiseonika i vodene pare u blizini anode, koji je oksidišu uz razvijanje ugljen-monoksida i ugljen-dioksida.



Sl. 3. Ćelija za elektrolizu magnezijuma sa bočno postavljenim anodama (uzdužni presek). 1 izolacija, 2 obloga, 3 dijafragma, 4 anoda, 5 katoda

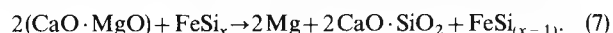
Termička redukcija jest pirometalurški način dobijanja magnezijuma iz magnezita i dolomita. U zavisnosti od vrste upotrebljenog redukcionog sredstva postoje dva postupka: ugljenotermijski (karbotermijski) i silikotermijski.

Ugljenotermijski postupak bazira se na direktnoj redukciji magnezijum-oksida ugljenikom:



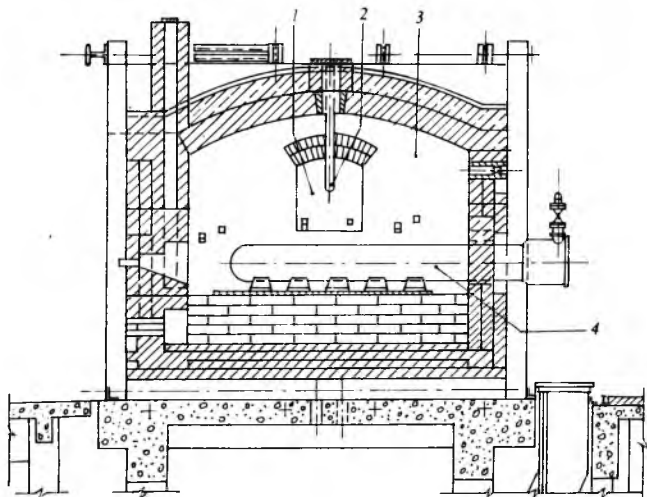
To je povratna reakcija i njeno pomeranje udesno omogućeno je samo pri temperaturama iznad 1850 °C i uz dovoljan višak ugljenika. Na tim temperaturama magnezijum se nalazi u parnom stanju, pa je za njegovu kondenzaciju potrebno obezbediti dovoljno brzo hlađenje u strogo neutralnoj atmosferi. U praksi se polazne sirovine, magnezijum-oxid i koks, mešaju u odnosu 3 : 1 i sitno melju, a zatim se mešavina briketira. Briketi, veličine oraha, unose se u trofazne elektrolučne peći, gde se obavlja proces redukcije pri temperaturama 1950–2000 °C. Redukcijom nastale pare magnezijuma i ugljen-monoksida odvede se iz peći, mešaju se sa inernim gasom radi hlađenja, usled čega dolazi do sublimacije magnezijuma u obliku praha, koji se hvata u džak filtrima (vrećastim filtrima). Prašina iz filtra sadrži oko 50% Mg, 20% C i 30% MgO. Ona se briketira i u specijalnim retortama zagreva radi sublimacije čistog magnezijuma kao krajnjeg produkta. Sublimacija se izvodi u vakuumu i traje oko 48 časova za jednu šaržu. Dobijeni metalni produkt sadrži 99,95–99,98% magnezijuma. Osnovni nedostatak ugljenotermijskog postupka jeste velika samozapaljivost magnezijumova praha koji se dobija u fazi redukcije. Zbog toga su potrebne vrlo stroge i relativno skupe mere bezbednosti koje treba da onemoguće svaki dodir praha sa vazduhom, jer bi inače moglo doći do eksplozije.

Silikotermijski postupak proizvodnje magnezijuma široko je rasprostranjen u industrijskoj praksi. Kao redukciono sredstvo služi ferosilicijum, a proces se bazira na sledećoj reakciji:



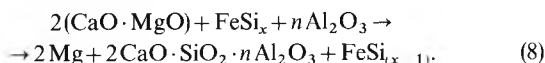
Kalcinirani dolomit i ferosilicijum (sa 75% Si) mešaju se i briketiraju. Odnos samlevenog kalcinisanog dolomita i samlevenog ferosilicijuma u smeši za briketiranje iznosi 5 : 1. Me-

šavina se briketira na suvo u presama, a briketi se šaržiraju u peć za redukciju. Proces silikotermijske redukcije magnezijuma izvodi se u različitim agregatima, pa su sa tim u vezi i izvesne razlike u sastavu šarže, vođenju procesa redukcije i načinu kondenzacije magnezijuma. Jedan od najstarijih agregata za silikotermijsku redukciju magnezijuma jesu hrom-niklove čelične horizontalne retorte (sl. 4), na koje se nadovezuju gvozdeni kondenzatori za hvatanje magnezijuma. Retorte se smeštaju u peći, koje ih spolja zagrevaju. U retorte se šaržiraju briketi dobijeni presovanjem sitno samlevenog kalcinisanog dolomita i usitnjenog ferosilicijuma, uz dodatak 5% fluorita alkalnih metala. U retortama se održava pritisak od svega 0,1 torr (~13 Pa), što je dovoljno da se pri sublimaciji metalnih para nastalih redukcijom stvore homogeni kristali magnezijuma. U retortama u toku redukcije održava se stalno temperatura oko 1160–1180 °C. U toku redukcije pare magnezijuma prelaze iz zone visokih temperatura kroz otvore zračnog zastora u kondenzatore (koji su izvan peći) i tu sublimiraju u obliku homogenih kristala. Celokupan ciklus rada u horizontalnim retortama traje 4 dana; dva dana šarža se zagreva i redukuje, dok se dva dana peć hladi. Posle hlađenja kondenzator se vadi i iz njega se izvlači magnezijum.



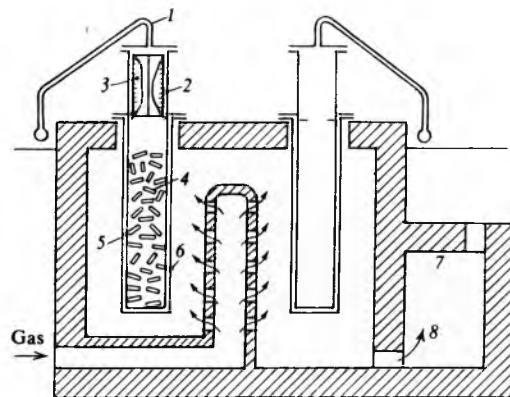
Sl. 4. Retortna peć sa plamenim zagrevanjem, poprečni presek. 1 vrata, 2 gorionik, 3 unutrašnjost peći, 4 retorta

Drugi tip peći za silikotermijsku redukciju magnezijuma jesu vertikalne cilindrične peći sa elektrotopnim grejanjem (sl. 5). Šarža se ubacuje u prostor između hrom-niklovih čeličnih grejača i vertikalnog perforiranog cilindra koji je povezan sa kondenzatorom. Unutar peći održava se vakuum. U toku redukcije nastale pare magnezijuma prolaze kroz otvore cilindra i kondenzuju se u donjem delu kondenzatora. Nešto su savremenije rotacione peći sa grafitnim grejačima (sl. 6), koje rade pri višim temperaturama, pa je proces redukcije u njima brži. Briketi se šaržiraju kroz otvor na sredini peći. Pare magnezijuma odvođe se u pokretni kondenzator kroz posebne kanale. Radi zaštite grafitnih grejača od oksidacije u peć se uvodi vodonik ili argon. Najsavremeniji agregat za silikotermijsku redukciju magnezijuma je jednofazna električna peć sa svim pridonatim uređajima, koji omogućuju kontinuirani rad. Proces redukcije izvodi se pri temperaturi oko 1500 °C i vakuumu od 7–8 torr (~10³ Pa), pa se reakcija odvija uglavnom u tečnoj fazi. Pored kalcinisanog dolomita i ferosilicijuma u obliku praha u šaržu se dodaje i glinica koja stvara lakotopivu trosku kalcijum-alumosilikata. Reakcija redukcije odvija se po sledećoj jednačini:



Da bi se reakcija odvijala u potpunosti u smeru dobijanja magnezijuma, mora postojati stalan višak silicijuma u šarži.

Zato se za redukciju upotrebljava ferosilicijum sa 75% Si, a proces se vodi tako da se na izlazu dobija ferosilicijum sa 45% Si. Na peći se nalazi otvor za ispuštanje troske i osiromašenog ferosilicijuma. Na kondenzatoru se takođe nalazi otvor za izlivanje magnezijuma, koji se u njemu povremeno topi pomoću specijalnih grejača. Produkti tog postupka jesu metalni magnezijum, troska (koja može da služi kao sirovina za dobijanje cementa) i osiromašeni ferosilicijum (koji se koristi za dezoksidaciju čelika).

