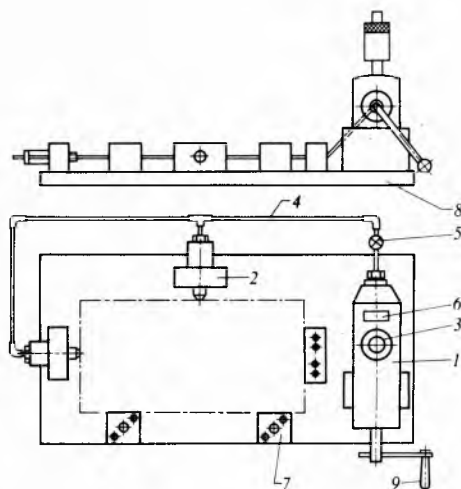




Sl. 49. Naprava s uređajem za hidrauličko stezanje. 1 pumpa, 2 radni cilindar, 3 cilindar za stvaranje i održavanje tlaka, 4 cjevovod za ulje, 5 tlačni ventil, 6 manometar, 7 graničnici, 8 temeljna ploča, 9 ručica

Nedjeljivi i pneumatski uređaj (radni cilindar) ugrađen je u napravu (sl. 48).

Naprave s hidrauličkim stezanjem (sl. 49) također se sve više upotrebljavaju. Potrebni tlak tekućine (najčešće ulja) dobiva se pomoću dvostepene vijčane pumpe.

LIT.: A. Abendroth, Die Vorrichtung in Maschinenbau. VEB Carl Marhold Verlag, Halle 1958. — I. Hercigonja, Tehnička priprema proizvodnje. Privredni pregled, Beograd 1963. — M. A. Ancerov, Приспособления для металлообрабатывающих станков. Машиностроение, Москва 1964. — H. E. Scheibe, A. Waschinger, Hilfsbuch für Vorrichtungen-Konstrukteure und Werkzeugmacher. Verlag Richard Carl Schmidt und Co., Braunschweig-Berlin 1968. — B. Rebec, Naprave. Sveučilišna naklada Liber, Zagreb 1978. — S. Margić, Radne naprave. Sveučilišna naklada Liber, Zagreb 1980. — H. Mauri, Vorrichtungen II. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1981.

B. Rebec

NATRIJ (Natrium, Na), kemijski element s atomskim brojem 11 i relativnom atomskom masom 22,98977, drugi po redu u IA skupini periodskog sustava elemenata. Jedinu stabilni i prirodni izotop natrija jest ^{23}Na . Važniji nestabilni izotopi natrija svrstani su u sljedećem nizu prema rastućoj masi atoma, a vrijeme poluraspada u zagradi izraženo je u sekundama (s), satima (h) i godinama (god.): ^{20}Na (0,39 s), ^{21}Na (23 s), ^{22}Na (2,602 god.), ^{24}Na (15,0 h), ^{25}Na (60 s) i ^{26}Na (1,04 s). Od tih umjetnih izotopa veću primjenu ima izotop ^{24}Na , koji se upotrebljava kao radioaktivni obilježivač u industriji i medicini.

Elektronska konfiguracija natrija ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) pokazuje da natrij ima u temeljnom stanju popunjenu prvu i drugu elektronsku ljusku, a u trećoj ljusci ima nespareni elektron u orbitali s poput ostalih članova IA skupine periodskog sustava elemenata ili skupine alkalijskih metala. Zbog toga natrij, kao i ostale alkalijske kovine, pokazuje izrazitu sklonost da otpusti jedan elektron, pri čemu poprima elektronsku konfiguraciju plemenitog plina neona. To znači da je elektronegativnost natrija relativno niska, a valencija i oksidacijski broj natrija u kemijskim su spojevima uvijek +1.

U svjetskoj kemijskoj literaturi postoji zbog povijesnog naslijeđa dvojni naziv za natrij, koji se u njemačkoj literaturi naziva *natrium*, a u engleskoj i francuskoj literaturi *sodium*. Ta dva naziva potječu iz daleke prošlosti. Već prorok Jeremija u Starom zavjetu spominje tvar *neter* kao sredstvo za pranje, a to su zapravo bili spojevi natrija. Tu su tvar stari Egipćani nazivali *soda*, grčki filozof Aristotel i liječnik Dioskorid *nitron*, rimski pisac Plinije Stariji *nitrum*. Arapski alchemičari promijenili su latinski naziv *nitrum* u *natron*, dok je naziv *soda* upotrebljavao arapski alchemičar Geber (pravo ime Džabir ibn Hajjan) i taj se naziv nalazi zapisan u spisima iz VIII st. (kod Gebera) te iz XIV i XV st. Pronalazač elementarnog natrija Sir H. Davy odlučio se za naziv *sodium*, dok je švedski kemičar J. J. Berzelius preuzeo naziv *natrium*.

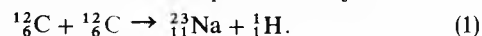
Engleski prirodoslovac sir H. Davy otkrio je natrij potkraj 1807. godine podvrgavši natrij-hidroksid elektrolizi. O svome otkriću podnio je izvještaj Znanstvenom kraljevskom društvu u Londonu 19. XI 1807. godine. Sljedeće godine izolirali su francuski prirodoslovci J. Thenard i L. J. Gay-Lussac elementarni natrij prilikom redukcije natrij-hidroksida željezom na visokoj temperaturi.

U to vrijeme nije se moglo pomišljati na tehničko dobivanje natrija elektrolizom zbog pomanjkanja prikladnih izvora istosmjernje struje. Tako su svi prvi tehnički postupci za dobivanje natrija bili po svojoj prirodi termokemijske redukcije koje su se izvodile na temperaturama višim od 1000 °C. Prve tehničke sirovine za dobivanje natrija bile su natrij-karbonat, natrij-hidroksid ili natrij-klorid, a redukcija se provodila ugljikom u obliku koksa ili drvenog ugljena. Kao redukcijska sredstva služili su još i kalcij-karbid i kalcij-hidrid, ili kovine u finom razdjeljenju poput željeza, magnezija i kalcija.

Prvo tehničko postrojenje za proizvodnju natrija postavio je 1854. godine u Parizu H. Sainte-Claire Deville, u kojemu se natrij-karbonat reducirao u željeznim retortama smjesom ugljena i vapna na temperaturi višoj od 1000 °C. Nastali elementarni natrij prelazio je na toj temperaturi u paru koja se odvodila i kondenzirala u čvrsti natrij u posebnim posudama. Godišnja proizvodnja natrija iznosila je tada ~5500 kg. Taj postupak bio je vodeći u svijetu sve do 1886. godine kada su tvrtke za proizvodnju aluminija počele uvoditi nove industrijske postupke za proizvodnju natrija. Naime, sredinom i potkraj XIX st. snažno se razvijala aluminijaska industrija u kojoj se aluminij proizvodio redukcijom aluminij(III)-klorida natrijem. Tako tvrtka Aluminium Corp. Ltd. u Oldburyju (Engleska) uvodi 1886. godine novi termički Castnerov postupak redukcije, a godinu dana kasnije tvrtka Alliance Aluminium Comp. postavlja u Wallsandu (Engleska) redukcijski postupak prema Nettou. Zanimanje aluminijске industrije za natrij prestalo je potkraj XIX st. kada se uveo i usavršio elektrokemijski postupak proizvodnje aluminija. Važna prekretnica u razvitku tehničkih postupaka za proizvodnju natrija bila je 1891. godina kada je Amerikanac H. Y. Castner patentirao natrijevu ćeliju, što je omogućilo da se tehnički primijeni Davyjeva metoda elektrolize natrij-hidroksida. Ta je metoda dominirala tehničkom proizvodnjom natrija gotovo četrdeset godina, sve dok nije zamijenio postupak s Downsovom ćelijom. Taj se postupak prvi put primijenio u industriji 1921. godine, a velika mu je prednost u tome što se elektrolizi podvrgava jeftiniji spoj natrija, natrij-klorid. Današnji postupci za tehničku proizvodnju natrija osnivaju se na ponešto izmijenjenoj Downsovoj ćeliji, a kao sirovina služi samo natrij-klorid.

Zbog svoje velike kemijske reaktivnosti natrij ne postoji u prirodi u elementarnom stanju, već samo u spojevima u obliku jednovalentnog kationa. Prema količini u Zemljinoj kori (2,83%) natrij se ubraja u vrlo rasprostranjene elemente i nalazi se na šestom mjestu, iza kisika, silicija, aluminija, željeza i kalcija. Rasprostranjenost natrija je tolika da ga ima, barem u tragovima, gotovo u svakom uzorku tvari. Natrija je najviše u različitim alumosilikatima, zatim u mineralima natrija i u moru. Morska voda sadrži oko 1,055% otopljenog natrija u obliku natrij-kationa (Na^+), pa je u moru natrij na četvrtom mjestu, iza kisika, vodika i klora. Najvažniji minerali natrija jesu soda (natrij-karbonat), boraks (natrij-tetraborat), čilska salitra (natrij-nitrat), halit (kamena sol, natrij-klorid) i minerali koji sadrže natrij-sulfat. Velike naslage kamene soli nalaze se u Sjevernoj Americi, Engleskoj i Njemačkoj. Čilske salitre ima u Južnoj Americi, a boratni minerali natrija nalaze se u Sjevernoj Americi i u Tibetu. U Jugoslaviji se nalaze naslage kamene soli u okolici Tuzle.

Naslage natrij-klorida u Zemljinoj kori potječu od isparivanja i kristalizacije u prapovijesnim morima koja su nekada pokrivala većinu Zemljine kore. Rasprostranjenost natrija, s obzirom na manju rasprostranjenost ostalih alkalijskih kovina, dobro se uklapa u noviju teoriju nuklearnih sinteza. Prema toj teoriji rasprostranjenost elemenata eksponencijalno opada s porastom atomske mase, što je neposredna posljedica nukleosintetskog procesa koji počinje od vodika. Izuzetak čine berilij, bor i litij. Natrij je dakle nastao međusobnom reakcijom atoma ugljika na temperaturi od $7 \cdot 10^8 \text{ K}$ prema reakciji



Natrij je najpoznatija alkalijska kovina i njeno tehničko značenje mnogo nadmašuje ostale alkalijske kovine. Iako je proizvodnja i upotreba natrijevih spojeva mnogo važnija od elementarnog natrija, ipak je i kovinski natrij važan industrijski proizvod. Najveća količina kovinskog natrija troši se u proizvodnji tetraetilolova i tetrametilolova, koji se dodaju kao anti-detonatori benzinu za pogon motora. Velike količine natrija upotrebljavaju se za redukciju titanovih spojeva u proizvodnji titana i kao važan dodatak slitini aluminija i silicija.

Među spojevima natrija na prvom je mjestu po značenju natrij-hidroksid, koji je ujedno i tehnički najvažniji od svih spojeva alkalijskih kovina. Taj spoj služi kao sirovina u kemijskoj industriji za proizvodnju mnogih drugih kemikalija, zatim u preradi celuloze, u industriji papira itd. Najrasprostranjeniji

i najjeftiniji od svih spojeva alkalijskih kovina jest natrij-klorid, koji služi u proizvodnji kovinskog natrija i drugih natrijevih spojeva kao što su natrij-hidroksid, natrij-sulfat i natrij-karbonat. U industriji se natrij-klorid najviše troši za proizvodnju klor, dok je njegova upotreba u kućanstvu samo mali dio ukupne industrijske potrošnje natrijevih spojeva. Velik je potrošač natrij-klorida prehrambena industrija, u kojoj služi u pripravi i preradbi riblje i mesne hrane. Treći je po važnosti natrij-karbonat. Oko jedna trećina proizvedene količine tog spoja troši se u industriji stakla, druga se trećina troši za proizvodnju sapuna i detergenata, a ostatak služi u industriji papira i tekstila.

ELEMENTARNI NATRIJ

Svojstva. U elementarnom stanju, ako se nalazi u vakuumu ili u atmosferi inertnog plina, natrij je srebrnastobijela, mekana krutina koja se daje lako oblikovati i rezati nožem. Natrij kristalizira u kubičnom sustavu s volumno centriranom rešetkom duljine brida 428 pm. Atomski polumjer natrija u takvoj rešetki iznosi 190 pm. Na temperaturi višoj od vrelišta dio natrijevih para nalazi se u obliku molekula Na_2 , u kojima kovalentni polumjer iznosi 540 pm. Ionski polumjer natrija jest 98 pm.

Natrij se tali na 97,82 °C, a ključa na 881,4 °C. Gustoća natrija na temperaturi 20 °C iznosi 0,968 g/cm³, specifični toplinski kapacitet (specifična toplina) 1,23 J/(K g), entalpija taljenja (latentna toplina taljenja) 2,6 kJ/mol, entalpija isparivanja (latentna toplina isparivanja) 90 kJ/mol (na vrelištu), a dinamička viskoznost 0,68 mPas. Tipična kovinska svojstva natrija očituju se u velikoj toplinskoj provodnosti (1,32 J/(cm s K); 20 °C) i električnoj provodnosti. Električna je otpornost (specifični električni otpor) natrija svega 4,69 $\mu\Omega\text{cm}$ (20 °C), a manju električnu otpornost imaju samo srebro, bakar, zlato, aluminij i magnezij. Niska elektronegativnost natrija, koja prema Paulingu iznosi 0,9, također pokazuje tipičnu kovinsku prirodu natrija.

Sklonost natrija odbacivaju samo jednog elektrona vidi se iz vrijednosti za 1. do 5. ionizacijski potencijal: 5,38 eV, 47,29 eV, 71,65 eV, 98,88 eV i 138,6 eV. Relativno mala vrijednost prvog ionizacijskog potencijala ogleda se u dosta negativnom standardnom elektrodnom potencijalu natrija $E^\ominus(\text{Na}^+|\text{Na}) = -2,71\text{ V}$. Podaci za prvi ionizacijski potencijal i za redukcijski potencijal pokazuju da će kemija natrija imati bitne značajke kemije jednovalentnog kationa. U skladu s tim kovinski natrij ima izrazita redukcijska svojstva i lako reagira s brojnim anorganskim i organskim tvarima, tvoreći različite spojeve i slitine, pa nalazi široku primjenu u kemijskim sintezama u industriji.

U čvrstom stanju natrij se spaja s kisikom iz zraka stvarajući smjesu natrij-peroksida (Na_2O_2) i natrij oksida (Na_2O). Reakcija je vrlo brza i početna se srebrnastobijela boja trenutačno mijenja preko crvene u sivu. Siva boja potječe od površinskog oksidnog sloja koji se postepeno na zraku raspada u natrij-karbonat. U tekućem stanju natrij reagira s atmosferskim kisikom, pri čemu se može pojaviti bijeložuti plamen temperature do 1000 °C, a u unutrašnjosti taline je temperatura 600–700 °C. Izgaranjem 1 kilograma natrija oslobađa se 10470 kJ topline. Velika sklonost natrija za spajanje s kisikom iskorišćuje se u industriji za dobivanje nekih kovina iz njihovih spojeva koji sadrže kisik, pri čemu elementarni natrij reducira kovinske okside, često uz pojavu plamena. Natrij burno reagira s vodom



a i s ledom, i to na vrlo niskoj temperaturi (–80 °C). Vodik oslobođen u toj reakciji može na zraku stvoriti plin praskavac i prouzročiti snažnu eksploziju. Zbog toga se u tehnološkim postupcima s kovinskim natrijem mora posvetiti osobita pažnja uklanjanju vode i vodene pare. Za razliku od litija natrij se ne spaja s dušikom na sobnoj temperaturi, pa dušik i argon služe u tehnici za stvaranje inertne atmosfere u posudama i vodovima postrojenja u kojima se nalazi natrij. S fluorom reagira natrij na sobnoj temperaturi uz pojavu plamena. U tekućem kloru natrij je postojan, a natrij-klorid nastaje samo ako se rastaljeni

natrij izloži struji klor. S bromom i jodom natrij na sobnoj temperaturi ne reagira.

Najvažnija reakcija natrija u organskoj kemiji jest ona s alkoholima u kojoj uz oslobađanje vodika nastaju natrij-alkoksidi:



Ti spojevi služe kao kondenzacijska i alkilirajuća sredstva, pa se pomoću njih uvode alkoksi-skupine u druge molekule, a polazeći od njih mogu se pripremiti organski i anorganski esteri.

Kovinski natrij odlikuje se dobrom topljivošću u anorganskim otapalima kao što su tekući amonijak i sumpor(IV)-oksid. U jednom kilogramu amonijaka na temperaturi –50 °C otapa se 10,89 mol natrija. Razrijeđene otopine natrija u amonijaku plave su boje, a otopine su većih koncentracija crvene. U otopini se postepeno stvara natrij-amid uz razvijanje vodika. Topljivost natrija u sumpor(IV)-oksidu nešto je niža, a pogotovo je niska u tekućem ugljik(IV)-oksidu. Natrij se dobro otapa u živi i u rastaljenim kovinama kao što su olovo, kositar i cink. U mineralnim uljima i ugljikovodicima natrij se ne otapa, već stvara koloidne disperzije. Takve disperzije pripremaju se zagrijavanjem ugljikovodika i natrija na temperaturi 110–115 °C uz snažno miješanje. U takvu obliku dodaje se elementarni natrij u reakcijske smjese prilikom mnogih organskih sinteza.

Fiziološko djelovanje. Natrij-ion važan je kation u međustaničnim tekućinama, a glavni mu je zadatak da u organizmu održava osmotske ravnoteže. Natrij-ion ulazi u organizam s hranom, najčešće u obliku natrij-klorida, i potpuno se apsorbira u probavnom traktu. Suvišne količine natrij-iona izlučuju se mokraćom, jer su bubrezi temeljni regulator sadržaja natrij-iona u organizmu. Pomanjkanje natrij-iona u krvnoj plazmi (hiponatrijemija) može biti posljedica prekomjernog izlučivanja mokraće u bolesnika koji pate od šećerne bolesti, zatim od metaboličkih i hormonalnih poremećaja i oštećenja bubrega. Povećanje koncentracije natrij-iona u krvnoj plazmi iznad normalne koncentracije od ~3,3 g/dm³ (hipernatrijemija) pojavljuje se prilikom hormonalnih poremećaja, jakih dehidracija, nekih oštećenja mozga, ili prilikom unošenja u tijelo pretjeranih količina natrijevih soli. Hiponatrijemija uzrokuje dehidraciju, acidozu i atrofiju tkiva, a hipernatrijemija dovodi do stvaranja edema i hipertenzije. Budući da je natrij-kation najčešće vezan uz klorid-anion, bit će još riječi o fiziološkoj ulozi natrija u poglavlju o upotrebi natrij-klorida.

Rukovanje natrijem, transport i čuvanje. Rukovanju natrijem mora se posvetiti osobita pažnja zbog njegove zapaljivosti i burne reakcije s vodom i s mnogim drugim organskim i anorganskim spojevima poput alkohola i halogenida. Natrij izjeda ljudsku kožu jer u elementarnom stanju u dodiru s vlagom stvara lužinu uz oslobađanje topline. Osobito je opasan za sluznicu i oči, a u tekućem stanju stvara na koži opekline i duboke rane. Zbog toga je prilikom rada s natrijem potrebno nositi zaštitne naočale i suhe rukavice, a laboratorijska odjeća mora biti od teško zapaljivog materijala. Ako natrij dođe u dodir s kožom, a nije još stvorio opekline, mora se temeljito isprati alkoholom. Nakon završetka reakcije alkohol se ispere vodom i zatim vrlo razrijeđenom kiselinom. Ako nastanu opekline, tada se nakon pružanja prve pomoći mora zatražiti liječnička intervencija. Prilikom rada u laboratoriju natrij se obično reže nožem. Nakon upotrebe treba nož temeljito istrljati laboratorijskom krpom naprašenom suhom sodom. Požar nastao zapaljenjem kovinskog natrija suzbija se suhom kuhinjskom soli, sodom, suhim pijeskom, cementom, grafitnom prašinom ili željeznom pilovinom. Namjena je tih sredstava da snize temperaturu natrija na temperaturu nižu od one potrebne za zapaljenje. Djelotvorno je također da se zapaljeni natrij poklopi prikladnom posudom kako bi se spriječio pristup zraka. Vatrogasni aparat s ugljik-dioksidom i tetraklorugljikom ne smije se upotrebljavati zbog reakcije tih tvari s natrijem na povišenoj temperaturi (>350 °C). Jednako se tako zbog burne reakcije voda ne smije nikada upotrebljavati za gašenje zapaljenog natrija.