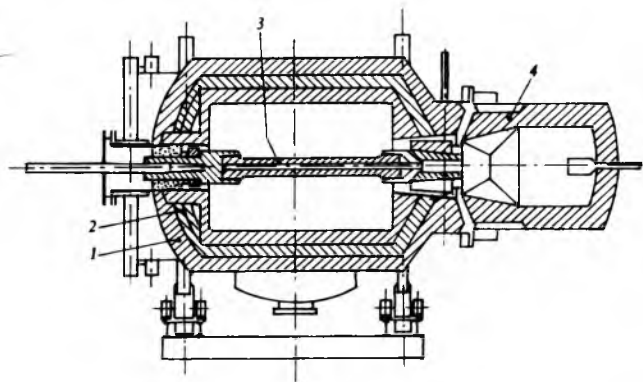


Sl. 5. Vertikalna retortna peć. 1 spoj sa vakuumom, 2 kondenzator, 3 sublimat magnezijuma, 4 briketi, 5 retorte, 6 zaštitna obloga, 7 rekuperator, 8 izlaz gasa

Osim dvaju opisanih postupaka pirometalurške proizvodnje magnezijuma, primenjuje se i redukcija magnezijum-oksida kalcijum-karbidom:



Reakcija se odvija u vakuumu od 0,5–1 torr (oko 10² Pa) i na temperaturama 850–1000 °C. Kao produkt dobija se metal sa 99,85% Mg i praškasti čvrsti ostatak, koji čini smeša kalcijum-oksida i ugljenika, a ta smeša može da služi za proizvodnju kalcijum-karbida.



Sl. 6. Horizontalna obrtna elektrotopna peć sa grafitnim grejačem. 1 plašt, 2 obloga, 3 grejač, 4 kondenzator

Rafinacija. Sirovi magnezijum dobijen bilo kojim od opisanih tehnoloških postupaka sadrži štetne primese, koje nepovoljno deluju na svojstva magnezijuma, a naročito smanjuju njegovu korozionu otpornost, i koje je potrebno ukloniti rafinacijom. Magnezijum dobijen elektrolizom sadrži hloridne soli alkalnih metala, oksid, nitrid, a često i karbid magnezijuma. Od metalnih primesa ima kalijuma, natrijuma, kalcijuma, železa i silicijuma. Magnezijum dobijen silikotermijom sadrži kalcijum, alkalne metale i silicijum, dok je za metal dobijen ugljenotermijskim postupkom karakterističan sadržaj železa, silicijuma i aluminijuma, te alkalnih i zemnoalkalnih metala.

Za rafinaciju sirovog magnezijuma od štetnih primesa primenjuju se dva postupka: pretapanje sa topiteljima (rafinacija sa topiteljima) i destilacija, odnosno sublimacija. Rafinacija magne-

zijuma sa topiteljima obavezna je faza rafinacije magnezijuma i praktično je sastavni deo postupaka za dobijanje metalnog magnezijuma (krajnja faza svake tehnologije), a često puta i dobijanja magnezijumovih legura. Metod destilacije, odnosno sublimacije, koji je tehnološki složeniji i skuplji, primenjuje se samo za dobijanje magnezijuma visokog stepena čistoće.

Metod rafinacije topiteljima sastoji se u pretapanju sirovog metala uz dodatak topitelja. Topitelji su smeše hlorida i fluorida magnezijuma i alkalnih metala. Topitelji imaju dvostruku ulogu: oni štite tečni metal od oksidacije i nitriranja u vazdušnoj atmosferi i istovremeno rafinišu rastopljeni metal od primesa soli (oksida, nitrida) i od alkalnih metala. Procesi rafinacije topiteljima baziraju se na taloženju i rastvaranju primesa. Topitelji treba da zadovolje sledeće uslove: da ne reaguju sa rastopljenim magnezijumom, da je njihova temperatura topljenja niža od temperature topljenja magnezijuma, da dobro kvase magnezijum i da im je gustina veća od gustine magnezijuma, kako bi se postiglo dobro raslojavanje. Sastav topitelja kao rafinacionih soli zavisi u prvom redu od sastava metala koji se pretapa i rafiniše (apsolutnog sadržaja i prirode sadržanih primesa), kao i metode topljenja. Sastav rafinacionih topitelja je standardizovan i najčešće je sledeći: 33-40% $MgCl_2$, 25-36% KCl , 8% $NaCl+CaCl_2$, 15-20% CaF_2 , 7-10% MgO . Osnovna komponenta topitelja je magnezijum-hlorid. Iz njega alkalni metali koji imaju veći afinitet prema hloru istiskuju magnezijum, obrazujući hloride kalijuma ili natrijuma. Pretpostavlja se da magnezijum-hlorid reaguje i sa magnezijum-oksikom, obrazujući oksihlorid, koji se taloži na dnu tigla za topljenje. Za sniženje tačke topljenja topiteljima se dodaju hloridi kalijuma ili natrijuma, odnosno kamalit. Za povećanje gustine topitelja obično se dodaju hloridi kalijuma ili barijuma, a za povećanje viskoziteta fluoridne soli ili magnezijum-oksik. Metalni magnezijum dobijen metodama ugljenotermije ili silikotermije obično se ne pretapa sa hloridnim topiteljima, jer se onečišćuje hloridima, koji pak povećavaju korozione osobine metala. U poslednje se vreme ispituju metode rafinacije magnezijuma i njegovih legura prođuvavanjem gasova pri pretapanju, npr. smeše vodonika i hlora ili para titan-tetrahlorida. I pored svoje efikasnosti, ti postupci još nisu industrijski primenjeni.

Rafinacija magnezijuma destilacijom, odnosno sublimacijom, bazira se na različitoj isparljivosti magnezijuma i metala, sadržanih u njemu kao primese. Magnezijum spada u grupu lako isparljivih metala, dok su u njemu sadržane primese metala (železo, bakar, silicijum, aluminijum i dr.) teško isparljive. Razdvajanje metala isparavanjem karakteriše se koeficijentom raspodele, što predstavlja odnos napona pare magnezijuma i metala koji se uklanja pri određenoj temperaturi. Razlika napona para povećava se sniženjem temperature. Na temperaturi topljenja magnezijuma koeficijenti raspodele za železo, bakar, silicijum i aluminijum jesu u granicama $10^7 \dots 10^9$, pa se ti metali lako uklanjaju. Alkalni i zemnoalkalni metali teško se uklanjaju iz magnezijuma, jer su im naponi para bliski (koeficijenti raspodele iznose $10^{-2} \dots 10^2$). Oni se mogu delimično ukloniti selektivnom kondenzacijom metalnih para. Mnoge metalne primese obrazuju sa magnezijumom intermetalna jedinjenja, koja imaju po pravilu nižu isparljivost od čistih metala.

Napon para magnezijuma u trojnoj tački iznosi 2,6 torr (~ 345 Pa). Ako se zagreva pri tome ili nižem pritisku, magnezijum sublimira, dok pri višem pritisku (sve do atmosferskog) destiluje. Pri rafinaciji magnezijuma sublimacijom dobija se čistiji metal, a proces je aparaturno jednostavniji, pa je zbog toga u praksi češće primenjen. Da bi se proces sublimacije praktično izveo, potrebno je da pritisak u sistemu bude niži od napona zasićenih para magnezijuma u zoni kondenzacije, a taj je napon niži od napona zasićenih para u isparivaču. Sublimacija magnezijuma obično se izvodi u čeličnoj vakuumskoj retorti spolja zagrevanom električno (obično elektrootpornom peći). Donji deo retorte je isparivač (nalazi se u peći), a gornji, hlađen vodom, kondenzator. Temperatura pri isparavanju iznosi $680 \dots 700$ °C, a pritisak $5 \dots 7 \cdot 10^{-2}$ torr (oko $7 \dots 9$ Pa). Potrošnja električne energije iznosi $1,08 \dots 1,26 \cdot 10^7$ J ($3 \dots 3,5$ kWh) po kilogramu sublimisanog metala. Dobijeni metal sadrži $>99,99\%$ Mg i odlikuje se niskim sadržajem železa ($1 \dots 5 \cdot 10^{-3}\%$), silicijuma

($7 \cdot 10^{-4}\%$), bakra ($4 \dots 6 \cdot 10^{-4}\%$), aluminijuma ($1 \dots 2 \cdot 10^{-3}\%$), nikla ($8 \cdot 10^{-4}\%$) i cinka ($3 \cdot 10^{-3}\%$). Sublimat magnezijuma, koji ima vlaknastu strukturu, pretapa se u atmosferi argona ili u vakuumu.

Prerada

Radi dobijanja gotovih proizvoda magnezijum i mnogobrojne magnezijumove legure preraduju se livenjem i plastičnom deformacijom (plastičnom preradom). Metalni magnezijum dobijen elektrolizom, ugljenotermijom ili metalotermijom pretapa se u različitim metalurškim agregatima za topljenje i pri pretapanju se rafiniše. Rafinisani metal obično se lije u blokove standardizovanog oblika i težine. Pri pretapanju magnezijum se pored rafinacije najčešće i legira, pa se legure, zavisno od sastava i namene, izlivaaju u blokove pogodne forme za dalju plastičnu preradu (legure za plastičnu obradu), ili, ako su u pitanju magnezijumove legure za livenje, u kalupe od peska ili metala. Posle obrade odlivaka dobijaju se gotovi liveni komadi. Proizvodnja magnezijumovih legura prilikom pretapanja magnezijuma relativno je jednostavan postupak. Legirajući elementi, kao što su aluminijum i cink, dodaju se direktno u rastopljeni metal, jer se lako rastvaraju u tečnom magnezijumu. Teže topivi metali kao legirne komponente dodaju se u rastopljeni magnezijum obično pomoću predlegura.

Magnezijum i njegove legure ne mogu se pretapati na vazduhu, jer tečni metal intenzivno reaguje sa kiseonikom i azotom iz vazduha, obrazujući na površini rastopljenog metala sloj oksida i nitrida, koji je porozan i ne štiti metal od dalje oksidacije. Zbog toga se magnezijum pretapa uz dodatak zaštitnih topitelja. Ako se pretapa sekundarni magnezijum u obliku različitih otpadaka, otpaci se prvo moraju pripremiti odmašćivanjem, sortiranjem i sušenjem. Manje količine magnezijuma pretapaju se u stacionarnim ili nagibnim tigl-pećima, zagrevanim indukcijom, elektrootpornom, gasom ili naftom. Za pretapanje većih količina magnezijuma upotrebljavaju se plamene peći. Pretapanje se izvodi uz određeni režim šaržiranja topitelja i čvrstog ili tečnog magnezijuma, te određeni režim zagrevanja do temperature topljenja i livenja. Potrošnja topitelja za topljenje, prečišćavanje i pokrivanje metala iznosi 5-20% od težine magnezijuma. Pošto se završi rafinacija, metal ili legura pregreva se iznad temperature livenja ($850 \dots 950$ °C) radi postizanja sitnozrnate strukture. Metal i legure liju se na određenoj temperaturi livenja ($650 \dots 700$ °C). Da se spreči oksidacija površine rastopljenog metala, zaprašuje se pre izlivanja sumporom, a potrebno je i lonac za livenje što više približiti ulivnoj čaši da bi mlaz metala pri livenju bio što kraći. Da se spreči zapaljenje metala pri livenju, obično se u kalup i u tečni mlaz metala uduvava sumpor-dioksid, koji stvara redukcionu atmosferu. Pored toga, za kvalitet odlivaka u pesku ili u metalnim kokilama potrebno je da tečni mlaz metala bude što ravnomerniji.

Plastična prerada magnezijuma i njegovih legura izvodi se, kao i za druge obojene i lake metale, valjanjem, kovanjem, presovanjem, izvlačenjem, dubokim izvlačenjem itd. Za manje stepene deformacije moguće je magnezijum plastično obrađivati na hladno. Magnezijum i njegove legure, kao i svi metali heksagonalnog kristalnog sistema, bolje se plastično deformišu na povišenim temperaturama. Topla plastična obrada metala ima niz prednosti, kao npr.: mogu se dobiti gotovi poluproizvodi s manjim dimenzionim tolerancijama nego prilikom hladne obrade, izvlačenje se izvodi samo u jednoj operaciji bez međufazne termičke obrade itd. Za svaku leguru magnezijuma, zavisno od njene sastava i zahtevanih mehaničkih svojstava, određuje se režim tople plastične obrade, tj. maksimalna temperatura i trajanje tople deformacije.

Limovi i ploče od legura magnezijuma izrađuju se toplim valjanjem. Magnezijumove legure se duboko izvlače na hladno sa maksimalnim stepenom redukcije $15 \dots 25\%$ međufaznom termičkom obradom očvrstnutih legura postupkom otpuštanja. Uslovi termičke obrade biraju se u zavisnosti od sastava legure. Limovi i različiti profili magnezijumovih legura oblikuju se ekstruzijom na specijalnim uređajima. Za veće stepene deformacije oblikuju se na toplo ($250 \dots 330$ °C). Magnezijumove

legure spajaju se zavarivanjem i metodama adhezionog spajanja. Zavaruje se u atmosferi inertnih gasova tehnikom lučnog zavarivanja volframovom elektrodom, i tehničkom elektrotopnog zavarivanja. Kao elektrode za zavarivanje upotrebljavaju se legure magnezijuma istog sastava kao i legura koja se zavaruje. Prilikom elektrolučnog zavarivanja minimalna debljina na mestu vara treba da iznosi 0,8 mm. Varovi nekih magnezijumovih legura, posebno legura magnezijum-aluminijum-cink i legura koje sadrže >1% Al, uzrok su tzv. naponske korozije, te se termički obrađuju radi smanjenja napona u materijalu. Adhezione metode spajanja jesu zakivanje i presavijanje. To se izvodi po istom postupku kao i za druge metale i legure. Magnezijum i njegove legure odlikuju se izrazitom pogodnošću za mašinsku obradu. U poređenju sa drugim konstrukcionim materijalima mogu se mašinski obrađivati ekstremno velikim brzinama i uz velike dubine rezanja. Između različitih magnezijumovih legura ne postoje veće razlike u obradljivosti. Preciznost završne mašinske obrade veoma je velika, pa glačanje i poliranje površina obrađenih mašinski nije neophodno. S obzirom na velike brzine mašinske obrade naročito je važno obezbediti intenzivno hlađenje magnezijuma kako bi se sprečilo zapaljenje metala.

Upotreba

Magnezijum u obliku čistog metala ne upotrebljava se kao konstrukcioni materijal zbog loših mehaničkih svojstava, naročito zatezne čvrstoće, koja za magnezijum (99,5% Mg) liven u kalupima iznosi oko $100\text{--}120\text{ N/mm}^2$ ($10\text{--}12\text{ kp/mm}^2$). Kao konstrukcioni materijal magnezijum se upotrebljava u obliku svojih mnogobrojnih legura, kojima je, zahvaljujući niskoj gustini (specifičnoj težini) magnezijuma, specifična čvrstoća (čvrstoća po jedinici težine) jednaka ili veća od čvrstoće specijalnih čelika. Metalni magnezijum ima široku primenu u metalurgiji, kako u crnoj tako i u obojenoj. Upotrebljava se kao legirajući element u legurama cinka, olova i drugih obojenih metala. Služi kao dezoksidans pri proizvodnji legura bakra i nikla. Zahvaljujući veoma izraženim redukcionim svojstvima magnezijum se mnogo primenjuje kao redukciono sredstvo pri dobijanju niza retkih i teško topivih metala kao što su uran, cirkonijum, titan, hafnijum, berilijum, vanadijum i drugi. U livnicama sivog liva magnezijum se upotrebljava za proizvodnju nodularnog liva. Dodatak magnezijuma sivom livu pri izlivanju prouzrokuje izdvajanje grafita u obliku nodula.

Sposobnost magnezijuma i njegovih legura da pri sagorevanju razvijaju intenzivno osvetljenje i visoku temperaturu iskorišćena je u ratnoj tehnici. U pirotehnici magnezijum se upotrebljava u obliku metalnog praha ili praha legura (npr. legura sa aluminijumom). U smeši sa oksidansima služi za proizvodnju svetlećih i signalnih raketa, zapaljivih (pirotehničkih) raketa, zapaljivih granata i avionskih bombi. Magnezijum služi i za osvetljenje u fotografskoj i filmskoj tehnici.

Magnezijum i specijalne magnezijumove legure, zahvaljujući visokoj elektronegativnosti magnezijuma, služe za katodnu zaštitu čelika, bakra i bakarnih legura od korozije. Za te svrhe (kao anode) upotrebljava se ili veoma čist magnezijum (99,8% Mg) ili magnezijumove legure sa aluminijumom, cinkom i manganom, koji povećavaju efikasnost anoda. Suve baterije sistema mangan-dioksid-magnezijum služe kao izvor energije komunikacionih uređaja ratne tehnike. U tim baterijama legure magnezijuma sa aluminijumom, cinkom, manganom i kalcijumom upotrebljavaju se kao anode u alkalnom elektrolitu. Magnezijum služi i za proizvodnju baterija za raketne sisteme koje se aktiviraju neposredno pre upotrebe nalivanjem vode (npr. morske). U nuklearnoj tehnici specijalne legure na bazi magnezijuma mnogo se upotrebljavaju kao materijal za oblaganje gorivnih uranovih elemenata u gasom hlađenim nuklearnim reaktorima.

U hemijskoj industriji magnezijum se primenjuje za dehidraciju organskih jedinjenja i za proizvodnju magnezijum-organskih jedinjenja, koja su veoma važna u organskoj sintezi. Veliku važnost u sintetičkoj organskoj hemiji ima Grignardova reakcija. V. Grignard utvrdio je da usitnjeni magnezijum u bezvodnom eteru kao otapalu i u odsustvu vlage reaguje sa organskim halogenidima uz obrazovanje tzv. Grignardova reaktiva, RMgX ,

gde je R neka organska grupa, a X halogen. To jedinjenje reagira sa mnogo vrsta organskih jedinjenja. Najvažnija je njegova adicija na dvostruku vezu, posebno na dvostruku vezu karbonilne grupe, pri čemu nastaje nova veza ugljik-ugljik (v. *Organometalni spojevi*).

MAGNEZIJUMOVE LEGURE

Legiranjem sa aluminijumom, cinkom, manganom i drugim elementima poboljšavaju se mehanička svojstva magnezijuma, te se magnezijumove legure upotrebljavaju kao konstruktivni materijal u nizu tehničkih struka. Jedno od najvažnijih svojstava magnezijumovih legura jest mala gustina ($1,8\text{ g/cm}^3$) koja je uslovila njihovu znatnu primenu u avionskoj industriji, raketnoj tehnici i saobraćajnim sredstvima. Magnezijumove legure naročito dobro podnose dinamička opterećenja. One imaju dobra livna svojstva (legure za livenje), te se livenjem mogu dobiti predmeti veoma složenog oblika. U poređenju sa drugim metalima dobro se obrađuju rezanjem velikim brzinama i malom snagom. Magnezijumove legure namenjene plastičnoj obradi lako se valjaju, presuju, kuju, bruse i poliraju, te lako spajaju zavarivanjem. Zaštitne prevlake na magnezijumovim legurama povećavaju njihovu korozionu otpornost. Pored ostalih, savremena tehnika postavlja pred magnezijumove legure i zahtev za visokom vatrostalnošću, tj. očuvanjem dobrih mehaničkih svojstava i na povišenim temperaturama. Veliki je nedostatak magnezijumovih legura njihova mala postojanost prema koroziji u atmosferi vlažnog vazduha, u slatkoj i morskoj vodi. One intenzivno korodiraju u organskim i mineralnim kiselinama (sa izuzetkom hromne i fluorovodonične) i rastvorima njihovih soli. Joni hlora ubrzavaju koroziju tih legura u vodenim rastvorima. Magnezijumove legure postojane su u rastvorima fluorida, hromata i dihromata, u mineralnim uljima, nafti, benzinu i kerozinu, a slabo korodiraju i u razblaženim rastvorima alkalija. Zbog loše korozione otpornosti, delovi izrađeni od legura magnezijuma zaštićuju se od korozije oksidacijom i bojenjem.