Ostaci kovinskog natrija ne smiju se odlagati na bilo koje mjesto ili jednostavno baciti. Manje količine natrija u obliku

komadića i strugotina trebaju se obilno posuti suhom sodom u prahu i držati hermetički zatvorene u prikladnoj posudi. Kada se nakupi veća količina komadića natrija, tada se on najsigurnije uklanja reakcijom s alkoholima, tj. prevođenjem u alkokside.

U radu s natrijem treba uzeti u obzir da su smjese elementarnog natrija i halogenih elemenata veoma osjetljive na udarac i da tom prilikom mogu eksplodirati. Jednako tako eksplozivna svojstva pokazuju i smjese natrija s organskim spojevima koji sadrže halogene elemente, npr. kloroform, bromoform i tetra-klorugljik.

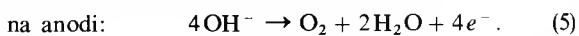
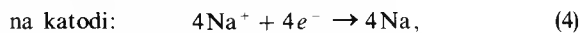
Elementarni natrij transportira se na različite načine. Veća količina natrija prevozi se posebnim željezničkim vagoniskim i kamionskim cisternama u koje stane do 45 t natrija. Cisterna se puni natrijem u rastaljenom stanju temperature 120 °C, koji se ohlađivanjem u cisterni skruti. Hladi se strujanjem hladnog ulja kroz cijevi koje su ugrađene u stijenske cisterne, a prije punjenja zrak se u cisterni zamijeni dušikom ili argonom. Cisterne se prazne tako da se natrij ponovno rastali pomoću vrućeg ulja koje se pumpa kroz cijevi u stijenkama cisterne, a zatim se pomoću vakuuma usiše i prebacuje u atmosferi dušika ili argona u posebne posude. Postoje i velike posude različita oblika za transport natrija koje mogu primiti do 10 t, te manje posude kapaciteta 100 kg natrija. Najmanje količine natrija prodaju se u limenkama od bijelog lima ili aluminija. U većini zemalja postoje posebni propisi i oznake kojima se označuju cestovna vozila i cisterne što prevoze natrij.

Uskladištenju natrija mora se posvetiti osobita pažnja zbog opasnosti od razvijanja plina praskavca. Posude za natrij moraju biti suhe, bez kisika ili drugih tvari s kojima bi mogao natrij reagirati. U kemijskim laboratorijima male količine natrija čuvaju se u posudama s tekućim ugljikovodicima (najčešće u petroleju), kako bi se zaštitile od utjecaja vlage i kisika iz zraka.

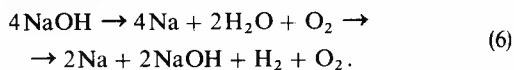
Proizvodni postupci. Natrij se industrijski proizvodi već skoro 130 godina i kroz to se vrijeme izmijenilo nekoliko načina proizvodnje. Iako se danas natrij proizvodi samo u Downsovoj ćeliji, nijedan od ranijih postupaka za tehničku proizvodnju natrija nije zaboravljen. Stari postupci i različite varijante Downsove metode još se uvijek istražuju i neprestano se objavljuju novi patenti za tehničku proizvodnju natrija.

U povijesnom razvitku tehničke proizvodnje natrija mogu se nazreti četiri razdoblja. U prvom razdoblju, od 1854. do 1890. godine, natrij se proizvodio samo termokemijskom redukcijom. Siemensovo otkriće dinamo-stroja 1867. godine pružilo je industriji postojan izvor istosmjerne struje s po volji promjenljivim naponom. To otkriće omogućilo je u kemijskoj industriji primjenu elektrolize kao metode za dobivanje mnogih elemenata, među njima i natrija.

Zbog velika negativnog elektrodnog potencijala natrija ne može se elektroliza njegovih spojeva provesti u vodenim otopinama, već samo u talinama. Tako je 1891. godine Davyjeva metoda elektrolize taline natrij-hidroksida ušla u industriju kao *Castnerov postupak* proizvodnje natrija. Time je započelo drugo razdoblje tehničke proizvodnje natrija, koje će potrajati sve do 1921. godine, iako je elektroliza natrij-hidroksida potpuno iščezla iz industrije tek oko 1950. godine. Elektrode reakcije u Castnerovu postupku jesu:



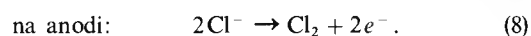
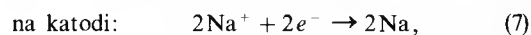
Natrij izlučen na katodi djelomično se gubi, jer voda oslobođena na anodi difundira kroz elektrolit i dolazi u doticaj s elementarnim natrijem razvijajući vodik i prevodeći pri tom natrij ponovno u natrij-hidroksid. Stoga se sveukupni proces odvija prema sljedećim kemijskim jednažbama:



Velika prednost tog postupka bila je u relativno niskoj radnoj temperaturi ćelije za elektrolizu (310–330 °C), zahvaljujući nis-

kom talištu natrij-hidroksida (318 °C). Loše strane postupka bile su već spomenuti gubitak natrija, slabo iskorištenje električne struje i kratak vijek trajanja elektrodnih ćelija. Međutim, glavni nedostatak Castnerova postupka bio je gospodarsvene prirode, jer je natrij-hidroksid nadmašivao po cijeni ostale spojeve natrija koji su dolazili u obzir kao sirovine.

Najprikladnija sirovina za proizvodnju natrija elektrolizom jest natrij-klorid, koji se u te svrhe počeo upotrebljavati 1921. godine u Downsovoj ćeliji za elektrolizu. Ta godina obilježava početak trećeg razdoblja u proizvodnji natrija, iako je prvi pogon s natrij-kloridom u Castnerovoj ćeliji proradio još 1911. godine u Rheinfeldenu u Njemačkoj, s mjesečnim kapacitetom 20 t natrija. Kako je uskoro zatim počeo prvi svjetski rat, pogon se nije razvio, pa je tek 1921. godine američka tvrtka Rössler Hasslacher Chemical Co. u Niagara Fallsu patentirala Downsovu ćeliju za elektrolizu natrij-klorida i time započela tehničku primjenu natrij-klorida kao sirovine za proizvodnju natrija. U Downsovoj ćeliji zbivaju se sljedeće elektrodne reakcije:

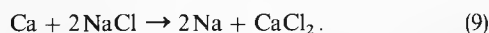


Nepovoljna je strana tog postupka u tome što se mora provoditi na relativno visokoj temperaturi zbog visokog tališta natrij-klorida (801 °C). Zbog toga je potrebno mnogo energije da bi se elektrolit održavao u rastaljenom stanju. Osim toga, na toj je temperaturi oslobođeni klor kemijski vrlo agresivan prema svim dijelovima ćelije s kojima dolazi u dodir, a tlak natrijevih para iznosi gotovo pola bara, pa se velike količine proizvedenog natrija gube isparivanjem. Natrij se gubi i zbog otapanja u rastaljenom elektrolitu.

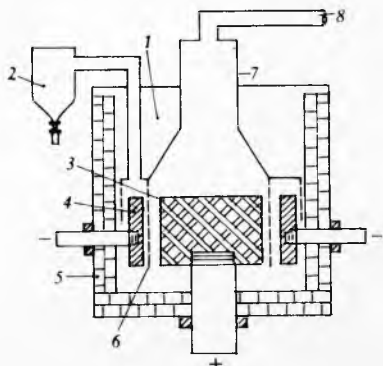
Zbog svih tih nedostataka bilo je potrebno sniziti radnu temperaturu za vrijeme elektrolize. To je postignuto dodavanjem kalcij-klorida u ćeliju za elektrolizu. Eutektička smjesa natrij-klorida i kalcij-klorida sadrži 33,2% NaCl i 66,8% CaCl₂, a tali se na temperaturi 505 °C. Elektroliza u Downsovoj ćeliji provodila se sa smjesom od 60% CaCl₂ i 40% NaCl na temperaturi 560–580 °C, a gustoća taline iznosila je 1,89...–1,94 g/cm³. Iako se dodatkom kalcij-klorida proizvodnja natrija mnogo poboljšala zbog sniženja tališta elektrolita, u isto su vrijeme nastale i nove tehničke teškoće. U proizvedenom natriju može biti 3,5–4% kovinskog kalcija. On se lako odstranjuje filtracijom, jer se prilikom hlađenja prvi izlučuje, tako da konačni proizvod sadrži samo 0,05% kovinskog kalcija. Međutim, velike neprilike mogu nastati ako izlučivanje kalcija započne već u vodovima postrojenja kroz koje prolazi rastaljen sirovi natrij. Zbog toga se nastojalo poboljšati sastav elektrolita, što je dovelo do uvođenja ternarne smjese za elektrolizu.

Elektroliza ternarne smjese u *modificiranoj Downsovoj ćeliji* ušla je u industrijsku praksu pedesetih godina našeg stoljeća i time je započelo četvrto razdoblje tehničke proizvodnje natrija. Eutektička ternarna smjesa sastava 31% barij-klorida, 49% kalcij-klorida i 20% natrij-klorida tali se na temperaturi 455 °C. Elektroliza se ipak provodi na temperaturi 600 °C da bi se spriječilo opasno izlučivanje kalcija. Smanjenjem udjela kalcij-klorida u elektrolitnoj smjesi opao je i postotak kovinskog kalcija u natriju na manje od 1%.

Downsova ćelija za elektrolizu taline natrij-klorida (sl. 1) građena je u obliku kotla od vatrostalnih opeka. U kotao s donje strane ulazi anoda od grafitu, a katoda je željezni valjak koji prstenasto okružuje anodu. Anoda je odozgo pokrivena zvonom od željeznog lima kroz koje se plinoviti klor odvodi pomoću slabog vakuma na čišćenje i u spremnike. Obod zvona savijen je u žlijeb koji je smješten iznad katode. Na katodi nastaju natrij i kalcij, a kalcij se otapa u rastaljenom natriju. Kako je gustoća taline ~2 g/cm³, a tekućeg rastaljenog natrija ~0,9 g/cm³, stvoreni natrij isplivava na površinu taline iznad katode u obodni žlijeb zvona, uzdiže se zbog manje gustoće uzduž okomite željezne cijevi i prelijeva se u spremnik za natrij. Zbog hlađenja u toj cijevi kovinski kalcij kristalizira i pada zbog veće gustoće natrag u talinu s kojom reagira prema sljedećoj kemijskoj jednažbi:

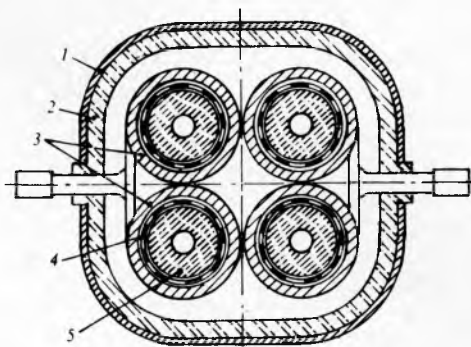


Miješanje produkata elektrolize sprečava se dijafragmom od prstenaste žičane mreže koja u obliku valjka visi s oboda zvona i dijeli prstenastu zonu elektrolize na katodni i anodni prostor.



Sl. 1. Downsova ćelija za elektrolizu taline natrij-klorida. 1 talina natrij-klorida, 2 spremnik za natrij, 3 grafitna anoda, 4 željezna katoda, 5 oplata od opeka, 6 žičana dijafragma, 7 zvono za skupljanje klora, 8 odvod klora

Tijekom vremena Downsova ćelija doživjela je mnoge preinake radi povećanja kapaciteta ćelije. Najpoznatiji usavršeni oblik Downsove ćelije jest tzv. *F-ćelija*. To je četverostruka standardna Downsova ćelija u kojoj se u talioničkom kotlu nalaze četiri simetrično raspoređena prostora za elektrolizu (sl. 2). U sredini svakog prostora za elektrolizu nalazi se grafitna anoda smještena u okomitu čeličnu cijev koja ujedno služi kao katoda. Između elektroda nalazi se dijafragma, a sva četiri elektrodna prostora imaju zajednički odvod natrija i poseban zajednički odvod klora. U takvoj se ćeliji dnevno može proizvesti ~600 kg natrija. Glavne pogonske značajke modificirane Downsove ćelije, F-ćelije i napuštene Castnerove ćelije prikazane su u tabl. 1.



Sl. 2. Vodoravni presjek F-ćelije. 1 čelični plašt, 2 keramička oplata, 3 katoda, 4 dijafragma, 5 anoda

Današnje velike ćelije troše ~8400 kg elektrolita i dnevno proizvode 710...780 kg kovinskog natrija. Sirovi natrij sadrži ~0,3% kalcij-oksida, 0,3% natrij-oksida, 0,9% kovinskog kalcija i male količine taline. Te se nečistoće najjednostavnije odjeljuju filtracijom, jer se prve izlučuju kada se natrij ohladi na 110 °C. Filtri za natrij sastoje se od željeznih mreža s otprilike 100 otvora/cm². Tako se dobiva natrij koji sadrži svega 0,04...0,06% kovinskog kalcija. Ipak i tako mali sadržaj kalcija može činiti teškoće, i to osobito u reakcijama natrija s alkoholima, koje zbog prisutnog kalcija teku sporije. Veća čistoća natrija postiže se naknadnom obradom kovinskog natrija natrij-oksidom i natrij-peroksidom (Na₂O₂) na temperaturi 300...400 °C. Pri tom kovinski kalcij prelazi u kalcij-oksid, a taj se odjeljuje filtracijom na temperaturi 110 °C. Tako se do-

biva tzv. dvostruko pročišćeni natrij u kojemu ima manje od 0,001% kalcija.

Prema redoslijedu pojedinih tehnoloških operacija, od ulaska sirovine u proces do izlaska elementarnog natrija, *kontinuirana proizvodnja natrija* može se razvrstati u tri faze: dobivanje čistog natrij-klorida, elektroliza natrij-klorida i čišćenje produkata elektrolize. Kao sirovina služi sirovi natrij-klorid koji se otopi u vodi ili se kao sirovina uzima slana voda. U oba se slučaja vodena otopina natrij-klorida obradi natrij-hidroksidom i željezo(III)-kloridom, a zatim barij-kloridom da bi se uklonile nečistoće, u prvom redu sulfati. Čista se slana otopina uparuje, a dobiveni se suhi i čisti natrij-klorid podvrgava elektrolizi. Detaljniji opis čišćenja i uparivanja slanih otopina nalazi se u poglavlju o dobivanju natrij-klorida iz slanih otopina.

Kontinuirani postupak za proizvodnju kovinskog natrija osobito je osjetljiv što se tiče gospodarenja energijom, odnosno toplotom. Zbog nečistoća u talini elektrolita također mogu nastati velike neprilike. Nečistoće dolaze u elektrodni prostor sa sirovinama i tu se nagomilavaju jer se ne mogu odstraniti dok je ćelija u pogonu, a to ujedno znači kroz čitav vijek trajanja ćelije. Zbog toga polazni natrij-klorid mora biti vrlo čist. Osobito je važno da ne sadrži okside, teške kovine, magnezij i vlagu. U natrij-kloridu ne smije biti više od 0,03% vode, jer bi se zbog oslobađanja topline reakcijom vode s nastalim natrijem ćelija mogla pregrijati i iskoristjenje opasti. Važna je također i veličina zrna natrij-klorida. Ako se natrij-klorid sastoji od velikih čestica, tada često sadrži uklopljenu matičnicu, pa se ponaša kao da je nedovoljno osušen. Ako su čestice presitne, pojavljuju se teškoće zbog zaostajanja tih čestica na površini taline. Time se gubi koncentracijska homogenost, pa se čini kao da se talina mjestimice skrutila. Za ispravan rad čitava pogona važno je jednakomjerno dodavanje sirovine i sigurna opskrba istosmjernom strujom stalnog napona.

Tablica 1
OSNOVNE ZNAČAJKE NAJVAŽNIJIH ĆELIJA ZA ELEKTROLIZU NATRIJEVIH SOLI

	Castnerova ćelija	Modificirana Downsova ćelija	F-ćelija
Elektrolit	NaOH	ternarna smjesa NaCl + CaCl ₂ + BaCl ₂	binarna smjesa NaCl + CaCl ₂
Napon u talioničkom kotlu (V)	3,6...4,3	6,5...7	6...7
Radna temperatura (°C)	310...320	600	560...580
Vijek trajanja ćelije (dan)	70...80	1100...1200	600...800
Strujno opterećenje (kA)	5	40...42	36...38
Iskorištenje struje (%)	42...44,5	85...90	78...82
Potrošak električne energije (kWh/kg Na)	18	9,8...10	10...12

Osim standardnom elektrolizom natrijskih soli, postoji mogućnost da se elementarni natrij pripravi posredovanjem natrijevih slitina. Slitine natrija s olovom ili živom mogu nastati elektrolitički ako se kao katoda upotrijebi rastaljeno olovo ili živa. Iako se na usavršavanju te metode mnogo radi, ona do danas još nije tehnički važna. Jedan od novijih патената te metode jest postupak u kojem se elektrolizom vodene otopine dobiva natrijev amalgam na živinog katodi. Nastali amalgam odijeli se od slane otopine i uvodi u drugu ćeliju za elektrolizu, u kojoj služi kao anoda, a elektrolit je talina koja se sastoji od natrij-hidroksida, natrij-jodida i natrij-cijanida. Temperatura taline iznosi 220...240 °C i natrij se izlučuje na katodi od željeza.

Upotreba natrija. S obzirom na svoju čistoću kovinski se natrij isporučuje na tržište kao obični (normalni) natrij ili kao dvostruko čišćeni natrij (natrij za reaktore). Obje se vrste uglavnom razlikuju prema sadržaju kalcija, koji u normalnom natriju iznosi 0,04...0,06%, a u dvostruko čišćenom natriju

<0,001% kalcija. Natrij se može izraditi u obliku štapića, žice ili listića, a u posebne svrhe pripremaju se disperzije kovinskog natrija u nekoj organskoj tekućini kao što je toluen, ksilol, parafinsko ulje i sl. Takve disperzije sadrže oko 50% natrija s veličinom čestica 1–30 μm .

Najveće količine natrija upotrebljavaju se u proizvodnji tetraetilolova i tetrametilolova, koji se kao antidetonatori dodaju gorivima za sprečavanje preranih eksplozija u motorima s unutrašnjim izgaranjem. Smatra se da se još i danas više od 80% svjetske proizvodnje kovinskog natrija troši u proizvodnji tih spojeva iako se u posljednjih desetak godina teži smanjenju količine olova u benzinu da se smanji onečišćivanje čovjekova okoliša.