Magnezijumove legure, koje se proizvode industrijski, pripadaju grupi binarnih i višekomponentnih sistema. Najčešći legirni elementi jesu aluminijum, cink, mangan, silicijum, kalcijum, kadmijum, cerijum, cirkonijum, torijum i elementi retkih zemalja, od kojih su najvažnija prva 4 elementa. Legirni elementi grade sa magnezijumom čvrste rastvore i intermetalna jedinjenja (npr. Mg_4Al_3 , MgZn , $\text{Mg}_x\text{Al}_y\text{Zn}_z$, Mg_9Ce itd.). Osnovu većine legura čine čvrsti rastvori. Intermetalna jedinjenja, ako se i obrazuju, sadržana su u veoma malim količinama jer su obično krta i osetno utiču na smanjenje plastičnosti.

Aluminijum je element koji se najčešće upotrebljava za legiranje magnezijuma i najviše je zastupljen u legurama sa najvišim sadržajem. U binarnom sistemu magnezijum—aluminijum obrazuje se eutektikum sastava 32,3% Al i 67,7% Mg, koji ima temperaturu topljenja 437°C . Sa sniženjem temperature opada rastvorljivost aluminijuma u magnezijumu, tako da na 100°C iznosi svega 2,3%. Pored čvrstog rastvora u tom sistemu obrazuje se i intermetalno jedinjenje Mg_4Al_3 (sa 45,42% Al) kao rezultat sekundarne kristalizacije po granicama zrna ili pak u unutrašnjosti kristala. Dodatkom aluminijuma povećava se čvrstoća magnezijuma. Maksimalna vrednost od 367 N/mm^2 ($37,5\text{ kp/mm}^2$) dostiže se pri sadržaju aluminijuma od 10–11%. Ta se čvrstoća postiže posle žarenja pri $150\text{--}175^\circ\text{C}$ u vremenu od 24 časa. Legure magnezijuma sadrže obično 4–9% Al.

Cink je posle aluminijuma najvažniji legirni element magnezijumovih legura. Obično se upotrebljava pored aluminijuma ili nekog drugog legirnog elementa, tj. u trokomponentnim ili višekomponentnim magnezijumovim legurama. Cink ne doprinosi povećanju čvrstoće, ali znatno utiče na porast izduženja, što je naročito važno za magnezijumove legure namenjene plastičnoj preradi. U trojnim legurama magnezijum—cink—aluminijum sadržaj cinka iznosi 0,5–4%, a aluminijuma 3,8%.

Mangan se često upotrebljava u magnezijumovim legurama i pozitivno utiče na povećanje čvrstoće i korozione otpornosti legura. Sadržaj mangana iznosi maksimalno 2,5%, a najčešće 0,1–0,3%. Dvokomponentne legure magnezijum—mangan, u koje se često dodaje i cerijum (do 0,35%), jesu, u poređenju

sa drugim magnezijumovim legurama, koroziono najpostojanije. Rastvorljivost mangana u magnezijumu na temperaturi eutektikuma (645 °C) iznosi 3,3%, a sniženjem temperature opada.

Silicijum kao legirni element upotrebljava se ređe nego aluminijum, cink i mangan. Najveća količina silicijuma koja se dodaje magnezijumovim legurama iznosi 1,1%. Silicijum pozitivno utiče na povećanje gustine i čvrstoće i sprečava izdvajanje cinka. Pored čvrstog rastvora silicijuma u magnezijumu, postoji u tim legurama i intermetalno jedinjenje sastava Mg_2Si , koje se topi pri 1102 °C i koje je u obliku kristala utisnuto u osnovnu masu legure. Legure sa silicijumom imaju veoma malu livkost. Ako se pri proizvodnji tih legura prođuvava hlor pri 850–900 °C, dobija se ravnomerni raspored kristala Mg_2Si u leguri. Mehanička svojstva tih legura nisu visoka, naročito žilavost.

Poslednjih 20 godina razvijaju se višekomponentne magnezijumove legure sa *cirkonijumom*, koje imaju visoku granicu izduženja i veoma su stabilne kako na sobnoj tako i pri povišenim temperaturama. Razvijena su 3 tipa tih legura: magnezijum—cink—cirkonijum, magnezijum—cerijum—cink—cirkonijum i magnezijum—torijum (cirkonijum)—cink. Magnezijum rastvara do 1% cirkonijuma. Dodatak cirkonijuma uzrokuje sitnozrnatu strukturu legure i povećava korozionu postojanost. To se može pripisati rafinacionom dejstvu cirkonijuma, naročito s obzirom na primese železa. Pri dodatku samo 0,1–0,2% cirkonijuma sadržaj železa snižava se do hiljaditih delova procenta. Legura magnezijuma sa 0,3–0,9% Zr, 4,5–5,5% Zn poseduje dobra mehanička svojstva, plastičnost i korozionu otpornost i na povišenim temperaturama.

Dodatak *cerijuma* magnezijumu povećava njegovu vatrostalnost. Tako su, npr., legure sa 6% Ce i 2% Mn pogodne za rad pri 250 °C. Dodatak *torijuma* čini magnezijumove legure još vatrostalnijim, te se one mogu upotrebljavati u pogonskim reaktivnim motorima. Livne magnezijumove legure sastava 2% Zn, 0,7% Zr i 3% Th predviđene su za rad pri temperaturama 350 °C. Novije magnezijumove legure, koje sadrže i *retke zemlje* (do 3%) i cirkonijum, odlikuju se još većom vatrostalnošću. U poslednjim godinama izvestan interes postoji i za legure magnezijuma sa *litijumom*. Te legure imaju još manju gustinu (1,45–1,65 g/cm³) i višu specifičnu čvrstoću.

Među magnezijumovim legurama najširu primenu u industrijskoj praksi imaju legure sistema magnezijum—aluminijum—cink, koje sadrže 3–10% aluminijuma i 0,2–3% cinka. Da se povećava koroziona otpornost, u te se legure dodaje i 0,15–0,5% mangana. Magnezijumove legure koje sadrže više od 8% aluminijuma ili više od 5% aluminijuma i 2% cinka podvrgavaju se termičkoj obradi da im se povećava čvrstoća. Pri zagrevanju legura pre kaljenja na 380–420 °C uključujući jedinjenja Mg_4Al_3 prelaze u čvrsti rastvor na magnezijumovoj osnovi. Sniženjem temperature rastvorljivost aluminijuma u magnezijumu u čvrstom stanju veoma se smanjuje, dok pri laganom hlađenju legure na vazduhu intermetalid Mg_4Al_3 ne uspeva da se izdvoji iz rastvora magnezijuma i nastaje samozakaljenje (bez hlađenja u vodi). Zakaljena magnezijumova legura sastoji se iz kristalita presičenog čvrstog rastvora aluminijuma i cinka u magnezijumu. Takav rastvor termodinamički je nestabilan, ali se pri sobnoj temperaturi ne raspada, te magnezijumove legure nisu sklone prirodnom starenju. Pri zagrevanju zakaljane legure na 170–180 °C čvrsti rastvor delimično se raspada uz izdvajanje visokodisperznih čestica Mg_4Al_3 , a karakteristike čvrstoće magnezijumovih legura u izvesnoj meri rastu (veštačko starenje). Zagrevanje na više temperature uzrokuje intenzivan raspad čvrstog rastvora i povećanje čestica intermetalida, čime se smanjuje čvrstoća legura. Najčešće se te legure termički obrađuju jednim kaljenjem bez starenja, jer je povećanje čvrstoće pri starenju malo, a smanjuje se plastičnost.

Legure magnezijuma proizvode se postupkom legiranja u stopljenom stanju. Za dobijanje legura zadovoljavajućeg kvaliteta od velike je važnosti čistoća polaznog metalnog magnezijuma. Metalni magnezijum treba da sadrži najmanje 99,7% Mg. Ako je sadržaj primese veći od 0,3%, u toku topljenja, a pre legiranja, magnezijum se rafiniše uz dodatak rafinacionih topitelja. Ako se kao polazna sirovina uzima sekundarni magnezijum u obliku plemenitih otpadaka (loši odlivci, delovi ulivnih sistema, otpaci pri plastičnoj preradi itd.) ili neplemenitih otpadaka (magnezijum koji je bio u upotrebi), šaržu je potrebno najpre pripremiti. Postupak dobijanja legura sastoji se iz faze topljenja sa rafinacijom i fazom legiranja ili bez njih. U lonac za topljenje šaržira se prvo, ako je potrebno, topitelj (oko 1/3), a zatim metalni magnezijum, i to prvo metalni blokovi pa zatim povratni materijal. Kada otpočne topljenje, metal se pokriva topiteljima kako bi se sprečilo zapaljenje metala, a kada se stopi sav metal, izvodi se rafinacija. Po završenoj rafinaciji pristupa se legiranju ubacivanjem legirnih komponentata u rastopljeni magnezijum. Aluminijum i cink lako se rastvaraju u stopljenom magnezijumu. Teže topivi metali (mangan, cirkonijum, torijum, retke zemlje) dodaju se u rastopljeni magnezijum pomoću predlegura. To su dvokomponentne bogate legure magnezijuma i metala kojim se želi legirati, a proizvode se u posebnim pećima. Legure se izlivaaju na određenoj temperaturi, koja zavisi od sastava legure. Površina legura pokrivena je topiteljima, a da se spreči oksidacija pri livanju, struja metala pokriva se prahom elementarnog sumpora.