Oko 10% svjetske proizvodnje natrija troši se za dobivanje kovinskog titana redukcijom titan(IV)-klorida kovinskim natrijem. Važnost je te reakcije u sve većoj primjeni titana u zrakoplovnoj industriji i proizvodnji svemirskih letjelica, zatim u izvedbi različitih instrumenata i sl. Sjedinjene Američke Države, najveći svjetski proizvođač natrija, potrošile su 1976. godine na dobivanje titana oko 17% proizvedenog natrija. Osim za dobivanje titana, natrij se u metalurgiji upotrebljava i u proizvodnji ostalih kovina koje se teško dobivaju redukcijom iz svojih spojeva. Takve su kovine uran, tantal, cirkonij, torij i berilij.

Nekim se kovinama i slitinama obradom pomoću natrija znatno poboljšavaju tehnička svojstva. Tako npr. bronca dobiva veću otpornost na torziju, a slitine aluminija s bakrom i aluminija sa silicijem postižu povoljniju strukturu.

Kovinski natrij služi i za proizvodnju nekih svojih spojeva, među kojima su natrij-peroksid (Na_2O_2), natrij-hidrid (NaH), natrij-azid (NaN_3) i natrij-borohidrid (NaBH_4). Zbog svoje velike kemijske reaktivnosti natrij ima u organskoj kemijskoj industriji raznovrsnu primjenu i služi kao snažno redukcijsko sredstvo ili kao katalizator u brojnim organskim sintezama kao što je sinteza indiga, polizoprena, različitih vitamina, silikona, barbiturata, mirisa itd. Natrij reducira karboksilnu skupinu u alkoholnu, a nitrile u primarne i sekundarne alkohole. Natrij je katalizator u polimerizaciji butadiena, izoprena i stirena. Sintetski kaučuk buna dobio je svoj naziv prema prvim slovima butadiena i natrija. Primjer za katalitičko djelovanje natrija u reakcijama izomerizacije jest izomerizacija alena u metilaceten. Organske reakcije kondenzacije u kojima sudjeluje natrij ubrajaju se u klasične organske procese. To su, npr., Williamsonova sinteza etera iz natrij-alkoksida i alkilhalogenida, Wurtzova sinteza alkana iz alkilhalogenida i natrija, Fittigova sinteza homologa benzena iz smjese alkilhalogenida i alkilbenzena itd. U manjim količinama natrij služi kao sredstvo za sušenje nekih organskih tekućina kao što su ulje za transformatore, eter, benzen itd.

Natrij se upotrebljava kao sredstvo za prijenos topline, jer za to posjeduje prikladna fizikalno-kemijska svojstva. Ta su svojstva: 1) mala gustoća rastaljenog natrija, u usporedbi s drugim kovinama i smjesama za hlađenje, omogućuje njegovu lakše strujanje i pumpanje, pa prema tome i manje troškove; 2) relativno mali tlak para i na višim temperaturama (na temperaturi 500 °C tlak para iznosi 4,775 mbar); 3) veći toplinski kapacitet od većine kovina u tekućem stanju, dok su u čvrstom stanju bolji vodiči topline od natrija samo srebro, bakar i zlato. Toplinska je vodljivost natrija pet do deset puta veća od vodljivosti olova i žive, a pedeset puta veća od većine organskih sredstava za hlađenje; 4) mala viskoznost natrijske taline. Najvažnija upotreba natrija kao sredstva za hlađenje jest u oplođnim nuklearnim reaktorima, u podmornicama i brodovima na nuklearni pogon.

Osim dobre toplinske vodljivosti, natrij ima i dobru električnu vodljivost, pa se upotrebljava kao električni vodič u posebnim električnim vodovima.

NATRIJEVE SLITINE

Natrij tvori s brojnim kovinama slitine koje su uglavnom krhke, lako se lome i kemijski su mnogo manje reaktivne od čistog kovinskog natrija. S obzirom na sposobnost miješanja s natrijem kovine se mogu razvrstati u četiri skupine. U prvoj su skupini kovine koje se potpuno miješaju s natrijem. To su

kalij, rubidij, cezij, antimon, telur, bizmut, kadmij, talij, olovo, kositar, živa, srebro i zlato. U drugoj se skupini nalaze kovine koje se samo djelomično miješaju s natrijem, a to su litij, barij i kalcij, te od nekovina sumpor, selen i arsen. Treću skupinu čine kovine koje se vrlo slabo miješaju s natrijem: aluminij, magnezij, krom, galij, germanij, indij, paladij, platina i cink. S natrijem se nikako ne miješaju bakar, željezo, nikal, bor i ugljik.

Tehničko značenje imaju samo slitine natrija s kalijem, živom i olovom.

Slitina natrija s kalijem (76,7% kalija) sredstvo je za hlađenje u oplođnim nuklearnim reaktorima. O svojstvima i proizvodnji te slitine v. *Kalij*, TE 6. str. 646.

Tekući *natrijev amalgam* (slitina sa živom) s približno 0,1% natrija stvara se za vrijeme elektrolize vodene otopine natrij-klorida prilikom proizvodnje natrij-hidroksida u amalgamskim ćelijama (v. *Elektroliza alkalijskih klorida*, TE 4, str. 410). Ako se udio natrija poveća na 1,25%, amalgam postaje gusta tekućina, a pri još većem udjelu natrija prelazi u sivobijelu krutinu koja se na zraku prevlači slojem natrij-oksida i natrij-karbonata. Osim u elektrolizi alkalijskih klorida, slitina žive i natrija služi kao redukcijsko sredstvo u nizu anorganskih i organskih reakcija kao što su proizvodnja natrij-sulfida, redukcija nitrobenzena u azobenzen, nitrozodimetilamina u dimetilhidrazin i acetona u pinakol. Natrijev amalgam stvara s alkoholima alkoksidi, a zagrijavanjem u suhom kisiku izgara uz eksploziju.

Slitina natrija s olovom priprema se elektrokemijski na rastaljenoj olovnoj katodi ili izravnim taljenjem obiju kovina. Ta se slitina zbog svoje tvrdoće i postojanosti na zraku upotrebljava kao materijal za ležišta osovine i kao sredstvo za brušenje. Slitina olova s 10% natrija služi kao redukcijsko sredstvo u sintezi tetraalkilolova, a slitina sa 30% natrija upotrebljava se prilikom dobivanja vrlo čistog vodika i kao sredstvo za sušenje.

Električna svojstva *slitine natrija sa zlatom* ovise o utjecaju svjetla, pa je ta slitina u posljednje vrijeme postala važna u izradbi fotoćelija.

Osim tipičnih slitina natrij može tvoriti s ostalim kovinama tvari točno određene građe, dakle s definiranim prostornim rasporedom atoma i stoga s definiranim formulom. To su *intermetalni spojevi natrija*, primjerice Au_2Na , AuNa_2 , BiNa , BiNa_3 , NaPb , NaPb_3 , NaSn , NaZn_{13} itd., u kojima se gubi smisao uobičajene valencije kovinskih atoma. Svojstva intermetalnih spojeva natrija razlikuju se od svojstava kovinskog natrija. To osobito vrijedi za mehanička svojstva jer se intermetalni spojevi natrija odlikuju krhkošću. Za sada su intermetalni spojevi natrija bez veće tehničke primjene.

NATRIJ-KLORID

Natrij-klorid NaCl , kemijski spoj s relativnom molekulskom masom 58,44, bezbojna je i kristalna krutina ionskog karaktera. Poznat je pod različitim nazivima kao kamena sol, kuhinjska sol, stolna sol ili, jednostavno, samo sol. Mineralni oblik natrij-klorida zove se halit. Natrij-klorid ubraja se među najstarije spojeve koje je poznao ljudski rod. Sol je vrlo rano postala i trgovačka roba, a često i predmet sukoba, pa i rata. Mnoga mjesta i gradovi razvili su se oko solnih nalazišta, te su dobivali imena po ležištima soli ili po slanim izvorima. Grad Hallstadt u Austriji sadrži riječ *hall*, koja na keltskom jeziku znači sol. Ime grada Tuzle postalo je od turske riječi *tuz*, što znači sol. U doba Turaka u Tuzli se dnevno proizvodilo više od 2800 kg soli.

Svojstva natrij-klorida. Natrij-klorid tali se na temperaturi 801 °C, a ključa na 1461 °C. Relativno visoko vrelište i talište natrij-klorida pripisuje se ionskoj vezi između natrija i klorida. Gustoća natrij-klorida na temperaturi 25 °C iznosi 2,1615 g/cm³, tvrdoća po Mohsu 2, indeks loma $n_D^{20} = 1,5443$, a električna otpornost (specifični električni otpor) na 20 °C iznosi $4,6 \cdot 10^{16} \Omega\text{cm}$.

Natrij-klorid kristalizira u kubičnom (teseralnom) kristalnom sustavu s duljinom brida jedinične ćelije 0,56273 nm. U prostornoj rešetki natrij i klor nalaze se u ionskom stanju kao

natrij-kation (Na^+) i klor-anion (Cl^-) i imaju stabilnu elektronsku konfiguraciju plemenitog plina heona, odnosno argona. Zbog toga ti ioni nemaju praznih orbitala dovoljno niske energije u koje bi mogli prelaziti elektroni, pa su stoga bezbojni i propuštaju svjetlo u širokom valnom području. Ipak natrij-klorid ponekad pokazuje boju koja nastaje kao posljedica tzv. elektronskih šupljina, odnosno elektronskih središta u kristalnoj rešetki. Elektronska središta imaju različite energijske razine između kojih se mogu zbivati elektronski prijelazi, pa je tada kristal većinom plav, a ponekad i žut, crven ili ljubičast. Obojenje kristala može biti i posljedica malog suviška kationa u kristalu. Zagrijavanjem kristala na temperaturu $\sim 250^\circ\text{C}$ boja se gubi.

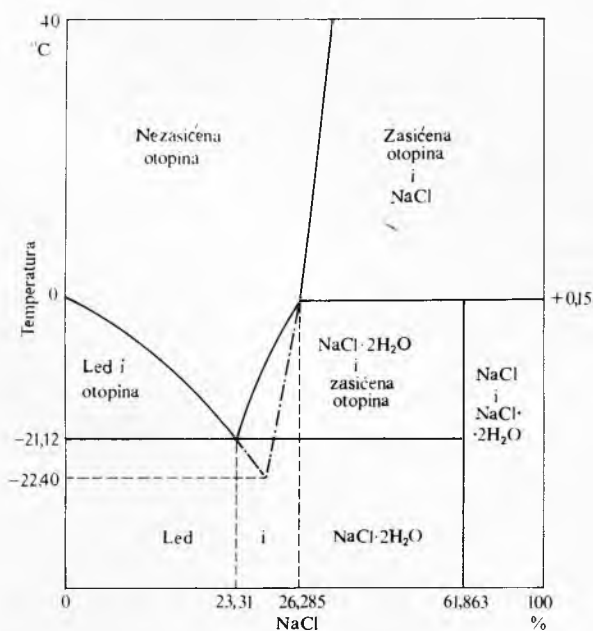
Čisti natrij-klorid nije higroskopan, ali upija vlagu ako sadrži onečišćenja kao što su magnezij-klorid ili magnezij-sulfat. Vrlo je važno svojstvo natrij-klorida njegova dobra topljivost u vodi (tabl. 2). U binarnom sustavu natrij-klorid/voda (sl. 3) postoji samo jedan hidrat. To je dihidrat, $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, koji kristalizira u monoklinskom sustavu u obliku tankih listića. Na temperaturi višoj od $+0,15^\circ\text{C}$ raspada se čvrsti dihidrat na natrij-klorid i zasićenu slanu otopinu, a na nižoj temperaturi kristalizira dihidrat tako sporo da se pri brzom hlađenju otopine stiže do metastabilne eutektičke točke, koja je za $1,28^\circ\text{C}$ niža od prave stabilne kriohidratne točke ($-21,12^\circ\text{C}$).

Natrij-klorid dobro je topljiv i u nekim drugim anorganskim i organskim otapalima. Tako se, npr., dobro otapa u tekućem amonijaku, a od organskih otapala valja spomenuti metanol i etanol.

Vodena otopina natrij-klorida djeluje korozivno, osobito ako sadrži otopljenog kisika iz zraka. Čista vodena otopina natrij-klorida pokazuje jače korozivno djelovanje od otopine koja sadrži i soli kalcija ili magnezija (npr. morska voda).

Tablica 2
TOPLJIVOST NATRIJ-KLORIDA U VODI I GUSTOĆA
ZASIĆENE VODENE OTOPINE

Temperatura $^\circ\text{C}$	Topljivost NaCl u 100 g H_2O g	Topljivost NaCl u 1 dm ³ otopine g	Gustoća zasićene vo- dene otopine NaCl g/cm ³
0	35,76	318,5	1,2093
20	35,92	317,1	1,1999
40	36,46	318,2	1,1914
60	37,16	320,5	1,1830
80	37,99	323,3	1,1745
100	39,12	327,9	1,1666



Sl. 3. Sustav natrij-klorid/voda (radi preglednosti nije prikazano u točnom mjerilu)

Porijeklo i nalazišta kamene soli. Natrij-klorid jedan je od najrasprostranjenijih spojeva u Zemljinoj kori. Nalazi se po čitavu svijetu, u gotovo svim zemljama, ima ga u sedimentnim stijenama i slojevima svih geoloških razdoblja. Raspadanje stijena u Zemljinoj kori bilo je tijekom vremena popraćeno otapanjem topljivih anorganskih tvari. Vodene riječne mase odnosile su velike količine otopljenog natrij-klorida u mora i jezera. U područjima jakog isparivanja jezerske i morske vode nastajale su zasićene otopine, a nakon toga slijedila je kristalizacija i stvaranje naslaga natrij-klorida. Među otopljenim anorganskim tvarima u moru maseni udjel natrij-klorida čini 78%. Prema tome, u moru se nalaze otopljene goleme količine natrij-klorida, koje se procjenjuju na oko 10^{20} kg. Još veća masa natrij-klorida sadržana je u čvrstim naslagama kamene soli u Zemljinoj kori. Samo u Evropi u ležištima kamene soli ima oko 10^{18} kg natrij-klorida.

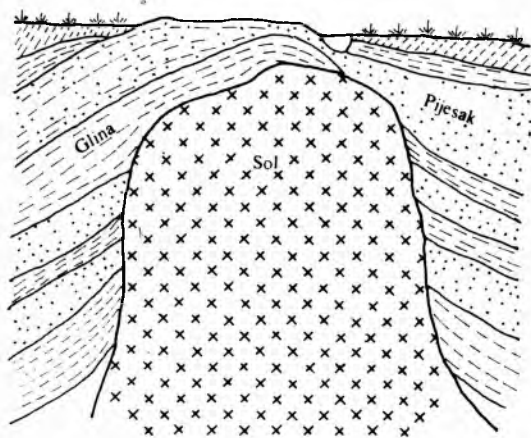
Porijeklo naslaga kamene soli objasnio je još 1877. godine Ohsenius svojom teorijom prevlaka na primjeru zaljeva Kara-Bogaz-Gol u Kaspijskom jezeru. Prema toj teoriji uz obale mora i jezera mogu se stvarati plitki, rubni bazeni ili lagune koji su u određeno vrijeme, npr. za vrijeme oseke, potpuno odijeljeni prevlakom od otvorenog mora ili jezera. U povoljnim klimatskim uvjetima isparivanje vode je toliko da pritjecanje vode u lagunu za vrijeme plime ne može nadoknaditi isparenu masu vode. Tako u laguni nastaje zasićena otopina iz koje se najprije talože topljive soli kao karbonati i sulfati, a zatim lakše topljivi kloridi.

Naslage kamene soli u Evropi morskog su porijekla. Na temelju nađenih fosila dokazana je veza s tadašnjim Sjevernim morem, pa su današnja ležišta kamene soli u Evropi nekada bila dna laguna u koje se povremeno ulijevala i isparivala voda iz Sjevernog mora. Površina tih ležišta obuhvaća područje od gotovo 500 000 km², a prostire se od Engleske do srednje Poljske i od Danske do Thüringena (Tiringije) i Hessena u Njemačkoj. Debljina tih slanih ležišta iznosi 800–1000 m, a za svaki 1,5 m debljine sloja bilo je potrebno da se ispari stupac mora visok oko 100 m.

Danas se smatra da su lagune bile posredno povezane s otvorenim morem preko plitkog (šelfnog) mora u kojemu se otopina zasićivala i izlučivale se znatne količine kalcij-sulfata. U lagunama se taložila sol tijekom četiriju ciklusa, a svaki je ciklus imao isti sedimentacijski niz: podloga, sol, glina, kalcij-karbonat i magnezij-karbonat, kalcij-sulfat i magnezij-sulfat te natrij-klorid i kalij-klorid. Nakon toga slijedi prijelazni sloj od natrij-klorida, kalcij-sulfata i gline prema idućem ciklusu. Solni profili ne odgovaraju sastavu u normalnoj morskoj vodi i posvuda nisu izlučene sve vrste soli. Plitko je more zbog blizine kopna bilo izloženo lokalnim klimatskim utjecajima, pa stoga različiti tipovi slojeva unutar svakog ciklusa pokazuju kolebanja koja su slična klimatskim promjenama godišnjih doba određenog područja.

U nalazištima kamene soli za gospodarstvo je važna debljina sloja kamene soli, koja može iznositi od nekoliko metara do nekoliko stotina metara. Velika nalazišta kamene soli nalaze se u Sjevernoj i Južnoj Americi i u Evropi, dok se u Japanu, Indiji i Egiptu gotovo sva sol dobiva iz morske vode. Najpoznatije nalazište kamene soli u Jugoslaviji, koje se još i danas iskorišćuje, jest rudnik soli Tušanj kod Tuzle. Međutim, mnogo veće količine soli dobivaju se u okolici Tuzle uparivanjem slanih voda.

Za iskorištavanje ležišta kamene soli važna je struktura slojeva kamene soli. Ta struktura može biti vrlo različita jer su slojevi bili izloženi raznovrsnim tektonskim poremećajima. Razlikuju se četiri vrste ležišta kamene soli: 1) velika ležišta koja se sastoje od jednog monolitnog sloja debljine nekoliko stotina metara; 2) slojevita ležišta koja čini nekoliko slojeva soli. Debljina tih slojeva iznosi od nekoliko metara do nekoliko desetaka metara, a slojevi su odijeljeni jalovinom; 3) poremećena slojevita ležišta koja su nastala djelovanjem tektonskih pojava, a djelomično i nakon potresa, stezanja i rastezanja stijena. Slojevi soli i jalovine položeni su koso ili okomito; 4) solne dome, koje su najzanimljiviji i najneobičniji tip naslaga kamene soli. Natrij-klorid i druge anorganske soli razlikuju se



Sl. 4. Presjek ležišta kamene soli u obliku solne dome

od ostalih sedimenata, među ostalim, i po tome što su manje gustoće i što se mogu relativno lako deformirati. Zbog toga natrij-klorid često ne zadržava primarni oblik sloja u naslagama, nego ga ubrzo pod teretom krovinskih naslaga mijenja. Ako natrij-klorid nije uklješten sa svih strana čvrstim masama, tada se od njega stvara stupasto tijelo koje nastoji migrirati prema površini i probiti krovinu na najslabijem mjestu. Uspostavlja se izostatska ravnoteža, a natrij-klorid formira okomit stupac ili kolonu u obliku kupole. Visina stupca može biti 3000 m, a promjer oko 2000 m (sl. 4). Solna doma zapravo je dijapir ili dijapirska bora, pa se mjesta na kojima se pojavljuju solne dome zovu područja dijapirizma. Vrh kupole solne dome nalazi se obično stotinjak metara ispod površine zemlje, a krovinske naslage poprimaju umjesto horizontalnog različite druge položaje.

Dobivanje natrij-klorida

S obzirom na vrstu sirovina danas se natrij-klorid dobiva na tri načina: 1) rudarskim iskorištavanjem ležišta kamene soli, 2) proizvodnjom iz prirodnih i umjetno dobivenih solnih otopina, 3) uparivanjem morske vode pomoću Sunčeva zračenja.

Rudarski način iskorištavanja ležišta kamene soli ne razlikuje se u principu od ostalih postupaka rudarskog dobivanja neke rude.

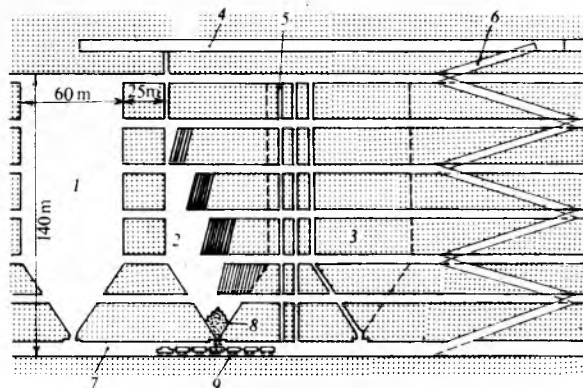
Kako se topljivost natrij-klorida bitno ne mijenja s promjenom temperature (tabl. 2), to se natrij-klorid ne može dobiti hlađenjem zagrijanih koncentriranih otopina, već se takve otopine uparuju. Isparivanjem vode one se koncentriraju do zasićenja, tj. do maksimalne moguće koncentracije otopljenog natrij-klorida. Daljim isparivanjem vode iz zasićene otopine kristalizira natrij-klorid. Zasićena vodena otopina natrij-klorida na temperaturi 20 °C sadrži 317,1 g NaCl u 1 dm³ otopine. Umjetno dobivene slane vode i prirodne otopine natrij-klorida iz podzemnih ležišta visoke su koncentracije, koja je jednaka ili gotovo jednaka koncentraciji zasićene otopine. To znači da će isparivanje vode iz tih otopina biti neposredno popraćeno kristalizacijom natrij-klorida. Za koncentriranje razrijeđenih otopina kakva je i morska voda, s koncentracijom NaCl od svega ~30 g/dm³, potrebno je utrošiti mnogo energije za isparivanje vode, postizanje zasićene otopine i konačno za kristalizaciju natrij-klorida. To znači da se isplati proizvoditi sol iz mora samo ako se može iskoristiti jeftin ili besplatan izvor energije kakav je, primjerice, Sunčevo zračenje.

Proizvodnja natrij-klorida iz mora vrlo je stara. Iliri su dobivali sol iz Jadranskog mora na našoj obali već u III st. Nakon dolaska Hrvata na Jadransko more bilo je otvoreno više od trideset solana na Jadranskoj obali. Danas na jugoslavenskoj obali radi pet solana: u Piranu, Pagu, Ninu, Stonu i Ulcinju. Proizvodnja soli iz mora je rijetka industrija koja ne onečišćuje okoliš, a svojom izgradnjom uklanja močvarna područja uz morsku obalu. Loša je strana morskog solarstva da čak više od poljoprivredne proizvodnje ovisi o hirovima

prirode koji ponekad mogu prouzročiti gubitak čitave godišnje proizvodnje. Naše solane nemaju osobito povoljne prirodne uvjete, a meteorološki podaci pokazuju da su se posljednjih dvadesetak godina klimatski uvjeti na Jadranu pogoršali. To je jedan od razloga zbog kojih se u Jugoslaviji iz solana dobiva samo oko 10% ukupno proizvedenog natrij-klorida. Najviše soli proizvodi se u nas iz slanih voda u okolici Tuzle.

Rudarsko iskorištavanje ležišta kamene soli. U suhim i kompaktnim ležištima kamena sol može se otkopavati primjenom uobičajenih rudarskih metoda. U takvim uvjetima otkopava se u velikim prostorijama širine i visine ~20 m, a duljine 150...200 m. Otkopava se metodom širokog čela, tako da se jednim otpucavanjem može oboriti ~2500 kg soli. Tehnika otkopavanja ovisi o karakteristikama ležišta i obično se posebno projektira za svako ležište. Redovito se izbuše dva okomita rudarska okna koja se međusobno povežu, pa se tako osigura strujanje svježeg zraka i otprema iskopane rude. Osobite teškoće može činiti krovina, tj. gornji slojevi iznad ležišta soli ako je veoma vodopropusna i slabe čvrstoće. Tada se začepljivanje i manja propusnost stijena postiže utrcavanjem cementa ili plastičnih masa, ili se odvođenjem topline postigne smrzanje u području stijena oko sloja kamene soli. Ponekad se samo okno učini nepropusnim za vodu pomoću čeličnih ili željeznih prstena s olovnim brtvilima, koji se zavrtanjem učvrste jedan ispod drugoga, a unutrašnja strana okna može se obložiti betonom, plastikom, bitumenom i sl.

Danas se većinom grade rudnici soli s kopom u obliku lijevka (sl. 5), iako se tehnika otkopavanja razlikuje od ležišta do ležišta. Ljevkaste prostorije za kopanje soli mogu biti visoke i do 200 m, a široke do 80 m. Veza između dva glavna hodnika, tj. između gornjeg i donjeg vodoravnog prokopa, omogućena je spiralnim hodnikom kojemu je nagib 12...17°. Spiralnim hodnikom kreću se vozila bez tračnica na gumenim kotačima, npr. strojevi za bušenje, strojevi za utovar materijala, vozila za prijevoz rude itd. Smatra se da u rudnicima soli vladaju bolji radni uvjeti nego u drugim rudnicima. Temperatura u većini rudnika soli iznosi tijekom čitave godine oko 17 °C, relativna vlažnost zraka je oko 55%, a ne postoji ni opasnost za zdravlje rudara, već je dapače zapažena posebna otpornost rudara prema prehladama i bolestima dišnih organa.



Sl. 5. Presjek rudnika kamene soli s ljevkastim otkopom. 1 iskorišteni, prazni ljevkasti otkop, 2 otkop u iskorištavanju, 3 planirani sljedeći otkop, 4 gornji vodoravni prokop, 5 okomiti provrt za ventilaciju, 6 serpentinasti spojni hodnik, 7 donji vodoravni prokop, 8 iskopani rastresiti materijal, 9 vagoni za odvoz materijala

Osim otpucavanjem sol se dobiva i bušenjem. Strojem za bušenje na elektrohidraulični ili naftni pogon buše se gotovo okomite rupe promjera ~4 cm i dubine 25...30 m. U te se rupe odlaže eksploziv u rastresitom stanju, koji se zapali električki inicijalnim paljenjem. U rudniku s ljevkastim otkopom može se proizvesti više od 100 t soli po čovjeku i smjeni.

Tehnika s otkopom u obliku lijevka primjenjuje se za okomita ležišta kamene soli. U ležištima s vodoravnim slojevima debljine 6...20 m najprije se izgradi glavni hodnik 8...14 m širok i 4...6 m visok. Sol se obara iz ovog hodnika pod kutom u širini 12...15 m. Između tih mjesta za obaranje i

kopanje soli nalaze se stupovi širine 8–15 m koji sprečavaju urušavanje.

U većini rudnika sol je dovoljno čista i ne treba je posebno pročišćivati. Takva se sol melje do željene veličine zrna, sije, otprašuje, pakuje i otprema na tržište. Jestivoj soli dodaju se male količine kalij-jodida. Međutim, iskopana sol može sadržavati i nepoželjne primjese koje treba ukloniti. To mogu biti kalcij-sulfat, vapnenac, dolomit, polihalit, glina itd. Veoma nečista kamena sol čisti se prvo tako da se otapa u vodi, pa se odvaja od netopljivih primjesa i nečistoća. To se provodi u bazenima ili u protustrujnim reaktorima, a tako se po potrebi otapa i nečista morska sol. Za otapanje velikih količina soli služe bazeni u koje se transportirana sol istresa izravno iz željezničkih vagona. U bazen dug 100 m, širok 20 m i dubok 3,5 m stane oko 10000 t soli. Voda se ulijeva u masu soli iz koje se zasićena otopina slijeva u taložnike na rubu bazena. Gradnja je bazena složena jer se beton mora zaštititi od štenog djelovanja slane otopine. Teškoće čini i odstranjivanje taloga s dna bazena zbog velike površine. Sol koja se sastoji od sitnih kristala (veličine ~1 cm) otapa se najbolje u protustrujnom reaktoru valjkasta ili ljevčkasta oblika. Voda se uvodi na dnu reaktora, slana otopina izlazi na vrhu, a sol se otapa u sredini reaktora u fluidiziranom sloju u kojemu čvrste čestice lebde zbog prisilnog strujanja tekućine.

Iz odijeljenja slane otopine sol se zatim izlučuje isparivanjem vode. Glina i druge meke nečistoće mogu se odvojiti i prosi-javanjem, jer one prilikom ranijeg drobljenja soli zaostaju u obliku većih čestica. Za odjeljivanje preostalih topljivih primjesa i nečistoća primjenjuju se različite metode. Tako se zagrijavanjem na 900 °C sol rastali, a nerastaljene nečistoće padaju na dno peći. Osim toga, na toj se temperaturi kalcij-sulfat može reducirati u kalcij-sulfid, koji se lakše odvaja. Redukcija se provodi u struji zraka u prisutnosti ugljena i kalcij-oksida. Neke se primjese, npr. kalcij-sulfat, mogu od soli odijeliti na temelju razlika u gustoćama. Primjenjuju se i elektrostatičke metode jer se u električnom polju visokog napona čestice primjesa različito ponašaju i odjeljuju od čestica soli.

Kamena sol iz nekih velikih svjetskih nalazišta, kao u Njemačkoj, Indiji i Americi, sadrži 97–99,7% NaCl, dok je kvaliteta naše soli u tuzlanskom ležištu slabija, pa sol sadrži svega 85–90% NaCl.

Proizvodnja natrij-klorida iz solnih otopina. Solne otopine koje kao sirovine služe u industrijskoj proizvodnji natrij-klorida mogu biti prirodne ili umjetno dobivene. Najveća prirodna vodena otopina soli jest more, a od ostalih prirodnih solnih otopina iskorištavaju se slane vode iz prirodnih podzemnih ležišta ili izvora. Te su otopine nastale prodorom vode do prirodnih ležišta kamene soli i otapanjem natrij-klorida. Prirodne slane vode većinom su nezasićene otopine, ali su zbog niskih troškova iskorištavanja vrlo pogodna sirovina za dobivanje natrij-klorida. Ako same ne izviru, solne se vode dopremaju na površinu ispumpavanjem kroz bušotine.

Dobivanje solnih otopina. Umjetne otopine natrij-klorida dobivaju se otapanjem natrij-klorida pod zemljom u ležištu kamene soli (podzemno otapanje).

Otapanje soli pod zemljom najstarija je metoda dobivanja natrij-klorida iz podzemnih ležišta, a danas je jedan od najraširenijih postupaka u industrijskoj proizvodnji natrij-klorida. Taj se postupak toliko razvio da je postao posebnom granom rudarstva. Podzemnim otapanjem soli dobiva se u SAD više od polovice, a u Poljskoj, SSSR i Njemačkoj Demokratskoj Republici gotovo polovica proizvedenog natrij-klorida. U SAD primjenjuje se tehnika podzemnog otapanja soli već više od osamdeset godina, a i danas se sav natrij-klorid namijenjen elektrolizi dobiva podzemnim otapanjem.

Za podzemno otapanje slatka se voda dovodi pod zemlju u ležišta kamene soli na dva načina: rudarskim načinom grade se podzemne komore u koje se zatim pušta voda, ili se najprije s površine naprave bušotine (bunari) i kroz njih šalje u ležišta slatka voda, koja zatim otapa sol i tako stvara podzemne komore. Te podzemne prostorije mogu biti vrlo velike, i do 100 m dugačke, 20 m široke i 10 m visoke. Važno je očuvati

i spriječiti slijeganje i urušavanje terena iznad ležišta kamene soli i stvorenih komora. Ako je krovina iznad komora čvrsta i kompaktna, mogu se podzemne komore nakon vađenja kamene soli upotrijebiti u različite svrhe. Tako u SAD i SSSR komore služe kao skladišta za naftu, a u nekim zemljama u njih se sprema zemni plin pod visokim tlakom. Najčešće se u podzemne komore odlažu otpaci, a to mogu biti i otpadni talozi u proizvodnji soli. Razmatra se i mogućnost odlaganja radioaktivnih otpadaka iz nuklearnih elektrana u te komore.

Za otapanje soli upotrebljava se voda uobičajenih kvaliteta kojoj se po potrebi dodaju različiti dodaci. Da bi se istaložilo prisutni sulfat-ion, dodaje se vodi kalcij-klorid, za taloženje kalcija dodatak je karbonat-ion, a natrij-sulfat služi kao dodatak za taloženje barija. Organske se tvari prilikom otapanja koaguliraju i ostaju u podzemnoj komori kao talog. Za vrijeme podzemnog otapanja soli voda ostaje relativno dugo u dodiru s tvarima koje prate sol u ležištu, pa će se najvjerojatnije zbivati sve moguće kemijske reakcije za koje postoje pogodni uvjeti. Npr., ugljik-dioksid iz vode djeluje tako da se otapaju karbonati i sulfidi ako se kao pratioci kamene soli nalaze u ležištu. Zbog toga će solna otopina sadržavati hidrogen-karbonatni i hidrogensulfidni anion, pa će na površini iz otopine izlaziti ugljik-dioksid i sumporovodik. Moguće je i taloženje kalcij-karbonata, što može uzrokovati začepljenje cjevovoda.

Podzemno otapanje soli u rudarskim komorama danas se sve rjeđe primjenjuje zbog slabog i sporog otapanja. Nakon brzog punjenja komore vodom otapanje se odvija na površini čvrste soli, pa se uz površinu soli stvara sloj zasićene otopine. Da bi otapanje bilo djelotvorno, potrebno je da se taj sloj što brže zamijeni svježim otapalom iz središnjih dijelova komore. Kako u komori nema prisilnog miješanja, to se ta zamjena odvija samo prirodno, difuzijom, što je s tehničkog gledišta vrlo spor proces. Otapanje je uspješnije uz bočne zidove komore, a osobito na stropu, jer se s njega povremeno otkidaju netopljivi dijelovi. Najlošije je otapanje na dnu komore, na kojemu se nakuplja netopljivi materijal otpao sa stropa i s bočnih stijena, pa praktički sprečava dodir soli s otapalom.

Podzemno otapanje soli bušenjem s površine naglo se razvilo u posljednjih tridesetak godina. I ozbiljan nedostatak te metode, nekontrolirano širenje komore, uglavnom je uspješno uklonjeno u posljednje vrijeme. Bušenje s površine tehnički se izvodi na dva načina. Ako se radi o bušenju vrlo debelih slojeva kamene soli, tada se primjenjuju pojedinačne ili samostalke bušotine. Prilikom iskorištavanja ležišta sa slojevima kamene soli tanjim od 150 m primjenjuju se spojene ili vezane bušotine.

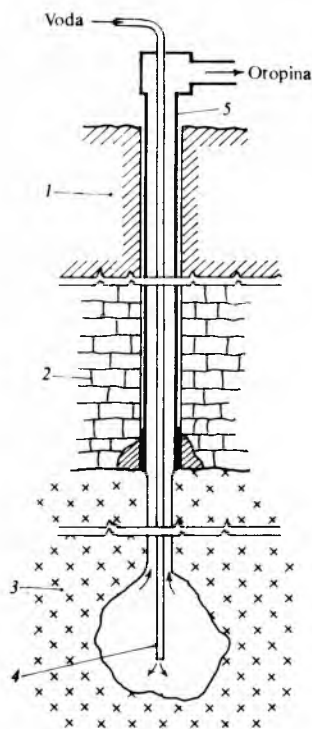
Uspješno iskorištavanje neke bušotine ovisi, između ostalog, i o primjesama i nečistoćama u ležištu kamene soli. Dobrim se smatra ležište koje sadrži više od 96% NaCl. U SAD postoje solne dome s više od 99,8% NaCl, ali je to prava rijetkost. Najmanje smetaju primjese u obliku sitnih uklopaka koji prilikom otapanja soli padaju na dno komore. Netopljive ili slabije topljive primjese koje su neravnomjerno raspoređene u ležištu mogu bitno utjecati na brzinu otapanja soli. Zbog njih se podzemne komore mogu nepravilno širiti u različitim pravcima, pa komore tada ne poprimaju poželjan valjkast oblik.

Veoma je važan način strujanja tekućine u podzemnim šuplinama, jer o tome ovisi brzina kojom se dobiva zasićena otopina natrij-klorida. Voda s površine može se uvoditi u podzemnu komoru na njenu dnu ili na vrhu. Nedostatak je prvog načina što se na dnu stvorena otopina zbog svoje veće gustoće ujedno i zadržava pri dnu i opire prisilnom strujanju prema vrhu komore. Zbog toga je povoljnije da svježja voda ulazi pri vrhu komore i struji s nastalom otopinom prema dnu. Ponekad se radi i tako da se voda uvodi u sredini, a otopina odvodi s dna komore.

Na podzemno otapanje soli utječe i temperatura ležišta, koja ovisi o dubini na kojoj se ležište nalazi i o temperaturi vode koja ulazi u komoru. Temperatura solnih ležišta raste s dubinom (oko 2 °C na svakih 100 m), pa temperatura otapanja može biti 20–80 °C. Na višoj temperaturi otapanje soli je brže,

ali ponekad, zbog visoke temperature solne otopine, mogu nastati i teškoće. Naime, u gornjim dijelovima izlazne cijevi i na površini vruća se otopina hladi, taloži se natrij-klorid, pa se tako cjevovod može začepiti.

Samostalne bušotine dosežu obično sve do nekoliko metara iznad donjeg dijela sloja kamene soli, a to ponekad može biti i do 2000 m ispod površine. Prije početka iskorištavanja bušotine stavlja se u nju cijev promjera 15–20 cm i spušta se u gornje dijelove solnog ležišta. U tu se cijev uloži uža cijev promjera 10–15 cm i obično spusti do dna bušotine. Ako se namjerava stvoriti i iskorištavati komora *uvođenjem vode na dno bušotine*, tada se voda uvodi kroz užu, a otopina odvodi kroz širu cijev (sl. 6). Prva faza iskorištavanja bušotine jest razvijanje komore. Otapanjem soli oko izlaza vode iz uže cijevi stvara se postepeno podzemna komora. Proces je u početku spor, a ubrzava se ispuhavanjem stvorene solne otopine. Dobiivena nezasićena otopina je mutna jer je u početku komora premalena obujma da bi se otopina stigla izbistriti. Ispumpavanje mutne otopine, tj. razvijanje komore do željena oblika i veličine, može trajati nekoliko mjeseci, pa i do godinu dana. Nakon razvijanja slijedi faza iskorištavanja komore, koja obično traje oko godinu dana, ali ponekad i više od deset godina, što, naravno, ovisi o debljini sloja kamene soli. U toj se fazi dobiva bistra i zasićena otopina. Konačno razvijena i iskorištena komora ima obujam od približno milijun kubnih metara i visinu od nekoliko stotina metara, ali ima komora viših i od 1000 metara. Iz takve se komore tijekom 20 godina iskorištavanja dobije više od 14000 t soli. Kapacitet komore promjera 100 m iznosi oko 60 m³ zasićene otopine NaCl na sat.