Primena magnezijumovih legura veoma je raznovrsna. Oko 60% ukupne proizvodnje magnezijuma troši se u obliku različitih legura, od kojih su oko 35% legure za livenje, a oko 25% legure koje se plastično prerađuju do konačnih proizvoda. Više od polovine svih proizvedenih magnezijumovih legura upotrebljava se u avionskoj industriji i raketnoj tehnici, jer je razvikanje tehnike livarstva omogućio proizvodnju velikih odlivaka složenog oblika i tankih zidova. Magnezijumove legure upotrebljavaju se i u drugim saobraćajnim sredstvima: npr. za automobilske motore, u železničkom i brodskom saobraćaju. One se prvenstveno primenjuju kada uređaji trebaju biti što lakši, npr. za izradu mašina u tekstilnoj industriji, u industriji štamparskih mašina, za proizvodnju raznih alata, za gravitacione konvejeje i opremu u livarstvu itd. Od njih se izrađuju lančaste testere, udarni čekići i slične mašine na ručni pogon.

MAGNEZIUMOVA JEDINJENJA

Magnezijum obrazuje mnoga jedinjenja, od kojih najveću važnost u industrijskoj praksi imaju karbonat, oksid, hidroksid,

Tablica 1

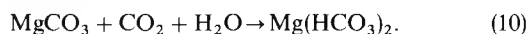
HEMIJSKI SASTAV NEKIH VAŽNIJIH MAGNEZIUMOVH LEGURA

Oznake legura	Legirani elementi %							
	Al	Zn	Zr	Th	Retke zemlje	Be	Mn	Ag
<i>Legure za livenje</i>								
ZSZ	—	4,5	0,7	—	—	—	—	—
RZ5	—	4,0	0,7	—	1,2	—	—	—
TZ6	—	5,5	0,7	1,8	—	—	—	—
MSRA	—	—	0,6	—	—	—	—	2,5
MSRB	—	—	0,6	—	—	—	—	2,5
ZRE1	—	2,2	0,6	—	2,7	—	—	—
ZT1	—	2,2	0,7	3,0	—	—	—	—
MTZ	—	—	0,7	3,0	—	—	—	—
A8	8,0	0,5	—	—	—	—	0,3	—
AZ91	9,5	0,5	—	—	—	—	0,3	—
AZ91X	9,4	0,4	—	—	—	0,0015	0,3	—
C	7,5–9,5	0,3–1,5	—	—	—	—	≥0,15	—
AZG	6,0	3,0	—	—	—	—	0,3	—
ZE63	—	6,0	0,6	—	2,5	—	—	—
<i>Legure za plastičnu preradu</i>								
ZW3	—	3,0	0,6	—	—	—	—	—
ZW1	—	1,3	0,6	—	—	—	—	—
ZW6	—	5,5	0,6	—	—	—	—	—
ZTY	—	0,5	0,6	0,75	—	—	—	—
AM503	—	—	—	—	—	—	1,5	—
AZ31	3,0	1,0	—	—	—	—	0,3	—
AZM	6,0	1,0	—	—	—	—	0,3	—
AZ855	8,0	0,4	—	—	—	—	0,3	—
ZM21	—	2,0	—	—	—	—	1,0	—
ZM61	—	6,0	—	—	—	—	1,0	—

sulfid, sulfat i hlorid. U svim jedinjenjima magnezijum je dvovalentan.

Magnezijum-karbonati jesu magnezijumove soli ugljene kiseline, od kojih najveće praktično značenje imaju neutralni karbonat — $MgCO_3$ (magnezit), bazni karbonat — $4MgO \cdot 3CO_2 \cdot 4H_2O$ (tzv. beli magnezijum-oksidi) i dvojni karbonat magnezijuma i kalcijuma — $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ (dolomit). *Normalni magnezijum-karbonat* široko je rasprostranjen u prirodi kao mineral magnezit u obliku bezbojnih romboedarskih kristala, gustine $3,0 \dots 3,1 \text{ g/cm}^3$. Tvrdina po Mohsu mu je $4,0 \dots 4,5$. Već na temperaturi od 500°C razlaže se na magnezijum-oxid i ugljen-dioksid. Magnezijum-karbonat teško se rastvara u vodi, a povišenjem temperature njegova rastvorljivost opada. Magnezit ima široku praktičnu primenu. On se žari (kalciniše) u šahtnim (jamskim), cevastim ili mehaničkim etažnim pećima, pri čemu se, zavisno od uslova žarenja, dobija magnezijum-oxid različitog kvaliteta, koji služi za proizvodnju vatrostalnih opeka, vezivnih materijala u građevinarstvu i metalnog magnezijuma.

Tehnički je važan i magnezijum-karbonat-trihidrat, $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, koji se dobija taloženjem iz rastvora magnezijumovih soli, reakcijom magnezijum-hidroksida s ugljen-dioksidom, raspadom magnezijum-hidrogenkarbonata ili njegovom neutralizacijom sa magnezijum-hidroksidom ili magnezijum-oxidom. Ugljen-dioksid se rastvara u vodenoj suspenziji magnezijum-karbonata zahvaljujući obrazovanju rastvornog bikarbonata po reakciji:



Normalni magnezijum-karbonat izdvaja se iz vodenih rastvora ako je u njima prisutan u velikom višku. Magnezijum-karbonat-trihidrat, kao i drugi hidrati magnezijum-karbonata, otpušta vrlo lako ugljen-dioksid i prelazi u bazni karbonat.

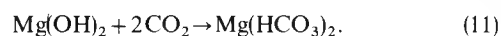
Bazni karbonat, $4MgO \cdot 3CO_2 \cdot 4H_2O$, pojavljuje se u obliku bezbojnih kristala, gustine $2,16 \text{ g/cm}^3$. Teško je rastvoran u vodi ($0,04 \text{ g}$ u 100 g vode), ali je rastvoran u vodenim rastvorima amonijaknih soli. Pri zagrevanju na $900 \dots 1000^\circ\text{C}$ razlaže se uz obrazovanje magnezijum-oksida. Bazni karbonat može se dobiti iz magnezita, dolomita i magnezijum-hlorida (iz morske vode). Tako se, npr., magnezit žari i prevodi u hidroksid, koji se u obliku vodene suspenzije podvrgava karbonizaciji (zasićavanju ugljen-dioksidom) pri temperaturi $20 \dots 25^\circ\text{C}$. Iz dobijenog rastvora magnezijum-bikarbonata izdvaja se bazni karbonat pri temperaturi $45 \dots 52^\circ\text{C}$. Bazni karbonat (beli magnezijum-oxid, magnesia alba) služi kao punilo i ojačivač u smešama za proizvodnju guma, zatim za dobijanje visokokvalitetnih toplotnoizolacionih materijala, te u medicini.

Dvojni karbonat magnezijuma i kalcijuma, $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, jest u prirodi široko rasprostranjeni mineral *dolomit*. Mineral dolomit pojavljuje se u obliku bezbojnih romboedarskih kristala, gustine $2,86 \text{ g/cm}^3$, tvrdoće po Mohsu $3,5 \dots 4,0$. Nerastvora je u vodi. Pri zagrevanju razlaže se stepenasto: pri $600 \dots 750^\circ\text{C}$ raspada se magnezijum-karbonat, a pri 900°C kalcijum-karbonat. Blagodareći širokoj rasprostranjenosti i niskoj ceni dolomit ima široku primenu. Potpuno kalcinisan dolomit, žaren pri $1500 \dots 1600^\circ\text{C}$, upotrebljava se u metalurgiji kao nabojna masa za navarivanje podova Thomasovih konvertora i Siemens-Martinih peći pri baznim procesima proizvodnje čelika u tim agregatima. Dolomit žaren pri $850 \dots 950^\circ\text{C}$ služi za proizvodnju baznog magnezijum-karbonata metodom karbonizacije, a takođe i za proizvodnju metalnog magnezijuma pirometalurškim postupcima. Dolomit služi i za proizvodnju magnezijumovog cementa, u keramičkoj industriji i industriji stakla, zatim za proizvodnju šljunka i obložnog kamena itd.