Sl. 6. Presjek samostalne bušotine za podzemno otapanje soli uvođenjem vode na dno komore. 1 slojevi gline, pijeska i škrljavca, 2 slojevi vapnenca, gipsa i anhidrita, 3 sloj kamene soli, 4 uža cijev, 5 šira cijev

U samostalnim bušotinama *s uvođenjem vode na vrh komore* razvijaju se komore u obliku lijevka, jer je otapanje soli brže u njihovu gornjem dijelu. Ako je krovina slaba, takve se komore mogu urušiti. Zbog toga se otapanje gornjih slojeva kamene soli koji se nalaze neposredno ispod krovine nastoji spriječiti. To se radi tako da se kroz posebnu cijev uvede u komoru zrak, nafta ili lako ulje u trenutku kada se ocijeni da je komora dosegla željenu visinu. Te tvari, lakše od vode, nalaziti će se na vrhu solne otopine i štititi strop komore od daljeg otapanja. Nafta ili zrak mogu se uvesti i bez treće cijevi tako da se voda prije ulaska u komoru pomiješa s naftom, odnosno zasiti zrakom koji se postepeno oslobađa u komori jer je u solnoj otopini slabije topljiv.

Spojene bušotine primjenjuju se za otapanje tanjih slojeva kamene soli. Na uskom prostoru iznad ležišta soli načine se dvije ili više bušotina. Za vrijeme razvijanja svaka bušotina djeluje nezavisno, a kasnije se daljim širenjem pojedinačne komore međusobno spoje. U daljem iskorištavanju voda se ubacuje kroz jednu, a solna se otopina izvlači na površinu kroz drugu komoru. Smjer strujanja tekućine periodički se mijenja kako bi se obje komore ravnomjerno razvijale, pa konačno preostaje jedinstvena komora promjera ~200 m. Kapacitet je takve komore oko četiri puta veći od samostalne bušotine i iznosi ~240 m³ solne otopine na sat. Razvijanje komore može se ubrzati hidrauličkim razaranjem solnog sloja tako da se u početku pod visokim tlakom ubrizgava zasićena otopina natrij-klorida. Ubrizgava se najčešće posebno u svaku komoru. Zbog visokog tlaka nastaju u solnom sloju pukotine duge 30–50 m i široke nekoliko milimetara. Pucanje sloja popraćeno je naglim padom tlaka. Nakon toga u bušotinu se ubacuje voda koja otapanjem natrij-klorida proširuje stvorene pukotine.

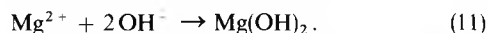
Čišćenje solnih otopina. Prilikom nastajanja solnih otopina otapanjem natrij-klorida prirodno ili umjetno u otopinu prelaze sve topljive primjese. Mnoge od tih primjesa smatraju se nečistoćama i treba ih odstraniti iz nastale otopine prije njezine upotrebe ili dalje preradbe. Zahtjevi za izdvajanje nečistoća obično su stroži ako se otopina izravno podvrgava elektrolizi nego ako služi za kristalizaciju natrij-klorida. Nečistoće u solnoj otopini mogu biti suspendirane tvari, plinovi i otopljene anorganske soli.

Suspendirane čestice sastoje se uglavnom od netopljivih čvrstih tvari, većinom od gline. Uklanjaju se relativno jednostavno, najčešće filtracijom.

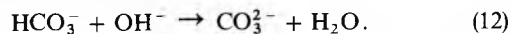
Ako se prilikom podzemnog otapanja soli strop podzemne komore zrakom zaštićuje od otapanja, solna će otopina sadržavati otopljene plinove. Od njih je štetan kisik, što se očituje u pojačanom korozivnom djelovanju slane otopine. Još je štetniji ugljik-dioksid (CO₂) koji u otopinu dolazi prilikom podzemnog otapanja soli s primjesama karbonata i hidrogenkarbonata. Otopljeni ugljik-dioksid uklanja se zajedno s anorganskim solima s kojima je u otopini u kemijskoj ravnoteži.

U solnim se otopinama pojavljuje i sumporovodik (H₂S), a nastaje djelovanjem otopine na primjese kamene soli koje sadrže sulfide i hidrosulfide. Neke slane vode sadrže i do 100 mg sumporovodika u litri otopine. Sumporovodik je otrovan, a zbog korozije štetan je za kovinske materijale. Vijek trajanja postrojenja od željeza, bakra ili nikla u doticaju sa slanom otopinom koja sadrži svega nekoliko miligrama sumporovodika u litri smanjuje se otprilike na polovicu. Sumporovodik se uklanja propuhivanjem otopine zrakom ili vodenom parom, a preostali sulfid-ioni talože se u obliku željezo(II)-sulfida.

Vrlo je važno da se iz solnih otopina uklone ioni nastali otapanjem primiješanih anorganskih soli. Od kationa su to u prvom redu kalcij-ion (Ca²⁺) i magnezij-ion (Mg²⁺), a od aniona sulfat-ion (SO₄²⁻). Svaki se postupak za njihova uklanjanje temelji na stvaranju nekog njihova netopljivog spoja koji se može istaložiti i odijeliti da bi se dobila čista otopina natrij-klorida. Takav netopljivi spoj kalcija jest kalcij-karbonat, CaCO₃, a magnezija magnezij-hidroksid, Mg(OH)₂, pa se njihovo taloženje najlakše postiže dodatkom sode (Na₂CO₃) i natrij-hidroksida (NaOH):



Ako se u otopini nalazi i hidrogenkarbonat-ion (HCO₃⁻), on prelazi istodobno u karbonat-ion:



i zatim se taloži kalcij-ionima prema reakciji (10), pa se tako smanjuje potrošnja sode. Za čišćenje solnih otopina s mnogo kalcija i magnezija umjesto natrij-hidroksida upotrebljava se jeftiniji kalcij-hidroksid u obliku vodene suspenzije.

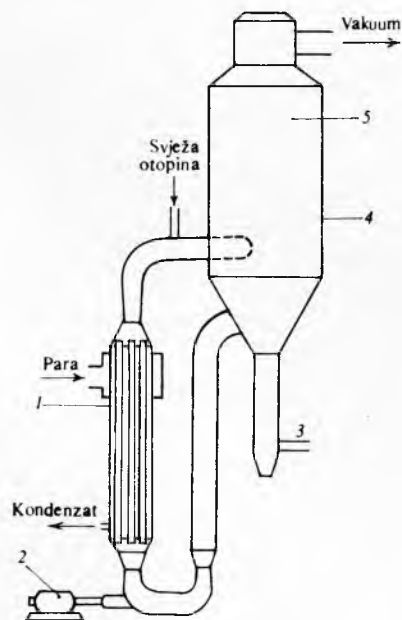
Tako pročišćena otopina, osim iona natrija i klora, najčešće sadrži kao nečistoće i sulfat-ione. Njenim uparivanjem kristalizirat će natrij-klorid sve dok ne započne i kristalizacija

lakše topljivog natrij-sulfata. Da bi se iz preostale otopine također dobio čisti natrij-klorid, potrebno je ukloniti sulfat-ione. To se može postići dodatkom barij-iona (Ba^{2+}) i stvaranjem netopljivog barij-sulfata (BaSO_4). Međutim, zbog otrovnosti barija to se može provesti samo ako će se sol upotrijebiti u industrijske svrhe, a ne kao jestiva sol. U protivnom, radi se tako da se otopina soli s mnogo sulfat-iona miješa sa sodom i sa svježom otopinom soli iz koje još nisu uklonjeni kalcij-ioni. Tada će se, osim već opisanih taložnih procesa, stvarati i netopljivi kalcij-sulfat (CaSO_4).

Osim navedenih iona mogu solne otopine sadržavati i niz drugih iona, uglavnom različitih metalnih kationa. Koncentracija tih iona vrlo je malena, pa se smatraju mikroprimjesama. Većina mikroprimjesa uklanja se istodobno s taloženjem iona kalcija i magnezija, a pojedine se mikroprimjese uklanjaju posebnim postupcima samo iznimno, npr. ako su otrovne (barij, živa), ako smetaju u daljoj tehničkoj primjeni solne otopine itd.

U tehničkom izvođenju reakcije između sastojaka otopine i sredstava za taloženje važno je postići dobro miješanje. Reakcija se ubrzava i dodatkom sredstava za koagulaciju, što su najčešće poliakrilamidi u kombinaciji s hidroksidima željeza.

Kristalizacija soli iz otopina. Pročišćene solne otopine mogu izravno služiti u industriji u različitim tehnološkim procesima, ili se mogu upotrijebiti za proizvodnju natrij-klorida. Čvrsti natrij-klorid kristalizira iz zasićenih solnih otopina dobivenih uparivanjem razrijeđenih otopina, a čitavo se isparivanje (v. *Isparivanje*, TE 6, str. 540) i kristalizacija (v. *Kristalizacija*, TE 7, str. 355) provode u kristalizatoru. Danas je u industrijskoj upotrebi mnogo tipova kristalizatora. U jednome od njih (sl. 7) s prinudnom cirkulacijom i s vanjskom ogrjevnom komorom otopina natrij-klorida nalazi se u stalnom kružnom toku u koji se kontinuirano uvodi svježa otopina. Koncentrirana vruća otopina ulazi u komoru za kristalizaciju u kojoj se na sniženom tlaku voda isparuje, stvara se zasićena otopina i nastupa kristalizacija natrij-klorida. Svježa otopina ulazi u donji dio kristalizatora i struji u susret kristalima koji se talože. Pri tom sitniji kristali putuju zajedno s otopinom, a krupniji padaju na dno kristalizacijske komore, pa se tako kristali klasiraju prema veličini.



Sl. 7. Vakuumski kristalizator s prinudnom cirkulacijom. 1 ogrjevna komora, 2 cirkulacijska pumpa, 3 izlaz kaše s kristalima natrij-klorida, 4 kristalizacijska komora, 5 separacijski prostor

Sa dna kristalizacijske komore vadi se kristalna kaša koja sadrži oko 80% kristala natrij-klorida. Iz te se kaše kristali od matičnice odjeljuju centrifugiranjem i zatim sušenjem, ili se samo ostave da se osuše. Upotrebom centrifuge dobivaju se

čišći kristali, jer se odjeljivanjem kapljica matičnice s površine kristala odstranjuju i primjese otopljene u njima, koje za vrijeme sušenja, a bez ranijeg centrifugiranja, zaostaju na kristalima. Nakon centrifugiranja sol sadrži 1...5% vlage koja je površinska i međukristalna, pa se u sušnicama relativno lako odstranjuje. Sušnice mogu biti rotacijske, komorne, pneumatske i, danas najvažnije, fluidizacijske, a vlažni kristali zagrijevaju se vrućim zrakom ili dimnim plinovima. U fluidizacijskim sušnicama kroz sloj kristala propušta se odozdo struja zraka brzinom dovoljnom da kristali lebde u zračnoj struji. U takvu je fluidiziranom sloju (v. *Fluidizacija*, TE 5, str. 487) sušenje vrlo djelotvorno, te je dovoljno ako temperatura zračne struje iznosi svega 90...150 °C pa se dobivena sol ne mora posebno hladiti. Kapacitet velikih fluidizacijskih sušnica iznosi i do 15 t soli na sat. Osušeni kristali sadrže 0,05...0,15% vlage, a dopuštena je vlažnost 0,20%.

Osušena i ohlađena sol, koja sadrži 99,7...99,8% NaCl, sprema se u skladišta, što su redovito okrugli čelični silosi. Iz silosa sol se otprema na strojno pakiranje u vreće od polietilena ili papira s uloškom od polietilena.

Uparivanje morske vode pomoću Sunčeva zračenja. Morska voda sadrži otopljene mnoge anorganske soli (tabl. 3). Udio pojedine soli ovisi o geografskom položaju mora. Relativna količina svih otopljenih soli iznosi u oceanima 3,3...3,75%, ali su odstupanja od te srednje vrijednosti velika: Crveno more 4,3%, Perzijski zaljev 4%, Jadransko more 3,8%, Crno more 1,7%, Baltičko more 1%.

Tablica 3
MASENI UDJELE VAŽNIJAH ANORGANSKIH SOLI U MORIMA I SLANIM JEZERIMA

Anorganska sol	Ocean %	Sredozemno more %	Mrtvo more %	Veliko slano jezero %
NaCl	2,723	3,007	7,93	15,106
MgCl ₂	0,334	0,385	10,31	0,782
MgSO ₄	0,225	0,248	—	1,416
CaSO ₄	0,126	0,141	0,14	0,102
KCl	0,076	0,086	1,44	0,675
NaBr	0,010	0,009	0,57	0,025
CaCO ₃	0,011	0,012	—	—

U morskoj su vodi najviše zastupljena četiri iona koji čine više od 95% anorganskih soli: natrij-kation (Na^+), magnezij-kation (Mg^{2+}), klorid-anion (Cl^-) i sulfat-anion (SO_4^{2-}). U manjim količinama prisutni su kalij-kation (K^+), kalcij-kation (Ca^{2+}), bromid-anion (Br^-) i karbonat-anion (CO_3^{2-}), a ostali ioni kojih spojevi grade Zemljinu koru nalaze se otopljeni u moru u mnogo manjoj koncentraciji. Tako je u morskoj vodi maseni udjel, npr., aluminijska oko $10^{-6}\%$, željeza $5 \cdot 10^{-6}\%$, bakra $2 \cdot 10^{-6}\%$, srebra $4 \cdot 10^{-9}\%$, zlata $4 \cdot 10^{-10}\%$ itd. Kationi dolaze u more riječnim vodama nakon razaranja i ispiranja sedimentnih stijena kišnicom, a prisutnost aniona objašnjava se vulkanskim djelovanjem. Smatra se da klorovodik (HCl), sumporovodik (H_2S), sumpor-dioksid (SO_2), a djelomično i ugljik-dioksid (CO_2), koji nastaju prilikom vulkanskih erupcija, u reakcijama s karbonatima iz mora ili stijena prelaze u kloride i sulfate.

Procjenjuje se da u morima, jezerima, rijekama i u atmosferi ima $\sim 1,4 \cdot 10^{21}$ kg vode. Više od 99,9% od te vodene mase nalazi se u morima, u kojima je otopljeno $\sim 5 \cdot 10^{19}$ kg anorganskih soli. Svake godine ulijeva se u svjetska mora $\sim 3 \cdot 10^{16}$ kg riječnih voda, koje sa sobom donesu oko $2,7 \cdot 10^{12}$ kg otopljenih anorganskih soli, pa je more praktički neiscrpan izvor soli. Iako je sadržaj soli u moru uglavnom podjednak, u obalnom području postoje velike razlike u salinitetu zbog pritjecanja rijeka. Tako je npr. sadržaj soli u Crnom moru 2,2%, a uz obalu svega 1,3%.

Solane u kojima se proizvodi natrij-klorid uparivanjem morske vode sastoje se od niza bazena, postrojenja i pomoćnih uređaja. Za njihov smještaj odabire se ravno obalno zemljište velike površine i nepropusno za vodu, a klimatski uvjeti treba da se odlikuju malom količinom oborina i suhim vjetrovima.

Tokom proizvodnog procesa sastav otopine ocjenjuje se prema gustoći. U praksi se uvriježilo da se gustoća izražava na aerometarskoj skali u Bauméovim stupnjevima ($^{\circ}\text{Be}$). Za tekućine gušće od vode, kakve su i solne otopine, vrijedi skala na kojoj je gustoća čiste vode 0°Be , a koncentrirane sumporne kiseline 66°Be , sve mjereno pri 15°C .

Morska se voda bez prethodnog čišćenja uvodi izravno u plitke otvorene bazene velike površine. Za proizvodnju 1 kg natrij-klorida potrebno je 60–70 L morske vode. Uparivanje morske vode provodi se postepeno u četiri faze. U prvoj fazi morska voda ostaje u bazenima sve dok se njena početna masa isparivanjem vode ne smanji na polovicu. Pri tom početna gustoća od $3,5$ poraste na 7°Be . Bazeni za prvu fazu uparivanja zauzimaju oko 60% ukupne površine solane. Da bi se štedjela energija, nastoje se bazeni smjestiti tako da morska voda ulazi u njih prirodnim padom. Morske životinje ostaju u bazenima prve faze, ali se ponekad alge odstranjuju jer razmnožavanjem u cjevovodima smanjuju protočni kapacitet. S druge strane, smatra se da prisutnost algi pospješuje isparivanje jer je zbog njih voda tamnije boje, pa se tako povećava apsorpcija sunčane energije. U prvoj se fazi istaloži samo kalcij-karbonat ($\sim 0,1\text{ kg}$ na 1000 L morske vode), a s njim se djelomično uklone i neke mikroprimjese, npr. željezne soli koje se adsorbiraju na površini kristala kalcij-karbonata.

Nakon prve faze isparivanja odstrane se alge i morska fauna, a zatim se nastavlja isparivanje sve dok gustoća ne poraste na 12°Be . Time se obujam morske vode smanji na otprilike jednu četvrtinu obujma na početku isparivanja. Pri kraju druge faze slana otopina postaje zasićena s obzirom na kalcij-sulfat, pa se on počinje taložiti. Taloži se i željezo-oksidi, te organske tvari koje potječu od mikroorganizama uginulih u slanoj otopini visoke koncentracije.

Treća faza isparivanja označena je taloženjem kalcij-sulfata i porastom gustoće na 25°Be . Obujam otopine smanjuje se na svega jednu desetinu početnog obujma. Na kraju treće faze slana otopina postaje zasićena s obzirom na natrij-klorid, pa je time završeno tzv. pripremno isparivanje.

Četvrta faza je taložno isparivanje, jer se u toj fazi taloži željeni produkt, tj. natrij-klorid. Otopina se prvo prebacuje u poseban bazen za kristalizaciju, a postupak se može provesti dvojako. Ako postoje velika kolebanja u klimatskim uvjetima i ako prijeto opasnost od kiše, tada se bazeni za kristalizaciju pune jednokratno te se matičnica ispušta iz bazena čim dosegne gustoću 30°Be . Istaložena sol pokupi se zatim sa dna bazena. Od svakih 1000 L morske vode ostaje svega $\sim 26\text{ L}$ matičnice, a dobije se 22,5 kg natrij-klorida, što je približno 85% od količine prisutne na početku isparivanja. Nedostatak je tog postupka što je čistoća soli manja zbog djelomičnog taloženja magnezijevih soli. Osim toga, zbog čestog skupljanja soli rastu troškovi i oštećuje se dno bazena. Može se raditi i tako da u bazene dotječe otopina gustoće 25°Be , a matičnica se stalno odvodi. Koncentracija otopine u bazenu neće nikada biti tolika da bi se magnezijeve soli jače taložile, pa se dobiva čistiji natrij-klorid. Kristalizacija se prekida kada se na dnu bazena stvori sloj istaloženog natrij-klorida debljine 6–12 cm. U matičnici se nalazi preostali neistaloženi natrij-klorid, natrij-bromidi te spojevi magnezija i kalija. Matičnica se baca ili se prerađuje da bi se dobile kalijeve i magnezijeve soli.

Nakon ispuštanja matičnice istaložena sol skuplja se sa dna bazena i otprema u zatvorena skladišta ili se drži na otvorenom prostoru u velikim hrpama. To je tzv. sirova morska sol koja sadrži oko 96% natrij-klorida, a od primjese najviše je magnezijevih soli. Sirova morska sol može se neposredno prodavati ili se čisti. Magnezijeve soli jednostavno se uklanjaju ispiranjem sirove morske soli zasićenom otopinom natrij-klorida. Otopina za ispiranje nalazi se u kružnom toku, a nagomilavanje magnezijevih soli u njoj sprečava se povremenim taloženjem magnezij-hidroksida natrij-hidroksidom.