Magnezijum-oxid, MgO , nalazi se u prirodi u obliku minerala periklasa. To su bezbojni kristali sa površinski centriranom kubnom rešetkom, gustina im je $3,56 \dots 3,65 \text{ g/cm}^3$, tačka topljenja 2800°C , tačka ključanja 3600°C , tvrdoća po Mohsu $5,6$, specifična toplota $37,4 \text{ JK}^{-1} \text{ g}^{-1}$. Istu strukturu ima i tzv. amorfni magnezijum-oxid, laki beli prah, koji na vazduhu upija vodu i ugljen-dioksid uz obrazovanje hidroksida i karbonata magnezijuma. Amorfni magnezijum-oxid lako se rastvara u kiselinama i u rastvorima amonijumovih soli. Rastvorljivost u

vodi mu je veoma mala i iznosi $0,00062 \text{ g}$ na 100 g vode pri 20°C . Rekrystalizacija magnezijum-oksida počinje pri zagrevanju iznad 500°C , a pri $1200 \dots 1600^\circ\text{C}$ obrazuju se krupni kristali. Jako žareni magnezijum-oxid veoma je tvrd i gubi sposobnost upijanja vode, a rastvara se u kiselinama. Isparljivost magnezijum-oksida znatna je u redukcionoj atmosferi pri $1800 \dots 2000^\circ\text{C}$, a u oksidacionoj pri $2000 \dots 2100^\circ\text{C}$.

Magnezijum-oxid se dobija žarenjem magnezita i dolomita, termičkim razlaganjem magnezijum-sulfata, hidrolizom magnezijum-hlorida, a takođe i taloženjem magnezijum-hidroksida i baznog magnezijum-karbonata i njihovom naknadnom termičkom obradom. Svojstva tehničkog magnezijum-oksida zavise od uslova dobijanja. Različite vrste razlikuju se po svojoj nasipnoj gustini (zapreminskoj, nasipnoj težini), hemijskoj aktivnosti, adsorpcionoj sposobnosti i drugim svojstvima. Što su čestice manje (disperzniji talog) i što im je veća površina (veća poroznost), to magnezijum-oxid ima manju nasipnu gustinu, pa se o njegovu kvalitetu sudi na bazi te karakteristike. Žarenjem magnezita pri $700 \dots 900^\circ\text{C}$ dobija se relativno teži oblik magnezijum-oksida (sa većom nasipnom gustinom), koji sadrži sve primese koje ima i magnezit. To je tzv. kaustični magnezit. Pri visokotemperaturnom žarenju magnezita ($1500 \dots 1800^\circ\text{C}$) dobija se još teži, krupnozrnati, neaktivni oblik magnezijum-oksida, tzv. metalurški prah. Da bi se dobio laki magnezijum-oxid, žareni magnezit gasi se vodom i dobijena suspenzija podvrgava se karbonizaciji pod pritiskom, pri čemu se dobija bikarbonat:



Pri daljem ključanju rastvor bikarbonata se razlaže, dobija se talog baznog karbonata magnezijuma, a njegovim žarenjem laki magnezijum-oxid. Magnezijum-oxid se dobija i iz prirodnih i veštačkih rastvora koji sadrže soli magnezijuma (morska voda, lužina pri proizvodnji kalijuma itd.). Pri obradi tih rastvora krečom ili krečnim mlekom taloži se magnezijum-hidroksid, žarenjem kojega se dobija, zavisno od njegove disperznosti i uslova žarenja, magnezijum-oxid različitih svojstava. Magnezijum-oxid sa malom nasipnom gustinom služi kao punilo i ojačivač u industriji gume, te za prečišćavanje derivata nafte. Teže vrste (npr. kaustični magnezit) upotrebljavaju se za izradu magnezijumovih cementa, raznih građevinskih materijala, veštačkog kamena itd. Najteže vrste služe za proizvodnju metalnog magnezijuma. Prečišćeni magnezijum-oxid služi u medicini pri povišenoj kiselosti želučanog soka kao lek (neutralizator).

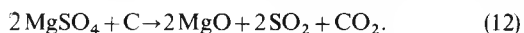
Magnezijum-hidroksid, $Mg(OH)_2$, nalazi se u prirodi u obliku minerala brucita. Kristalna rešetka mu je heksagonalna, gustina iznosi $2,35 \dots 2,46 \text{ g/cm}^3$, tvrdoća po Mohsu $2,5$. Magnezijum-hidroksid je slaba baza. Taloži se u obliku voluminoznog, pihtijastog taloga pri dejstvu baza na rastvore soli magnezijuma. Zasićeni vodeni rastvori sadrže $0,019 \text{ g/dm}^3$ (20°C), odnosno $0,04 \text{ g/dm}^3$ (100°C) magnezijum-hidroksida. Lako je rastvoran u kiselinama; na temperaturi 500°C prelazi u oxid. Upotrebljava se kao sredstvo za neutralizaciju slabih kiselina, npr. u hemijskoj industriji, zatim prilikom otrovanja kiselinama, za uklanjanje smetnji zbog povećane koncentracije kiseline u želucu itd.

Magnezijum-sulfat, $MgSO_4$, pojavljuje se u obliku bezbojnih kristala, gustine $2,66 \text{ g/cm}^3$. Rastvorljivost u vodi iznosi $25,2\%$ (20°C), $37,1\%$ (69°C), $33,5\%$ (100°C), $13,0\%$ (160°C). Zasićeni rastvor magnezijum-sulfata ključa pri 108°C i sadrži 75 g magnezijum-sulfata na 100 g vode. Magnezijum-sulfat obrazuje kristalohidrate; pri sobnoj temperaturi iz vodenih rastvora kristališe $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, a iznad 48°C $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, koji se u temperaturnom intervalu $87 \dots 92^\circ\text{C}$ topi uz obrazovanje metastabilnih $MgSO_4 \cdot 5H_2O$ i $MgSO_4 \cdot 4H_2O$. Čvrsti $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ pri 106°C prelazi u $MgSO_4 \cdot 3H_2O$, pri $122 \dots 124^\circ\text{C}$ nastaje $MgSO_4 \cdot 2H_2O$, koji pri $161 \dots 169^\circ\text{C}$ prelazi u $MgSO_4 \cdot H_2O$. Iz vodenih rastvora stabilni monohidrat kristališe iznad $67,5^\circ\text{C}$. Dehidracija monohidrata nastaje tek pri $320 \dots 330^\circ\text{C}$. Bezvodni magnezijum-sulfat razlaže se na temperaturi $1100 \dots 1200^\circ\text{C}$ na magnezijum-oxid, sumpor-dioksid i kiseonik. U prisustvu reducenata (ugljenika, sumpora, vodonika, ugljen-monoksida, ugljen-tetrahlorida) temperatura termičke disocijacije je

niža. Poznate su i bazne soli magnezijum-sulfata: $MgSO_4 \cdot 3MgO \cdot 11H_2O$ i $MgSO_4 \cdot 5MgO \cdot 8H_2O$.

Magnezijum-sulfat nalazi se u prirodi kao mineral kizerit i epsomit. Kizerit, $MgSO_4 \cdot H_2O$, pojavljuje se u obliku bezbojnih kristala monoklinske rešetke. Gustina mu je $2,6 \text{ g/cm}^3$, tvrdoća po Mohsu 3,5. U vodi i pri zagrevanju rastvara se veoma lako. Epsomit (gorka so), $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, pojavljuje se u obliku bezbojnih prozračnih kristala ortorombične rešetke. Njegova je gustina $1,68 \text{ g/cm}^3$, a tvrdoća po Mohsu 2...2,5. U vodi je dobro rastvoran. Sa solima alkalnih metala magnezijum-sulfat obrazuje dvojne soli. Neke od njih su i u prirodi, npr. kainit, $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$; astrahanit, $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$; polihalit, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4$; langbeinit, $2MgSO_4 \cdot K_2SO_4$.

Magnezijum-sulfat se dobija iz morske vode i čvrstih sonih naslaga. Može se dobiti i zagrevanjem dolomita i magnezita u rastvoru amonijum-sulfata ili kao sporedan produkt pri dobijanju borne kiseline. Magnezijum-sulfat služi, pored kalcijum-sulfata, kao sirovina za proizvodnju sumporne kiseline. Sulfat se obično reducira ugljen na temperaturi 700...900 °C:



Sumpor-dioksid, dobijen redukcionim prženjem, služi za proizvodnju sumporne kiseline, a prženac predstavlja visokovredni magnezijum-oksida, koji je pogodan za proizvodnju vatrootalnih opeka i ksilolita. Magnezijum-sulfat se takođe upotrebljava pri proizvodnji magnezijumovih cementa, u industriji tekstila (ojačivač pamučnih i svilenih vlakana), kao punilo za hartiju, podloga pri bojenju itd. U medicini magnezijum-sulfat služi kao narkotično sredstvo pri grčenju mišića i kao purgativ (gorka so).

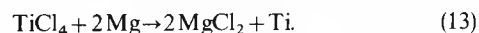
Magnezijum-sulfid, MgS , pojavljuje se u obliku bezbojnih kristala kubne kristalne rešetke. Gustina mu je $2,82 \text{ g/cm}^3$, tačka topljenja viša od 2000 °C. Magnezijum-sulfid je nerastvoran u vodi, ali se postepeno razlaže na magnezijum-hidroksid i hidro-sulfid. Pri visokim temperaturama razlaže se vodenom parom uz obrazovanje magnezijum-oksida i vodonik-sulfida. Lako se rastvara u kiselinama. Pri zagrevanju sa sumporom dobijaju se polisulfidi, MgS_4 i MgS_5 .