Nakon ispiranja kristali soli odvajaju se centrifugiranjem i zatim se suše u sušnicama. Osušena sol se melje, klasira prema veličini zrna i otprema u silose. Tim se postupkom ukloni polovica svih primjese, pa se dobiva sol sa 98%

natrij-klorida. Čistija sol proizvodi se prekrizacijom sirove morske soli u postrojenjima s kružnim tokom. Nečista sol u smjesi s povratnom zasićenom otopinom natrij-klorida otapa se izravno vodenom parom. Neotopljene nečistoće odijele se u sedimentatoru, a nakon filtriranja odlazi bistra otopina natrij-klorida u vakuumski isparivač. Isparivanjem vode ponovno se sol taloži, dobivena se kristalna kaša filtrira, a produkt nakon sušenja sadrži 99,8% natrij-klorida.

Velik je nedostatak solana ovisnost o klimatskim prilikama. Zemlje s nestabilnim klimatskim prilikama, kakve su i na našoj obali, nalaze rješenje u kombiniranom solarno-termičkom procesu proizvodnje soli, u kojemu se ovisnost o klimatskim uvjetima bitno smanjuje. Morska se voda uparuje u otvorenim bazenima samo do gustoće $16\text{--}25^{\circ}\text{Be}$, a zatim se koncentrirana otopina prebacuje u industrijske isparivače i kristalizatore. Takvoj preorijentaciji proizvodnje pristupile su i naše solane u Pagu i u Piranu. U Pagu je izgrađena tvornica soli u kojoj se prvo u otvorenim bazenima dobiva solarnim uparivanjem otopina gustoće $20\text{--}22^{\circ}\text{Be}$, a zatim se odvodi u postrojenja za isparivanje ili u rezervoar za visokokoncentrirane slane vode. Neke zemlje povezuju proizvodnju natrij-klorida s proizvodnjom pitke vode iz mora.

Upotreba natrij-klorida

Upotreba natrij-klorida osniva se na njegovu značenju za ljudski organizam i za suvremenu kemijsku industriju. Prije se sol upotrebljavala samo kao začim za jelo i za konzerviranje hrane. S razvitkom kemijske industrije natrij-klorid postaje potkraj prošlog stoljeća važna sirovina u nizu industrijskih procesa. Od ukupne proizvodnje natrij-klorida troši se u razvijenim zemljama za jelo svega $\sim 2,5\%$, a u prehrambenoj industriji $5\text{--}6\%$.

Natrij-klorid neobično je važan za ljudski organizam kao izvor natrij-kationa i klorid-aniona, koji u tjelesnim tekućinama sudjeluju u nizu fizioloških procesa. Klorid-ioni glavni su anioni u krvnoj plazmi, a od svih kationa u krvnoj plazmi i međustaničnim tekućinama natrij-iona ima najviše. Međutim, unutar stanice ima relativno malo natrij-iona, a mnogo kalij-iona. Zbog te razlike u koncentracijama natrijeva i kalijeva kationa na vanjskoj i unutrašnjoj strani stanične membrane stvara se potencijalna razlika od 0,08 V, pa to omogućuje živčanim vlakancima vođenje električnih impulsa.

Ljudsko tijelo mase 70 kg sadrži $\sim 95\text{ g}$ natrij-iona i 80 g klorid-iona. Dnevno se iz organizma izlučuje 6–15 g natrij-klorida, pa potrošnja soli po osobi iznosi u prosjeku 10–15 g dnevno ili 3,5–5 kg godišnje.

U trgovinu jestiva sol dolazi u nekoliko oblika i naziva. Rafinirana ili varena sol je ona koja se dobiva isparivanjem i kristalizacijom iz slanah voda. Ako se isparuje u vakuumskim isparivačima, sol se naziva vakuumirana sol. Danas se u trgovini rjeđe susreću stariji nazivi za natrij-klorid manje čistoće koji označuju svrhu upotrebe takve soli kao što su obrtnička sol, sol za gnojenje, tvornička sol, marvinska sol itd. Morska sol je ona koja se dobiva u solanama, a u rudnicima se dobiva kamena sol. Najčišća i najskuplja je rafinirana sol, a zatim slijedi kamena sol ako njeno ležište ne sadrži nečistoće. U prosjeku je kamena sol dva puta, a rafinirana sol oko pet puta skuplja od morske soli.

Natrij-klorid ima golemo značenje za kemijsku industriju. U sintezi različitih kemikalija natrij-klorid kao polazna sirovina zauzima prvo mjesto po masi i glavna je sirovina u proizvodnji gotovo svih spojeva koji sadržavaju natrij ili klor. Najveći je potrošač natrij-klorida industrija klor, kojemu proizvodnja neprestano raste, u prvom redu zbog njegove upotrebe u proizvodnji plastičnih masa kao što su polivinilklorid i poliuretani. Gotovo se polovica proizvedenog natrij-klorida upotrebljava za elektrolitičko dobivanje klor. Drugi veliki industrijski potrošač natrij-klorida jest proizvodnja sode, u kojoj se troši $\sim 20\%$ proizvedenog natrij-klorida. Potrošnja sode također raste zbog stalne potražnje za staklom, jer je to jedna od sirovina za njegovu pripravu. U zemljama s razvijenim automobilskim prometom i sa zimama koje obiluju snijegom i ledom troši se $\sim 20\%$ proizvedenog natrij-klorida za posipanje cesta. Ostali

industrijski potrošači natrij-klorida jesu industrija kože, tekstila, papira, sapuna, keramička industrija itd.

NATRIJ-KARBONAT

Natrij-karbonat, Na_2CO_3 , kemijski spoj s relativnom molekularnom masom 105,99, bezbojna je i kristalna krutina. To je natrijeva sol karbonatne kiseline (H_2CO_3), a trgovačko joj je ime *soda*. Natrij-karbonat je kemikalija koja je oduvijek bila veoma važna, pa je i danas jedna od najvažnijih osnovnih kemikalija u kemijskoj industriji. Upotrebljava se u nizu proizvodnih procesa, u prvom redu u proizvodnji stakla, sapuna, papira, u tekstilnoj industriji itd.

U povijesnom razvitku tehničkog dobivanja natrij-karbonata dominirala su dva postupka: Leblancov i Solvayev. Oba su postupka u trenutku svoje tehničke primjene bila velik uspjeh kemijske industrije i bila su najveći poticaj za razvoj mnogih tehnoloških operacija i postrojenja u kemijskoj industriji. Primjena tehničkog dobivanja sode donijela je svojim pronalazačima potpuno suprotne sudbine: Ernestu Solvayu slavu i veliko bogatstvo, a Nicolasu Leblancu teška razočaranja i samoubojstvo.

Tijekom XVIII st. naglo se povećavala potražnja za sodom zbog velike potrošnje papira i porculana, te posebno stakla i sapuna, a za njihovo dobivanje bila je potrebna soda. U to se vrijeme soda dobivala iz pepela morskih trava i pepela stanovitog grmlja sa španjolske obale. Sadržaj sode u pepelu tih biljaka iznosio je 15–20%. U manjim se količinama soda dobivala kopanjem minerala trone na mjestima nekadašnjih jezera u Egiptu. Ti su postupci bili skupi, a pomanjkanje jeftine sode bila je ozbiljna prepreka za razvoj tadašnje kemijske proizvodnje. Duhamel je 1736. godine pokazao da soda ima sličnosti s običnom soli, pa su mnogi pokušali pripremiti skupu sodu iz jeftine jestive soli. Godine 1775. raspisala je Francuska akademija nagradu za otkriće zadovoljavajućeg tehničkog postupka za proizvodnju sode, što je bio odraz velikog pritiska i velike potrebe za bržim razvojem privrede u Francuskoj. Nicolas Leblanc, tadašnji kemičar i ugledni liječnik vojvode orleanskog Louisa Philippea (kasnije poznatog kao Philippe-Egalité), započeo je 1784. godine istraživanja za dobivanje sode, a već pet godina kasnije postavio je u Saint Denisu prvu tvornicu sode na svijetu. Novac za gradnju dao mu je vojvoda orleanski Louis Philippe, koji je postao vlasnikom tvornice. Tvornica je proradila 1790. godine, a 1791. godine proizvodila je dnevno 250–300 kg sode. Leblanc nije nikada dobio nagradu Francuske akademije, ali mu je Narodna skupština 1791. godine prihvatila četrnaest patenata s petnaestogodišnjim pravom monopola.

Velika društvena previranja i burna tadašnja vremena francuske revolucije dovela su Leblanca u teške neprilike. Godine 1793. Leblanc se privremeno povukao iz tvornice i posvetio politici. Iste godine giljotiniran je vojvoda orleanski Louis Philippe, a 1794. godine tvornica sode bila je zaplijenjena. Upravu nad tvornicom preuzeo je Komitet javnog spasa, kojemu je Leblanc morao predati sve svoje patente uz simboličnu odštetu. Napoleon I Bonaparte vratio je 1801. godine Leblancu tvornicu, no za njezinu obnovu Leblancu su nedostajala velika sredstva. Nakon mnogih razočaranja i bezuspješnih pokušaja da tvornica proradi Leblanc je 1806. godine počinio samoubojstvo. Tako je tragično završio život čovjek koji se uz Jamesa Watta smatra najvećim izumiteljem devetnaestog stoljeća.

Leblancov postupak nastavili su usavršavati drugi istraživači i izvan Francuske, pa je tako 1823. godine proradila prva tvornica sode u Engleskoj. Taj postupak bio je najvažniji proces kemijske industrije XIX st. i mnogo je utjecao na razvoj proizvodnje mnogih drugih kemikalija. Svoj najveći procvat doživio je između 1875. i 1885. godine, a glavne su mu odlike bile jednostavnost i neposrednost uz male proizvodne troškove. Doprinos Leblancova postupka privrednom razvitku slikovito se može prikazati velikim padom cijena jednog kilograma sode, koja je u Engleskoj 1810. godine iznosila 0,445 dolara, 1850. godine 0,055 dolara, a 1900. godine 0,013 dolara.

Usprkos velikom uspjehu Leblancova postupka, istraživanja vezana uz tehničko dobivanje sode nisu prestala. Među tim metodama najviše je pažnje privukao postupak u kojemu se reakcijom solne otopine s amonijakom i ugljik-dioksidom dobivao natrij-hidrogenkarbonat. Najviše uspjeha imao je Belgijanac Ernest Solvay, koji je sa svojim bratom Albertom, pokazavši zavidno inženjersko umijeće, postavio prvu takvu tvornicu 1863. godine (prema drugim izvorima 1865. godine) u Couilletu u Belgiji. Prednost Solvayeva postupka bila je gospodarsvene prirode; imao je svega jedan sporedni produkt, kalcij-klorid, dok su u Leblancovu postupku sporedni produkti bili solna kiselina i kalcij-sulfid, za koje na tržištu nije uvijek bilo interesa. Daljim tehničkim dotjerivanjem uspio je Solvayev postupak steći tehničku i gospodarsvenu prednost pred Leblancovim postupkom i sve ga više potiskivao. Posljednja tvornica za proizvodnju sode prema Leblancu bila je izgrađena 1923. godine. Danas u svijetu više nema nijedne takve tvornice, dok ih prema Solvayevu postupku radi više od sedamdeset. U SAD nije nikada bila izgrađena tvornica sode prema Leblancu.

Solvayev postupak jedan je od rijetkih procesa kemijske industrije koji se od početka svoje tehničke primjene nije bitno izmijenio. Uspio se održati u industriji više od 125 godina, zahvaljujući neprestanom usavršavanju i dotjerivanju, djelujući istodobno poticajno na mnoge zahvate u tehnološkim postrojenjima. Velik doprinos unapređenju Solvayeva postupka bila je primjena kemijski otpornih materijala poput titana i plastičnih masa za izradbu pojedinih dijelova postrojenja. Upravo na Solvayevu postupku razvio se i sustav automatske kontrole procesa u kemijskoj industriji.

Natrij-karbonat pojavljuje se u prirodi u mineralima, od kojih su najčešći soda ili natron $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, trona $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, termonatrit $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, gejlisit (natrokalcit) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, personit $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot$

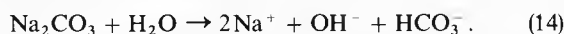
$\cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i hanksit $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 9\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{KCl}$. Svi se ti minerali nalaze u prirodi s primjesama, pa sadržaj natrij-karbonata u ležištima rijetko prelazi 40%. Najstarije nalazište natrijevih minerala jest nalazište trone u isušenom jezerskom dnu u mjestu Wadi Natrun u Egiptu. U saveznoj državi Wyoming u SAD nalazi se najveće svjetsko nalazište trone, otkriveno 1938. godine, kada se u tom području tražila nafta. I neka se jezera odlikuju relativno visokim sadržajem natrij-karbonata. Takvo je jezero Magadi u Keniji te jezero Owens i jezero Searles u Kaliforniji u SAD.

Od prirodnih spojeva natrij-karbonata danas je tehnički važna samo trona, koje ima najviše, najslabije je topljiva, a nastaje djelovanjem ugljik-dioksida i vode na pepeo biljaka u kojima ima natrij-karbonata. Kristalizacijom u slanim vodama i jezerima najprije se taloži trona, stvarajući katkada kristalnu koru preko čitave površine jezera, a uzduž obale zrnatu masu. Trona kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu, a kristali su sive ili žućkastobijele boje. Gustoća trone iznosi $2,13 \text{ g/cm}^3$, a tvrdoća prema Mohsu od 2,5–4. Na temperaturi 0°C otopi se u 100 g vode 13 g trone, a na 100°C 42 g trone.

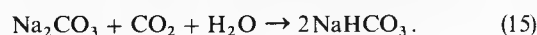
Svojstva natrij-karbonata. Natrij-karbonat odlikuje se dobrom topljivošću u vodi. Osim bezvodnog natrij-karbonata, postoje i tri hidrata: monohidrat, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, heptahidrat, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, i dekahidrat ili kristalna soda, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, a postojanje pojedinih hidrata u sastavu natrij-karbonat/voda ovisi o temperaturi. Općenito vrijedi da na temperaturi nižoj od 32°C kristalizira uglavnom dekahidrat, na temperaturi višoj od 32°C monohidrat, dok je heptahidrat postojan u uskom temperaturnom intervalu oko 32°C . Monohidrat prelazi zagrijavanjem (obično na 300°C) u bezvodni natrij-karbonat (tzv. kalcinirana soda), koji je postojan i na višim temperaturama i tali se na 851°C , a počinje se raspadati tek na 950°C :



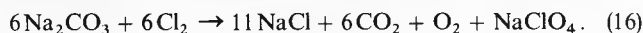
Bezvodni natrij-karbonat je higroskopan i primanjem vode prelazi u hidrate. Vodena otopina natrij-karbonata pokazuje lužnat karakter zbog hidrolize:



Stajanjem na zraku bezvodni natrij-karbonat reagira s ugljik-dioksidom i vodom stvarajući natrij-hidrogenkarbonat:



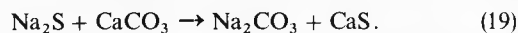
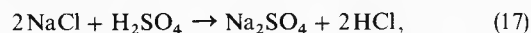
Djelovanjem vodene pare natrij-karbonat se na temperaturi 400°C raspada u natrij-hidroksid i ugljik-dioksid. U rastaljenom stanju natrij-karbonat reagira s mnogim tvarima. Taljenjem sa silicij-dioksidom nastaju natrijevi silikati, s vanadij(V)-oksidom dobivaju se natrijevi vanadati, a s aluminij(III)-oksidom aluminati. Poznata reakcija sode s klorom na temperaturi 150°C odvija se prema sljedećoj jednadžbi:



Rastaljeni natrij-karbonat reagira s brojnim kovinama, npr. sa željezom, aluminijem, volframom, zlatom, platinom, titanom, cirkonijem, vanadijem i molibdenom, dajući kompleksne spojeve kovinskih oksida i natrij-oksida.

Proizvodnja natrij-karbonata

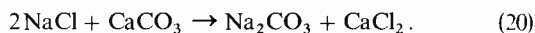
Leblancov postupak. Kao sirovine u tom postupku služe su natrij-klorid, sulfatna kiselina, ugljen i vapnenac. Reakcijom natrij-klorida i sulfatne kiseline pripremljao se natrij-sulfat, koji se ugljenom reducirao u natrij-sulfid (Na_2S), a taj se s vaponencem prevodio u sodu:



Zbog mnogih nedostataka Leblancova postupka (velik potrošak energije, nepoželjni i otrovni sporedni proizvodi) soda se više

ne proizvodi na taj način, pa je taj postupak danas još samo povijesno interesantan.

Solvayev postupak. Sumarna jednačba kemijske reakcije koja prikazuje ulazne i izlazne tvari u Solvayevu postupku jest



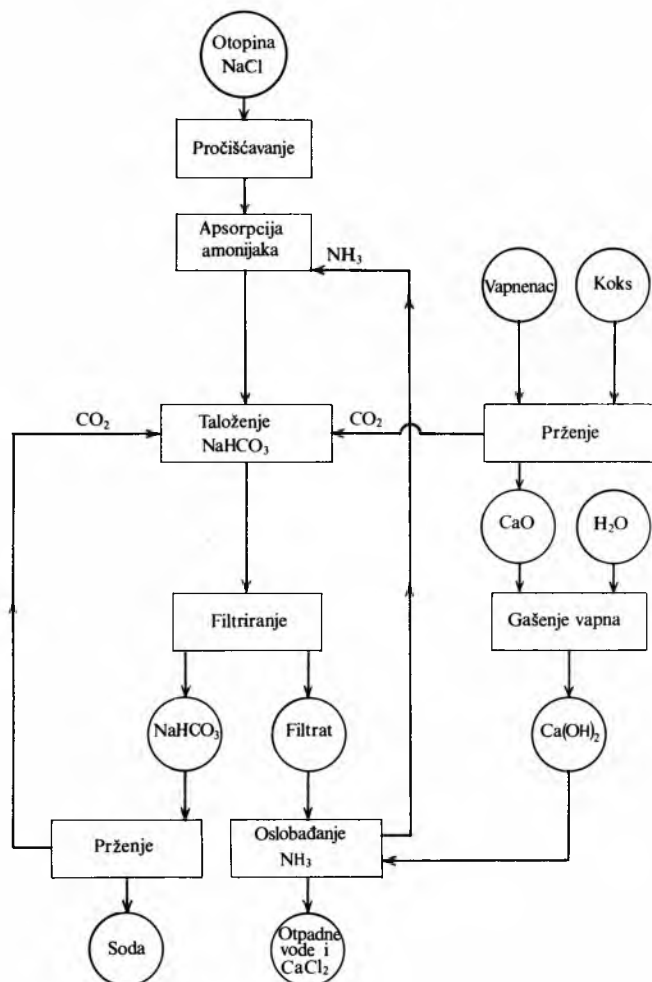
Međutim, soda se ne može dobiti tako jednostavno, tj. neposrednom reakcijom natrij-klorida i kalcij-karbonata. Uzrok je tome mala topljivost kalcij-karbonata, pa bi se reakcija zapravo odvijala u neželjenom smjeru, zdesna nalijevo. Zbog toga se sirovine moraju prevesti u konačne produkte reakcije preko nekoliko međuprodukata, što se u praksi odvija kontinuirano u kružnom toku (sl. 8). Kalcij-karbonat, jedna od dviju osnovnih sirovina; prži se na temperaturi do 1100 °C:



Nastali ugljik-dioksid (CO_2) služi kasnije u procesu za neutralizaciju otopine i stvaranje hidrogenkarbonat-iona (HCO_3^-), a kalcij-oksida (živo vapno, CaO) prevodi se vodom u kalcij-hidroksid (gašeno vapno, vapneno mlijeko):

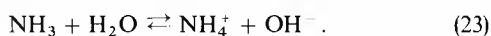


koji će kasnije poslužiti za oslobađanje amonijaka iz otopine amonij-klorida.