Magnezijum-sulfid obrazuje se iz elemenata, metalnog magnezijuma i sumpora, pri temperaturama višim od 600 °C. Pri brzom zagrevanju smeše magnezijuma i sumpora reakcija je veoma burna, ali se može kontrolisati ako se pare sumpora provode iznad zagrejanog magnezijuma. Umesto magnezijuma u toj se reakciji može upotrebiti i magnezijum-oksida. Magnezijum-sulfid koji sadrži neke elemente kao primese (mangan, antimon, bizmut, kadmijum) obrazuje žute ili ružičaste kristale, koji poseduju luminescentna svojstva i upotrebljavaju se za proizvodnju svetlećih predmeta. Magnezijum-hidrosulfid, $Mg(SH)_2$, postojan je samo u vodenim rastvorima. Postepeno se razlaže uz izdvajanje vodonik-sulfida. Obrazuje se propuštanjem vodonik-sulfida kroz vodenu suspenziju magnezijum-hidroksida.

Magnezijum-hlorid, $MgCl_2$, javlja se u obliku bezbojnih kristala heksagonalnog sistema. Gustina mu je $2,325 \text{ g/cm}^3$, temperatura topljenja 713 °C, temperatura ključanja 1412 °C. Rastvorljivost u vodi iznosi: 34,5% (0 °C), 35,3% (20 °C), 42,2% (100 °C). Veoma je higroskopan. Zasićeni rastvori sadrže 62,9 g $MgCl_2$ na 100 g vode i ključaju pri 130,0 °C. Magnezijum-hlorid obrazuje kristalohidrate sa 1, 2, 4, 6, 8 i 12 molekula vode. U temperaturnom intervalu $-3,4 \dots 116,7$ °C bezvodni magnezijum-hlorid je postojan u ravnoteži sa magnezijum-hloridom-heksahidratom. Heksahidrat kristališe u obliku monoklinske bezbojnih kristala. Gustina mu je $1,560 \text{ g/cm}^3$. U temperaturnom intervalu $116,7 \dots 181,5$ °C postojan je tetrahidrat, $MgCl_2 \cdot 4H_2O$, pri temperaturi $181,5 \dots 240$ °C dihidrat, $MgCl_2 \cdot 2H_2O$, a pri $240 \dots 285$ °C monohidrat, $MgCl_2 \cdot H_2O$. Pri zagrevanju monohidrata iznad 285 °C obrazuje se bazni hlorid magnezijuma, $Mg(OH)Cl$, koji se na temperaturi višoj od 500 °C razlaže na magnezijum-oksida i vodonik-hlorid. Pri dejstvu koncentrovanim rastvorom magnezijum-hlorida na magnezijum-oksida obrazuju se bazni hloridi magnezijuma. Pri temperaturama nižim od 100 °C iz takvih rastvora kristališe $MgCl_2$

i $3Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$ i $MgCl_2 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot 2H_2O$, a iznad 100 °C kristališe $MgCl_2 \cdot 9Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$ i $MgCl_2 \cdot 2Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$. Ta jedinjenja ulaze u sastav tzv. *magnezijumovih cementa*. Magnezijum-hlorid obrazuje i dvojne soli, naročito sa alkalnim metalima, npr. prirodni karnalit, $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$. Magnezijum-hlorid-heksahidrat (mineral bišofit) dobija se uparivanjem morske vode do sadržaja od 18...20% $MgCl_2$. Koncentrovani rastvori (28...31% $MgCl_2$) obrazuju se kao nusprodukti pri dobijanju kalijum-hlorida iz karnalita ili pri rastvaranju magnezita i magnezijum-oksida u sonoj kiselini. Magnezijum-hidroksid može biti preveden u magnezijum-hlorid u reakciji sa kalcijum-hloridom i ugljen-dioksidom. Rastvori magnezijum-hlorida dobijeni bilo kojom metodom uparavaju se u otvorenim uparivačima. Koncentrovani rastvor razliva se u tave u kojima kristališe u obliku čvrstih kristala. Uparena lužina može kristalisati i na obrtnom čeličnom bubnju hlađenom vodom sa unutrašnje strane.

Bezvodni magnezijum-hlorid dobija se iz magnezijum-hlorid-heksahidrata postepenom dehidracijom. Prvo se dobija dihidrat dehidracijom pri temperaturi 100...200 °C u struji vrelog vazduha i uz postepeno podizanje temperature, kako bi se izbeglo stapanje. Dobijeni magnezijum-hlorid-dihidrat podvrgava se dehidraciji u struji vodonik-hlorida pri temperaturi 100...200 °C. Drugi metod dobijanja bezvodnog magnezijum-hlorida sastoji se u hlorovanju magnezijum-oksida u prisustvu uglja pri temperaturi 800...1000 °C. On se takođe dobija kao nusprodukt pri proizvodnji metalnog titana:



Bezvodni magnezijum-hlorid služi kao sirovina za proizvodnju metalnog magnezijuma. Magnezijum-hlorid-heksahidrat upotrebljava se za proizvodnju magnezijumovih cementa, koji pak služe kao baza za proizvodnju niza građevinskih materijala kao što su, npr., ksilolit, fibromit i drugi. Magnezijum-hlorid se upotrebljava i u tekstilnoj industriji za povećanje vatrootalnosti celuloze itd.

PROIZVODNJA I POTROŠNJA MAGNEZIJUMA I NJEGOVIH LEGURA I JEDINJENJA

Magnezijum je, pored ostalog, i važan strateški metal, pa je njegova proizvodnja znatno rasla u godinama neposredno pre i za vreme prvoga i drugoga svetskog rata. Tridesetih godina ovog veka proizvodnja magnezijuma naglo je opala i nije prelazila 2000 tona godišnje. Međutim, već 1938. godine proizvedeno je (bez SSSR) 22000 tona magnezijuma. U toku rata pored elektrolitičkog postupka uveden je i postupak metalotermije, pa proizvodnja metala naglo raste. Godine 1943. svetska proizvodnja magnezijuma iznosila je 230000 tona. Po završetku rata proizvodnja ponovo opada na 8600 tona (1946. godine), ali u 1957. godini iznosi 97500 tona, 1970. godine 215000 tona i 1975. godine 276000 tona. Za razliku od drugih obojenih metala, svetska proizvodnja metalnog magnezijuma u poslednjih 10...15 godina stalno raste. Pored sve šire i raznovrsnije primene magnezijuma u nizu industrijskih grana, porast proizvodnje i potrošnje magnezijuma u svetu posledica je sve veće primene magnezijumovih legura u avionskoj industriji i raketnoj tehnici. Tome su doprinela i intenzivna istraživanja i postignuti uspesi u proizvodnji novih magnezijumovih legura sa elementima grupe retkih zemalja, koje imaju visoka mehanička svojstva i na povišenim temperaturama (do 300 °C). Od ukupne svetske proizvodnje magnezijuma oko 40% troši se u obliku metala, pretežno u metalurgiji i u hemijskoj industriji, a oko 60% magnezijuma troši se kao konstrukcioni materijal u obliku mnogobrojnih magnezijumovih legura.

U Jugoslaviji se metalni magnezijum proizvodi u Baljevcu na Ibru, SR Srbija, u okviru radne organizacije Magnohrom. Godišnja proizvodnja od 5500 tona ostvaruje se silikotermijskim postupkom, u kojem su glavne sirovine dolomit, ferossilicijum i boksit, uz upotrebu velike količine električne energije. Prema tom postupku dolomit i boksit moraju se prvo kaustificirati. U našoj se zemlji proizvodi bazni visokovatrootalni ma-

terijal na bazi magnezita. Magnohrom proizvodi oko 130000 tona različitih baznih opeka, oko 200000 tona sinter-magnezita i oko 20000 tona različitih masa za potrebe crne i obojene metalurgije, industrije cementa, kreča itd.

LIT. Л. X. Стрелец, *Металлургия магния*, Metallurgizdat, Moskva 1962. — П. А. Беляев, *Металлургия легких металлов*, Metallurgizdat, Moskva 1962. — Л. И. Кюльниц, *Краткая химическая энциклопедия*, Советская энциклопедия, Moskva 1963. — П. А. Беляев, С. Н. Грейвер, *Основы металлургии*, том III, *Легкие металлы*, Metallurgizdat, Moskva 1963. — J. J. Kubbs, *Metals handbook*, vol. I. American Society for Metals, New York 1970. — М. Павловић, *Ливенје обојених и лаких метала*, Tehnološki fakultet, Beograd 1976. — L. L. Shreir, *Corrosion*, vol. 2. Newnes-Butterworths, London 1976.

D. Đurković

MANGAN (manganum, Mn), kemijski element s atomskim brojem 25 i relativnom atomskom masom 54,9380. Mangan se nalazi među prijelaznim elementima, između kroma i željeza u četvrtoj ili prvoj dugoj periodu na vrhu VIIA skupine periodskog sustava elemenata. Elektronska konfiguracija mangana u temeljnom stanju jest $[\text{Ar}]3d^54s^2$. Jedini stabilni izotop mangana u prirodi jest ^{55}Mn . U sljedećem nizu svrstani su prema rastućoj masi atoma do sada poznati nestabilni izotopi mangana, a poluvrijeme raspada, u zagradi, izraženo je u sekundama (s), minutama (min), satima (h), danima (d) ili godinama (a): ^{50}Mn (metastabilno stanje 2 min, osnovno stanje 0,286 s), ^{51}Mn (45 min), ^{52}Mn (metastabilno stanje 21 min, a osnovno 5,7 d), ^{53}Mn ($2 \cdot 10^6$ a), ^{54}Mn (303 d), ^{56}Mn (2,576 h), ^{57}Mn (1,7 min) i ^{58}Mn (1,1 min). Radioaktivni izotopi mangana, osim ^{53}Mn , imaju kratak život. Izotop ^{53}Mn nastaje u svemiru uglavnom nuklearnom reakcijom ^{56}Fe (p, α) ^{53}Mn , pa se može iz količine izotopa ^{53}Mn u meteoritima sa željezom odrediti njihova starost. Izotop ^{54}Mn nađen je u radioaktivnoj prašini nakon nuklearnih eksplozija, a zajedno s izotopom ^{56}Mn služi kao obilježivač prilikom proučavanja biološke uloge mangana. Radioaktivnost manganovih spojeva pobuđuje se djelovanjem neutrona u reakciji ^{55}Mn (n, γ).

Iako se godina 1774. smatra za godinu otkrića mangana, neke rude mangana bile su poznate u antičko doba i spominju se u spisima Plinija Starijeg. Najvažnija manganova ruda jest surac, suri kamen ili piroluzit (MnO_2), za koju je još u prvom stoljeću zapisano da služi za izbjeljivanje zelene i žute boje prilikom pripreme stakla. Dugo se smatralo da je piroluzit željezna ruda, sve dok nije 1774. godine poznati švedski kemičar C. W. Scheele prvi ustvrdio da piroluzit sadrži novi element. Iste je godine švedski mineralog J. G. Gahn izolirao mangan redukcijom ugljikom iz uzorka piroluzita koji mu je dostavio Scheele. Piroluzit nije magnetska supstanca, ali se zbog vanjske sličnosti s magnetskim oksidima željeza nekada nazivao *lapis magnes*, što će reći magnetski kamen. Od latinske riječi *magnes* izvedeno je 1808. godine ime mangan.

Kao početak tehničkog iskorišćavanja mangana uzima se 1839. godina kada je Heath upotrijebio mangan u proizvodnji čelika. Primjenu mangana proširio je 1856. godine R. Mushet upotrebljavajući tzv. zračno željezo (manganova slitina) kao dodatak u proizvodnji čelika. Neki literarni izvori spominju godinu 1856. kao početak gospodarske primjene mangana, navodeći da je te godine engleski inženjer i pronalazač H. Bessemer upotrijebio mangan kao dodatak željezu. Važan doprinos u metalurgiji mangana dao je iste godine W. Siemens patentirajući postupak za upotrebu feromangana kao sredstva za reguliranje količine sumpora u čeliku. R. Hadfield uveo je u proizvodnju čelik s visokim sadržajem mangana, tzv. Hadfieldov čelik. Budući da su sirovine za dobivanje mangana oksidni spojevi, proizvodni postupak u kemijskom je smislu redukcija, koja se može izvesti kemijski ili elektrokemijski. Prvi industrijski postupci za dobivanje mangana bili su kemijski, a provodili su se u visokim pećima u kojima se industrijski dobiva željezo. Kasnije su u upotrebu ušle i električne peći, a kao redukcijaska sredstva najviše su se upotrebljavali ugljik, silicij i aluminij, a rijetko magnezij i natrij. Shelton je 1939. godine u SAD uveo elektrokemijski postupak za dobivanje mangana, koji je danas usavršen i ima prednost pred kemijskom redukcijom jer daje čistiji i jeftiniji proizvod.

Mangan ima golemo značenje u metalurgiji. U upotrebi su brojne slitine mangana, a najveće se količine manganovih ruda preraduju u slitine mangana sa željezom, koje se zovu manganove ferolegure. Primjena manganovih ferolegura u metalurgiji kao sredstva za legiranje i pročišćavanje čelika, željeza i neželjeznih kovina toliko se proširila da se danas troši oko 7 kg mangana na svaku tonu proizvedenog čelika. Neke svjetske velesile, kao SAD, koje ne raspolažu rudama bogatim manganom, potrebnim za dobivanje feromangana, smatraju mangan za važan

strateški materijal i stvaraju velike zalihe mangana. Osim u metalurgiji, mangan se najviše troši u proizvodnji suhih baterija u kojima mangan(IV)-oksid služi kao depolarizator. Spojevi mangana služe u mnoge svrhe, npr. kao umjetna gnojiva, antidetonatori u motorima s unutrašnjim izgaranjem itd.

Obilnost je mangana u prirodi prilična, jer u mnoštvo mineralnih oblika sudjeluje u građi Zemljine kore otprilike sa 0,095%. Mangana ima više od bilo koje druge teške kovine osim željeza, a po obilnosti elemenata u Zemljinoj kori nalazi se na dvanaestom mjestu. U prirodi se mangan nalazi samo u spojevima, od kojih su za gospodarstvo najvažniji oksidi, a zatim sljede karbonati i silikati. Najčešće se pojavljuje kao suri kamen ili piroluzit MnO_2 , rodokrozit MnCO_3 , hausmanit Mn_2MnO_4 i braunit $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_6^{4+}(\text{O}_8/\text{SiO}_4)$. Mangan se gotovo redovito pojavljuje kao pratilac željeznih ruda, u kojima je najčešće u istom tipu kemijskog spoja kao i željezo. Bogata nalazišta manganovih ruda leže na obali Crnog mora, u Africi, Indiji, Kini, Brazilu i Australiji. Najveći je proizvođač mangana na svijetu Sovjetski Savez, koji podmiruje oko 40% svjetske potrošnje mangana. U Jugoslaviji se ležišta manganovih ruda nalaze u Bosni kod Čevljanovića, oko 25 km sjeverno od Sarajeva, u Bužimu kod Bosanske Krupe i u Makedoniji kod Cera u okolici Kičeva. U posljednje se vrijeme na mnogim mjestima istražuje dno mora i jezerâ, gdje su još 1873. godine primijećena ležišta mangana. Ta su ležišta nazvana manganski gomolji, a postoji više pretpostavki o njihovom postanku. Prema jednoj od njih, manganski gomolji nastali su kao posljedica podmorskih vulkanskih erupcija, a prema drugoj pretpostavci oni su se stvarali polaganim taloženjem koloidnih čestica manganovih i željeznih spojeva. Proces stvaranja manganskih gomolja traje još i danas, i to u oceanima brzinom od $6 \cdot 10^9$ kg/godinu. Sastav i vanjski oblik manganskih gomolja vrlo je raznolik, a drži se da danas na oceanskom dnu leži oko 10^{15} kg manganovih spojeva. U malim količinama mangan sadrže sve biljne i životinjske vrste.

ELEMENTARNI MANGAN

Svojstva. Elementarni je mangan srebrnastosiv, tvrd i vrlo krt. Po izgledu sličan je željezu, ali je od njega tvrdi i znatno krtiji. Pojavljuje se u četiri kristalne modifikacije: α , β , γ i δ . Temperatura pretvorbe ($u^\circ\text{C}$) jedne modifikacije u drugu iznosi: 700 ± 3 (α u β), 1079 ± 3 (β u γ) i 1140 ± 3 (γ u δ). Na sobnoj je temperaturi najstabilnija kubična α -modifikacija, kojoj jedinična ćelija sadrži čak 58 atoma. Prilikom elektrolitskog izlučivanja nastaje γ -modifikacija koja spontano prelazi u stabilnu α -modifikaciju. Ta stabilna modifikacija ima četiri vrste kristalografski neekivalentnih manganovih atoma s pripadajućim koordinacijskim brojevima 16, 16, 13 i 12. Udaljenost između susjednih manganovih atoma može biti 0,224–0,291 nm, što znači da veze između kovinskih atoma imaju različite jakosti, odnosno da se atomi mangana nalaze u različitim oksidacijskim stanjima. Takva struktura daje mehaničke odlike manganu kao što su jaka krtost i vrlo velika otpornost na trošenje i glodanje. Vrijednosti atomskog i ionskih polumjera mangana za najvažnija oksidacijska stanja iznose: 0,126 nm (Mn^0), 0,080 nm (Mn^{2+}), 0,066 nm (Mn^{3+}), 0,060 nm (Mn^{4+}) i 0,046 nm (Mn^{7+}). Gustoća mangana na sobnoj temperaturi iznosi $7,44 \text{ g cm}^{-3}$ (α), $7,29 \text{ g cm}^{-3}$ (β) i $7,21 \text{ g cm}^{-3}$ (γ). Tvrdoća mu je na Mohsovoj skali 5,0. Mangan se tali na $1244 \pm 3^\circ\text{C}$, a ključa na otprilike 2000°C . Entalpija taljenja jest $14,63 \text{ kJ mol}^{-1}$, a entalpija isparivanja 229 kJ mol^{-1} . Specifični toplinski kapacitet mangana je na 25°C $0,4770 \text{ JK}^{-1}\text{g}^{-1}$ (α), $0,482 \text{ JK}^{-1}\text{g}^{-1}$ (β) i $0,502 \text{ JK}^{-1}\text{g}^{-1}$ (γ). Linearni koeficijent toplinskog rastezanja na 20°C jest $22,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (α), $24,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (β) i $14,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (γ). Električna je otpornost pojedinih kristalnih oblika sljedeća: $150 \cdot 260 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}^{-1}$ (α), $90 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}^{-1}$ (β) i $40 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}^{-1}$ (γ). Standardni elektrodni potencijal E^\ominus ($\text{Mn}^{2+}|\text{Mn}$) iznosi $-1,1 \text{ V}$. Ionizacijski potencijali mangana imaju sljedeće vrijednosti: prvi 7,432 eV, drugi 15,636 eV, treći 33,690 eV, peti 76,006 eV i sedmi ionizacijski potencijal 119,240 eV.