Sl. 8. Shema Solvayeva postupka za proizvodnju sode

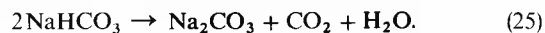
Druga osnovna sirovina, natrij-klorid, uvodi se u proces u obliku zasićene vodene otopine koja se, već prema izvoru natrij-klorida, pripravlja jednim od prikladnih postupaka (v. poglavlje o natrij-kloridu). Zatim se ta slana otopina zasiti amonijakom pa nastaje amonij-hidroksid i otopina postaje lužnata:



U tako priređenu otopinu, zasićenu s obzirom na natrij-klorid i amonijak, uvodi se ugljik-dioksid, koji s hidroksid-ionima stvara hidrogenkarbonat-ione:

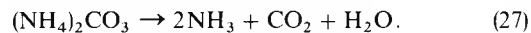


U otopini se tada u većoj koncentraciji nalaze natrij-kation, amonij-kation, klorid-anion, hidroksid-anion i hidrogenkarbonat-anion, pa se od mogućih kombinacija za stvaranje soli iz otopine taloži natrij-hidrogenkarbonat, NaHCO_3 , kao najslabije topljiva sol. Istaloženi natrij-hidrogenkarbonat, u industriji sode nazivan bikarbonatom, odijeli se od otopine filtracijom, a zatim se kalcinira zagrijavanjem na temperaturi 200 °C.



Tako se dobiva soda (natrij-karbonat, Na_2CO_3) kao konačni proizvod ukupnog procesa. Ugljik-dioksid, oslobođen u reakciji (25), vraća se u proces te se zajedno s ugljik-dioksidom dobivenim kalciniranjem kalcij-karbonata (21) uvodi u amonijakalnu slanu otopinu (24).

Nakon taloženja i odvajanja natrij-hidrogenkarbonata ostaje filtrat, u kojemu se amonijak u obliku amonij-iona nalazi vezan uglavnom u amonij-kloridu, a djelomično i u amonij-karbonatu, hidrogenkarbonatu, hidroksidu i sulfatu. Iz te se otopine mora osloboditi sav amonijak kako bi se ponovno mogao vratiti u proces i uvesti u slanu otopinu. Da bi se to provelo, najprije se zagrijavanjem do 100 °C istjera amonijak iz karbonata i hidrogenkarbonata i hidroksida:



Oslobođeni ugljik-dioksid također se vraća u proces te se s amonijakom uvodi u slanu otopinu. Zatim se pomoću vapnenog mlijeka, koje je u reakcijama (21) i (22) priređeno iz vapnenca, istjeruje amonijak iz amonij-klorida (i analogno iz amonij-sulfata)



U tehničkom provođenju Solvayeva postupka vrlo je važna čistoća sirovine. Dakako da nečistoće smanjuju kvalitetu konačnog proizvoda. Osim toga, otopina natrij-klorida podvrgava se pročišćavanju, jer bi eventualno prisutni ioni kalcija i magnezija mogli prilikom uvođenja amonijaka u otopinu prijeći u netopljive karbonate i hidrokside, što bi smanjilo protok, a možda i začepilo vodove u postrojenju. Način čišćenja slane otopine opisan je u poglavlju o dobivanju natrij-klorida iz slanah otopina. Vapnenac također mora biti čist i smije sadržavati najviše do 3% silicij-dioksida i 1,5% željeza(III)-oksida i aluminij(III)-oksida. Prije prženja vapnencu se dodaje koks, koji čini 7% smjese i koji prilikom prženja smjese na temperaturi 1050–1100 °C izgara u struji zraka u ugljik-dioksid. Niža temperatura prženja vapnenca nepovoljna je zbog male brzine procesa, a na višim temperaturama nastaje tzv. mrtvo pečeno vapno, koje se kasnije teško otapa u vodi.

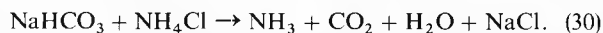
Apsorpcija je amonijaka u slanoj čistoj otopini važna etapa u tehničkoj izvedbi Solvayeva postupka. Ha se operacija provodi u apsorpcijskim tornjevima s vodenim hlađenjem, jer je apsorpcija amonijaka vrlo egzoterman proces, a povišenjem temperature otopine apsorpcija se smanjuje. Zbog toga temperatura otopine prilikom apsorpcije ne smije biti viša od 55–60 °C. Plinoviti amonijak za apsorpciju sadrži nešto vodene pare i oko 20% ugljik-dioksida. Apsorpcija se provodi protustrujno, pa amonijak ulazi u toranj na dnu, a svježa slana otopina uvodi se u toranj na vrhu. Najveća količina amonijaka apsorbira se u donjem dijelu tornja za apsorpciju. Nastala amonijakalna otopina natrij-klorida sadrži u litri 85–90 g amonijaka i 40–50 g ugljik-dioksida, pa se koncentracija natrij-klorida smanji od 300 g na 260 g u litri otopine. Osim apsorpcije glavnine amonijaka oslobođenog iz amonij-klorida, kroz apsorpcijske se tornjeve provode i izlazni plinovi iz različitih dijelova postrojenja u kojima ima amonijaka. Tako se gotovo čitava količina amonijaka održava u kružnom toku procesa i gubici se svode na

minimum, što je potrebno radi ekonomičnosti i da se ne onečišćuje okoliš.

Sljedeća faza procesa, apsorpcija ugljik-dioksida, provodi se u visokim apsorpcijskim kolonama u koje se na vrhu ubacuje amonijakalna slana otopina, a na dnu pod tlakom oko 3 bara ulazi plin koji sadrži ugljik-dioksid. Apсорpcija ugljik-dioksida obično se provodi u bateriji apsorpcijskih tornjeva. U prvi se toranj uvodi plin u kojemu uz dušik ima relativno malo ugljik-dioksida (tzv. slabi plin), a nastao je kalciniranjem vapnenca u struji zraka. U prvom se tornju još ne taloži natrij-hidrogenkarbonat jer se otopina samo djelomično zasiti ugljik-dioksidom. Taloženje se postiže u drugom tornju u koji se uvodi plin s mnogo više ugljik-dioksida (tzv. jaki plin) koji se dobio prženjem natrij-hidrogenkarbonata. Prilikom nastajanja natrij-hidrogenkarbonata oslobađa se toplota, pa je otopinu potrebno hladiti kako temperatura otopine ne bi prešla 50...60 °C, što bi smanjilo iskorištenje. Apсорpcija ugljik-dioksida provodi se tako da najviše 75% prisutnog natrij-klorida prijeđe u natrij-hidrogenkarbonat. Ako se apсорpcija tada ne prekine, dobiva se nečisti produkt taloženja amonij-hidrogenkarbonata.

Nakon završene apсорpcije ugljik-dioksida suspenzija se iz tornja vodi na filtraciju u kontinuirane rotacijske vakuumske filtre (ili rjeđe na odjeljivanje u kontinuirane centrifuge). Ostali se filtrat s kristala brižljivo ispere vodom. Sirovi čvrsti produkt sadrži oko 75% natrij-hidrogenkarbonata, 13% vode, 7% natrij-karbonata, 3...4% amonij-hidrogenkarbonata i male količine natrij-klorida i amonij-klorida.

Čvrsti natrij-hidrogenkarbonat otprema se nakon filtriranja u peći za prženje (kalciniranje), koje se sastoje od rotirajućih bubnjeva zagrijanih izvana vrućim plinovima. Na početku bubnja ispari se vlaga koja ostaje nakon filtriranja. Raspadanje natrij-hidrogenkarbonata prema reakciji (25) započinje već na temperaturi 87,7 °C, zbog egzotermnosti procesa temperatura poraste i na 180 °C. Osim te glavne reakcije, na toj temperaturi reagiraju i prisutne primjese



Iz rotirajućih bubnjeva izlazi natrij-karbonat (onečišćen natrij-kloridom) i plinska smjesa koja se sastoji od ugljik-dioksida, vodene pare i amonijaka. Nakon pročišćivanja u elektrofiltrima plinska se smjesa ispire slanom ili običnom vodom da bi se odijelio amonijak, a nakon toga vraća se u tornjeve za apсорpciju ugljik-dioksida. U rotacijskim bubnjevima nastoji se za vrijeme prženja održati tlak približno jednak atmosferskom, jer se na nižem tlaku plin razrjeđuje, a viši tlak uzrokuje propuštanje plina iz bubnja jer je na toj temperaturi vrlo teško postići potpuno brtvenje.

Nakon filtriranja i odvajanja natrij-hidrogenkarbonata zaostaje filtrat, iz kojeg je potrebno izvući amonijak kako bi se ponovno vratio u proces, tj. apсорbirao u zasićenoj otopini natrij-klorida. Regeneracija amonijaka i njegovo ponovno vraćanje u proces ekonomski je vrlo važno. Mnogi pokusni pogoni za proizvodnju sode u prošlom stoljeću propali su jer nisu uspjeli tehnički riješiti regeneriranje skupog amonijaka.

Izdvajanje amonijaka iz filtrata provodi se u koloni za destilaciju, koja je najskuplji dio postrojenja u proizvodnji sode. Filtrat se uvodi u izmjenjivač topline, a zatim u pretkolu, što je zapravo kolona za rektifikaciju. U toj se koloni na temperaturi do 100 °C raspadaju amonij-karbonat i amonij-hidrogenkarbonat prema reakcijama (26) i (27). Otopina zatim ulazi u reakcijsku posudu u kojoj uz miješanje reagira s vapnenim mlijekom prema reakciji (28). Suspenzija kalcijevih soli u kojoj se nalazi i amonij-hidroksid uvodi se nakon toga u destilacijsku kolonu u kojoj se pomoću vodene pare istjera preostali amonijak.

Opisani uređaji smješteni su jedan iznad drugoga, pa ukupna visina tornja iznosi 45 metara. Suspenzija koja se ispušta iz kolone sadrži najviše kalcij-klorida, neproreagiranog natrij-klorida i kalcij-hidroksida. Ta se suspenzija uglavnom baca kao otpadna industrijska voda, a rjeđe služi za proizvodnju kalcij-klorida. Ako se suspenzija odbacuje, onda se najprije

ostavi stajati da se slegnu krutine koje potječu od nečistoća u kalcij-hidroksidu. Ti se ostaci obično odlažu u prazne podzemne komore koje ostaju nakon iskorištavanja ležišta kamene soli. Na vrhu kolone izlaze vrući plinovi koji se sastoje od ugljik-dioksida, amonijaka i vodene pare. Oni se vode u pretkolu i u izmjenjivač topline za zagrijavanje ulaznog filtrata, a zatim se vraćaju u proces tako da se uvode u zasićenu slanu otopinu radi apсорpcije amonijaka.

Ostale metode proizvodnje sode. Postoje brojne modifikacije Solvayeva postupka, od kojih valja spomenuti tzv. *dualni postupak*, koji se razvio osobito u Japanu. U tom se postupku otopina nalazi u stalnom kružnom toku i u nju se uvodi plinoviti amonijak. Nakon dodatka čvrstog natrij-klorida taloži se amonij-klorid. On se izdvaja iz procesa centrifugiranjem, suši u okretnim pećima zrakom na temperaturi 150 °C, a zatim se upotrebljava u industriji umjetnih gnojiva. U preostalu otopinu uvodi se plinoviti ugljik-dioksid do zasićenja, pri čemu se taloži natrij-hidrogenkarbonat. Nakon filtriranja i odvajanja filtrat se ponovno zasićuje amonijakom i tako vraća u kružni proces, a iz hidrogenkarbonata dobiva se soda već opisanim postupkom. Bitna je razlika u tehničkom pogledu od uobičajenog Solvayeva procesa u tome što se amonijak ne regenerira i što su stoga nepotrebna skupa postrojenja za destilaciju. S tim u vezi ne upotrebljava se ni peć za kalciniranje u kojoj se dobiva vapno za reakciju s amonij-kloridom.

U SSSR industrijski je razvijen postupak za proizvodnju sode iz alumosilikata nefelina kao izvora natrij-iona. Produkti reakcije nefelina s kalcij-karbonatom izluže se nekim hidroksidom, pri čemu alkalijski aluminati prijeđu u otopinu. Apсорpcijom ugljik-dioksida ili dimnih plinova koji sadrže ugljik-dioksid taloži se i uklanja iz alkalne otopine aluminij-hidroksid, a alkalijski karbonati ostaju u otopini. Daljom obradom otopine i frakcijskom kristalizacijom dobije se soda. Velika je tehnička prednost tog postupka što otpadne vode ne sadrže klorid-ione.

U posljednje vrijeme porasla je važnost rudarskog dobivanja sode iz prirodnih ležišta minerala koji sadrže natrij-karbonat. Ta je metoda naročito zastupljena u SAD, koje imaju velike količine jeftine trone. Iz trone se najprije prženjem na 300 °C istjera voda i prevede hidrogenkarbonat u karbonat. Zatim se kalcinirani čvrsti ostatak otopi u vodi, a netopljivi dio se odijeli. Otopina sadrži natrij-karbonat i topljive nečistoće koje se istalože i odijele uparivanjem i filtriranjem otopine. Iz bistrice otopine taloži se daljim uparivanjem monohidrat $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, koji se zagrijavanjem prevede u kalciniranu sodu Na_2CO_3 . Zbog takva jeftinijega rudarskog načina proizvodnje sode u SAD je zatvoreno već 6 od ukupno 9 tvornica sode koje primjenjuju Solvayev postupak.

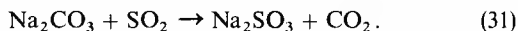
Drugi je način iskorištavanja prirodnih izvora natrij-karbonata preradba solnih voda iz slanih jezera. Tako se iz jezera Searles u Kaliforniji uzima voda koja sadrži čitav niz otopljenih anorganskih soli. Uvođenjem ugljik-dioksida u takvu solnu vodu taloži se natrij-hidrogenkarbonat koji se dalje obrađuje kao u Solvayevu postupku. Osim u SAD, soda se iz prirodnih ležišta dobiva u Keniji i Sudanu.

Upotreba sode

Na tržištu postoji nekoliko vrsta kalcinirane sode, od kojih su najvažnije tzv. teška soda i laka soda. Te se vrste razlikuju prema veličini čestica natrij-karbonata i stoga prema nasipnoj gustoći, koja za tešku sodu iznosi 1,05...1,15 g/cm³, a za laku sodu 0,5...0,6 g/cm³. Prilikom uskladištenja i transporta mora se voditi računa o tome da je kalcinirana soda higroskopna tvar. Djelovanjem ugljik-dioksida i vode iz vlažnog zraka prelazi na površini sode natrij-karbonat u natrij-hidrogenkarbonat, pa se zbog toga masa sode može povećati i do 17%. Zbog toga moraju skladišta za sodu biti zatvorena i suha. Soda se transportira u posebnim vrećama ili u spremnicima koji se pune pneumatski. Najosjetljiviji hidrat sode jest kristalna soda (dehidrat $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Ona se tali na temperaturi višoj od 32 °C, a na nižoj je temperaturi stabilna samo ako je relativna

vlažnost zraka u određenim granicama, koje opet ovise o temperaturi.

Jedno od vrlo važnih svojstava sode jest njena sposobnost stvaranja taline, pa je soda vrlo važna sirovina u industriji stakla i silikata. Zbog svoga lužnatog djelovanja soda služi za neutralizaciju anorganskih i organskih kiselina i kiselih soli. Soda također služi za održavanje stalne kiselosti, odnosno bazičnosti (stalne vrijednosti pH) mnogih reakcijskih tekućih smjesa. Nadalje, zbog lužnata djelovanja, soda služi za pripravu različitih natrijskih soli. Djelovanjem sode na kiseline pripravlja se mnoge natrijeve soli, npr. nitrati, fosfati, kromati, citrati, tartarati, stearati, palmitati, oleati itd. Vrlo je važno i djelovanje sode na sumpor-dioksid:



Na toj se reakciji temelji uklanjanje sumpor-dioksida iz plinskih smjesa (u koksarama, plinarama, postrojenjima za hidrogeniranje) i iz različitih reakcijskih medija, npr. u industriji papira u sulfatnom postupku, u metalurgiji za uklanjanje sumpora iz željeza itd.

Soda se veoma mnogo primjenjuje u kemijskoj industriji, jer se upotrebljava u proizvodnji brojnih kemikalija kao što su gnojiva, sredstva za prskanje, izbjeljivanje, štavljenje kože itd. U mnogim industrijskim granama soda je važno sredstvo za neutralizaciju, npr. u petrokemiji, industriji umjetne svile, papira i celuloze. Velike količine sode troše se u tekstilnoj industriji za oplemenjivanje vune i pamuka te prilikom bojenja i izbjeljivanja tekstilnih vlakana. U prehrambenoj industriji soda služi prilikom hidrolize bjelanjčevina, pripreme margarina te odjeljivanja soka iz šećerne repe. Soda se upotrebljava i u farmaceutskoj industriji za pripravu kovinskih karbonata i topljivih natrijevih soli nekih lijekova.

NATRIJ-SULFAT

Natrij-sulfat, Na_2SO_4 , kemijski spoj s relativnom molekulskom masom 142,04, bezbojna je i kristalna krutina. Bio je poznat već u srednjem vijeku, a njegova svojstva kao purgativa opisao je 1658. godine njemački liječnik i kemičar J. R. Glauber.

Industrijska proizvodnja natrij-sulfata započela je u XIX st. kada je uveden postupak za dobivanje solne kiseline iz natrij-klorida i sulfatne kiseline. U tom je postupku natrij-sulfat sporedan produkt. U posljednje se vrijeme natrij-sulfat sve više dobiva iz prirodnih ležišta minerala. Ti su minerali tenardit Na_2SO_4 , glauberit $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$, astrakanit $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, glazerit $\text{K}_2\text{Na}(\text{SO}_4)_2$, vanthofit $\text{Na}_6\text{Mg}(\text{SO}_4)_4$ i mirabilit $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Velika nalazišta minerala natrij-sulfata nalaze se u SAD, Kanadi, SSSR, Španjolskoj i Južnoj Americi.

Svojstva natrij-sulfata. Natrij-sulfat dolazi u trgovinu kao bezvodna sol i kao dekahidrat $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, koji se naziva i Glauberovom soli. Poznat je i nestabilni heptahidrat $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Bezvodna sol tali se na 884°C , a na višoj se temperaturi počinje raspadati. Kristalizira u rompskom sustavu, gustoća je kristala $2,697\text{ g/cm}^3$, a tvrdoća prema Mohsu 2,7. Glauberova sol kristalizira u monoklinskim prizmama, a otapa se na $32,4^\circ\text{C}$ u vlastitoj kristalnoj vodi. Gustoća je Glauberove soli $1,468\text{ g/cm}^3$, a tvrdoća prema Mohsu 1,5–2.

Topljivost natrij-sulfata u 100 g vode raste od 9,0 g na temperaturi 10°C do 49,7 g na temperaturi $32,4^\circ\text{C}$, a zatim opada, pa na 100°C iznosi 42,2 g, a na 350°C svega 2,4 g. Vrelište je homogene otopine uz tlak 1 bar na temperaturi $102,8^\circ\text{C}$. Na temperaturi nižoj od $32,384^\circ\text{C}$ iz vodene otopine natrij-sulfata kristalizira dekahidrat, a na višoj temperaturi bezvodna sol. U tehničkim postupcima valja uzeti u obzir smanjenje topljivosti natrij-sulfata u prisutnosti natrij-klorida ili sulfatne kiseline. Bezvodni natrij-sulfat vrlo je higroskopian i upijanjem vlage prelazi u dekahidrat. Pri tom mu se obujam može povećati za više od 4 puta, pa se to mora uzeti u obzir u građevinarstvu zbog mogućeg pucanja materijala koji sadrže natrij-sulfat.

Natrij-sulfat kemijski reagira uglavnom na visokim temperaturama. Tako vodik na temperaturi 720°C reducira natrij-sulfat na natrij-sulfid. Aluminij reagira burno s talinom natrij-sulfata uz nastajanje Al_2O_3 , Na_2O i razvijanje plinovite smjese sumpornih oksida, pa takva reakcijska smjesa eksplodira na temperaturi $\sim 930^\circ\text{C}$.

Proizvodnja natrij-sulfata

Velike količine natrij-sulfata danas se dobivaju kao sporedan produkt u industrijskoj proizvodnji kalij-klorida, natrij-klorida i boraksa, pa neposredna tehnička proizvodnja natrij-sulfata stalno opada. Za trgovinu je Glauberova sol ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) najnepovoljniji oblik natrij-sulfata, jer zbog velikog masenog udjela vode (56%) rastu transportni troškovi, a relativno nisko talište soli zahtijeva posebnu pažnju. Mora se uzeti u obzir da je potrošnja energije manja u proizvodnji Glauberove soli nego u proizvodnji bezvodne soli. Naime, u kontinuiranoj proizvodnji natrij-sulfata iz otopine prvo kristalizira Glauberova sol, koja se daljim oduzimanjem hidratne vode prevodi u bezvodnu sol. Zbog otapanja natrij-sulfata u vlastitoj kristalnoj vodi na temperaturi višoj od $32,4^\circ\text{C}$ može se jednostavnim zagrijavanjem Glauberove soli izlučiti u čvrstom stanju samo dio prisutnog natrij-sulfata. Zbog toga su u posljednjih tridesetak godina učinjeni mnogi napor da se oduzimanje vode Glauberovoj soli provede što potpunije, a na relativno jeftin i tehnički jednostavan način.

Potpuno prevođenje Glauberove soli u bezvodnu sol ubraja se u kemijskoj tehnologiji u najteže postupke za oduzimanje kristalne vode. Velike teškoće zadaje opadanje topljivosti natrij-sulfata s porastom temperature. Zbog toga se na ogrjevnim površinama taloži čvrsti sulfat, što otežava prijelaz topline i uzrokuje koroziju. To se može izbjeći upotrebom sušionika bez čvrstih ogrjevnih površina. Primjenjuje se i kristalizacija u vakuumu, koja se provodi u nekoliko stupnjeva. Između tih stupnjeva postoje male razlike u temperaturi, pa se čvrsti sulfat ne izlučuje na stijenkama aparature. Loša strana jednokratnog potpunog isparivanja vode iz Glauberove soli jest zaostajanje svih nečistoća u dobivenom natrij-sulfatu. Veća čistoća produkta postiže se ako se isparivanje vode provodi višekratno, odnosno ako se odijeli čvrsti natrij-sulfat koji se prvi istaloži prilikom zagrijavanja Glauberove soli. U praksi postoje brojne varijante navedenog postupka kojima se nastoje izbjeći loše strane tehničkog odstranjivanja vode iz Glauberove soli.

Dobivanje natrij-sulfata iz minerala. Osnovne sirovine, koje se dobivaju kopanjem u rudnicima, jesu minerali tenardit, glauberit i mirabilit. U većini se postupaka iskopani minerali obrađuju vodom. Pri tom se natrij-sulfat otapa, a zatim taloži pa se tako povećava čistoća dobivenog produkta. Ponekad se iskopani minerali ne prevode u otopinu, već se nakon usitnjavanja ispiru i suše u rotirajućim sušionicima. Takvim se postupkom dobiva produkt manje čistoće (svega 90–96% Na_2SO_4), što je, međutim, dovoljno za njegovu upotrebu u nekim proizvodnim granama, npr. u industriji celuloze i stakla. Tako se dobiva natrij-sulfat iz minerala u Kanadi, SAD, SSSR, Peruu i Čileu.

Najpoznatije evropsko nalazište i postrojenje za neposredno dobivanje natrij-sulfata iz minerala jest rudnik El Castellar u Španjolskoj. Ruda tenardit pomiješana s glauberitom (65–75% Na_2SO_4) melje se i izlučuje vodom na temperaturi $35–40^\circ\text{C}$. Natrij-sulfat taloži se u dvostepenim isparivačima, centrifugiranjem se čvrsti produkt odvoji od otopine, a preostala se vlaga ukloni vrućim zrakom. Suhi produkt sadrži 99% Na_2SO_4 , 0,6% NaCl , 0,3% CaSO_4 te tragove željeza i bakra.

Dobivanje iz prirodnih solnih voda. Danas se u svijetu iz prirodnih solnih voda podmiruje $\sim 30\%$ potreba za natrij-sulfatom. Prirodne solne vode u Kanadi jesu jezera u kojima među otopljenim solima ima najviše natrij-sulfata, dok se u SAD iz Velikih slanih jezera i iz jezera Searles dobiva natrij-sulfat kao sporedan produkt prilikom dobivanja natrij-klorida, sode, boraksa, kalijevih i litijevih soli.

Najveći je svjetski proizvođač natrij-sulfata američka tvrtka Kerr-McGee Chemical Corp., s godišnjom proizvodnjom ~600000 t u postrojenjima u West Endu i Troni, a solne se vode uzimaju iz jezera Searles. Za pogone u West Endu crpe se niži slojevi jezera bogatiji sodom. Najprije se dodatkom ugljik-dioksida istaloži natrij-hidrogenkarbonat koji će se pre-raditi u sodu. Nakon toga odijeli se boraks, a filtrat se ohladi na 5...6 °C, pri čemu iskristalizira Glauberova sol (99,5...99,8% Na₂SO₄) koja se čisti od preostalog boraksa.

Dobivanje iz ostataka pri proizvodnji kalijeve soli. Matični lug koji zaostaje nakon preradbe karnalita (KCl · MgCl₂ · 6H₂O) s primjesama kamene soli, kizerita MgSO₄ · H₂O i silvina KCl u kalijeve soli (v. *Kalij*, TE 6, str. 647) sadrži otopljenog natrij-sulfata i može se iskoristiti za njegovo dobivanje. Takva je otopina složeni višekomponentni sustav različitih iona. Kombinacijom tih iona mogu nastati različite soli, pa se, s obzirom na njihovu topljivost i učinak isoljavanja, mora pripremiti otopina takva sastava da njenim ohlađivanjem kristalizira upravo natrij-sulfat. Da bi se postigao povoljan sastav otopine, često je u matičnicu potrebno dodati čvrsti natrij-klorid. Taj postupak bio je svojedobno vrlo raširen u DDR, no u posljednje se vrijeme proizvodnja natrij-sulfata prema tom postupku bitno smanjuje.

Ostale metode dobivanja natrij-sulfata. Natrij-sulfat nastaje prilikom mnogih industrijskih kemijskih procesa u kojima sudjeluju natrijeve soli i sulfatna kiselina, ali se tom prilikom rijetko izolira kao poseban proizvod.

Natrij-klorid može se prevesti u natrij-sulfat u reakciji sa sulfatnom kiselinom



prema poznatom sulfatnom postupku, koji je nekada bio glavni način industrijske proizvodnje kloridne kiseline. Taj se postupak danas najviše primjenjuje u Evropi, gdje se njime dobiva više od polovice proizvedenog natrij-sulfata. U Evropi se veliki pogoni nalaze u Saveznoj Republici Njemačkoj, Švedskoj i Finskoj, a najveća je tvornica u Belgiji, s godišnjom proizvodnjom 300000 t natrij-sulfata.

U posljednjih desetak godina u Evropi je postala važna metoda za proizvodnju natrij-sulfata u kojoj kao sirovina služe ogorine nakon prženja pirita. Tako se može dobiti natrij-sulfat visoke čistoće, pa se u Evropi godišnje proizvede ~300000 t.

U proizvodnji viskozni vlakana nastaju neutralizacijom sulfatne kiseline velike količine natrij-sulfata (teorijski 1,2 kg, a u praksi 0,5...1,1 kg po kilogramu viskoznog vlakna), ali se on u mnogim postrojenjima ne izolira kao sporedan proizvod.

Prilikom tehničke proizvodnje natrij-dikromata izlučuje se kao sporedni proizvod natrij-sulfat, koji se u nekoliko postrojenja u Evropi i SAD odjeljuje, čisti i šalje na tržište.

U industrijskoj proizvodnji vitamina C upotrebljava se sulfatna kiselina kao sredstvo za zakiseljavanje, koja se u kasnijoj fazi proizvodnje neutralizira natrij-hidroksidom. Pri tom kao sporedni proizvod nastaje natrij-sulfat, koji se izlučuje, odjeljuje, pročišćuje, suši i otprema u trgovinu.

Natrij-sulfat nastaje i u tehničkoj proizvodnji mravlje kiseline, borne kiseline i boraksa, prilikom čišćenja otpadnih dimnih plinova od sumpornih spojeva radi očuvanja okoliša, u industrijskoj preradbi drva u celulozu itd.

Upotreba natrij-sulfata

Glavni potrošači natrij-sulfata jesu industrija celuloze, stakla i sredstava za pranje. U proizvodnji celuloze prema sulfatnom postupku velike količine natrij-sulfata troše se pri regeneraciji otpadnog luga za nadoknadu izgubljenog natrija (v. *Celuloza*, TE 2, str. 570). U te je svrhe dovoljan i tehnički natrij-sulfat sa svega 96...98% Na₂SO₄.

U industriji stakla služi natrij-sulfat kao sredstvo za čišćenje (bistrenje) i homogeniziranje rastaljene mase. Ponekad se upotrebljava i kao sastojak početne mješavine za proizvodnju stakla, ali se češće zamjenjuje sodom, jer se iz natrij-sulfata pri taljenju mješavine razvija plinoviti sumpor-dioksid, koji

ispuštanjem u atmosferu onečišćuje okoliš. Natrij-sulfat namijenjen za upotrebu u industriji stakla ne smije sadržavati spojeve željeza, jer bi oni konačnom proizvodu mogli dati nepoželjno obojenje.

I u mnogim drugim proizvodnim procesima troši se natrij-sulfat u velikim količinama. Natrij-sulfat koji se upotrebljava u proizvodnji sredstava za pranje mora biti vrlo čist. U tekstilnoj industriji služi pri bojenju i oplemenjivanju tekstila, u kožarstvu prilikom štavljenja kože, u galvanotehnici za povećanje vodljivosti, u čišćenju vode za regeneraciju bazičnih ionskih izmjenjivača, pri razvijanju fotografskih materijala za smanjenje bubrenja sloja itd. Natrij-sulfat upotrebljava se i u sintezama mnogih anorganskih i organskih kemikalija i kemijskih proizvoda kao što su natrij-silikat, natrij-sulfid, dialkil-sulfati, vodeno staklo, natrij-aluminijev alaun, neki pigmenti (litopon, ultramin) i dr.

NATRIJ-HIDROKSID

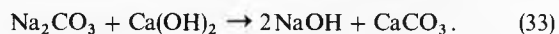
Natrij-hidroksid, NaOH, kemijski spoj s relativnom molekulskom masom 40,00, kristalna je bijela krutina koja poprima sivu boju u prisutnosti i vrlo malih količina primjesa. Trgovачko mu je ime *kaustična soda*. Izrazito je svojstvo natrij-hidroksida njegova velika reaktivnost prema vodi i ugljik-dioksidu u prisutnosti vlage. Zbog toga je vrlo teško čuvati natrij-hidroksid u čistom stanju, a nije jednostavno ni određivati njegova fizikalna i kemijska svojstva. Teškoće se također pojavljuju i prilikom mjerenja svojstava vodene otopine natrij-hidroksida zbog njegove sklonosti da lako stvara prezasićene metastabilne otopine.

Natrij-hidroksid tali se na relativno niskoj temperaturi (322 °C), a ključa na 1388 °C bez raspadanja. Pare natrij-hidroksida uglavnom se sastoje od dimera (NaOH)₂. Gustoća čvrstog natrij-hidroksida iznosi 2,13 g/cm³, a tekućeg na 350 °C iznosi 1,77 g/cm³. Suhu natrij-hidroksid vrlo je higroskopan, pa može služiti i kao sredstvo za sušenje. U suhom stanju ne reagira sa suhim ugljik-dioksidom, ali ga u prisutnosti vlage veže i prelazi u natrij-karbonat. Čvrsti natrij-hidroksid pokazuje stano-vitu reaktivnost prema željezu, kadmiju, kalciju, magneziju i cinku samo na povišenoj temperaturi, dok sa zlatom, srebrom, niklom i platinom uopće ne reagira.

Najvažniji tehnički oblik u kojemu se natrij-hidroksid primjenjuje u industriji jest njegova vodena otopina, tj. natrijeva lužina. Natrij-hidroksid vrlo se dobro otapa u vodi uz razvijanje topline. U 100 g vode otapaju se 42 g NaOH na temperaturi 0 °C, 109 g NaOH na 20 °C, a čak 342 g NaOH na 100 °C. Iz vodene otopine, već prema uvjetima, kristaliziraju različiti hidrati. Osim u vodi, natrij-hidroksid dobro se otapa i u alkoholima s manjom molarnom masom. Tako se na temperaturi 28 °C otopi 30,8 g NaOH u 100 g metanola, a 7,2 g NaOH u 100 g etanola.

Reakcije otopine natrij-hidroksida u kemijskom su pogledu reakcije jake lužine, pa neutralizacijom kiselina natrij-hidroksidom nastaju pripadne soli. S alkoholima natrij-hidroksid prelazi u alkoholate ili alkoksidi, a sa sumporovodikom daje sulfid (Na₂S) i natrij-hidrogensulfid (NaHS). Ta se reakcija primjenjuje za uklanjanje sumporovodika i nekih njegovih organskih derivata, npr. merkaptana iz nafte. Razrijeđena otopina natrij-hidroksida napada neplemenite kovine, npr. kositar, aluminij, cink i olovo, već na nižoj temperaturi, dok su nikal i željezo otporniji. Natrij-hidroksid reagira s amfoternim oksidima kao što su oksidi cinka, olova, kositra, aluminija i mangana, pri čemu nastaju natrijevi cinkati, plumbati, stanati, aluminati i manganati. Natrij-hidroksid nagriza staklo jer reagira sa silicij-dioksidom.

Proizvodnja natrij-hidroksida. Najstariji način priprave natrij-hidroksida, odnosno njegove vodene otopine, polazi od natrij-karbonata i kalcij-hidroksida (ili barij-hidroksida)



Kalcij-hidroksid ili barij-hidroksid lako se pripreve termičkim raspadom pripadnih karbonata i zatim reakcijom s vodom. Ta metoda priprave natrij-hidroksida, tzv. kaustifikacija sode,

u posljednje je vrijeme potpuno napuštena u gotovo svim industrijski razvijenim zemljama. Razlog je tome taj što se natrij-hidroksid dobiva u velikim količinama prilikom proizvodnje klor. U tom se postupku elektrolizom čiste koncentrirane otopine natrij-klorida na anodi razvija klor, na katodi vodik, dok se u elektrolitu stvara otopina natrij-hidroksida



Tehnička izvedba procesa već je opisana (v. *Elektroliza alkalijskih klorida*, TE 4, str. 405). To je danas glavna metoda za proizvodnju klor i natrij-hidroksida, koji se ubrajaju među najvažnije sirovine velike kemijske industrije, pa je elektroliza alkalijskih klorida posebno važan postupak. Zbog velike potražnje za klorom, koji je potreban u suvremenoj kemijskoj industriji za proizvodnju plastičnih masa, dobiva se tom metodom više natrij-hidroksida nego što se u industriji troši. Suvršak natrij-hidroksida prerađuje se u Evropi i Japanu s ugljik-dioksidom u natrij-karbonat, ili se umjesto sode primjenjuje u tehničkoj sintezi natrijskih soli i u reakcijama neutralizacije.

Čvrsti i skoro bezvodni natrij-hidroksid proizvodi se isparivanjem vode iz natrijeve lužine u posebnim postrojenjima od lijevanog željeza ili nikla. Isparivanje se danas provodi kontinuirano jednim od tri postupaka: kaskadnim dvostepenim ili trostepenim. U kaskadnom isparivanju više kotlova za destilaciju povezano je u niz kojim se iz kotla u kotao prelijeva otopina natrij-hidroksida, dok iz posljednjeg kotla istječe rastaljeni natrij-hidroksid. U navedenom nizu od kotla do kotla s porastom koncentracije raste temperatura otopine. U dvostepenom postupku prvo se jednostavnim isparivanjem koncentracija otopine poveća do 60% natrij-hidroksida, a zatim se u drugom stupnju ta otopina dalje uparuje indirektnim zagrijavanjem pomoću taline alkalijskih nitrata i nitrita. Tako se dobiva proizvod sa 98,5–99,5% NaOH. Natrij-hidroksid s još manje vode (< 0,5%) može se dobiti u trostepenom postupku, u kojemu se treći stupanj provodi uz sniženi tlak, pa se zaostala voda isparuje i uklanja vakumskim pumpama.

Čuvanje i upotreba natrij-hidroksida. Natrij-hidroksid dolazi na tržište kao 50%-tna otopina ili u čvrstom stanju u obliku ljsaka, kuglica i lijevanih komada. Ljuske su promjera 5–20 mm, debljine ~1,5 mm, a nasipna im je gustoća ~0,9 g/cm³. Zbog lake lomljivosti u ljskama se uvijek nalazi i nešto natrij-hidroksida u prahu. Promjer kuglica obično je 0,5–2,5 mm, a nasipna je gustoća ~1 g/cm³. Danas se najviše čvrstog natrij-hidroksida proizvodi u obliku kuglica, jer se one međusobno ne sljepljuju i ne lome i mnogo se lakše transportiraju. Natrij-hidroksid otprema se u trgovinu u vrećama od polietilena koje se mogu uložiti u obične vreće radi mehaničke zaštite.

Svakog se dana u prosjeku proizvede i potroši u svijetu više od 80000 t natrij-hidroksida. Ta se količina troši u vrlo različite svrhe. Glavni je potrošač natrij-hidroksida kemijska industrija, u kojoj natrij-hidroksid služi u prvom redu kao najvažniji i najjeftiniji kemijski reagens za postizanje željene bazičnosti u reakcijskim smjesama. U aluminijskoj industriji raščinjavanje boksita provodi se natrij-hidroksidom, koji se samo djelomično regenerira, pa se u prosjeku zbog gubitaka troši ~0,1 kg NaOH po kilogramu boksita. Većina sapuna u kemijском pogledu natrijske soli, pa se za njihovo dobivanje upotrebljava natrij-hidroksid. U petrokemijskoj industriji služi natrij-hidroksid za odstranjivanje sumpora iz nafte. Veliku primjenu ima natrij-hidroksid i u industriji papira, tekstila, umjetnih vlakana, stakla itd.

NATRIJ-NITRAT

Natrij-nitrat, NaNO₃, najvažniji je nitrat koji se pojavljuje u prirodi. Manjih nalazišta ima u Indiji, SSSR, Maloj Aziji, sjevernoj Africi, Kaliforniji, Peruu, Boliviji, Argentini i Kolumbiji, ali su tehnički važna samo nalazišta u sjevernom Čileu, pa se stoga natrij-nitrat naziva i *čilskom salitrom*. U Jugoslaviji ima natrij-nitrata u Makedoniji. Primjese u rudama čilske salitre jesu pijesak i glina, te različite soli, među kojima je najviše natrij-klorida, a zatim natrij-sulfata, magnezij-sulfata, kalcij-sulfata i u malim količinama kalcij-jodata. Sirova je čilska

salitra siva ili smeđa masa, dok je u čistom stanju natrij-nitrat bezbojna ili bijela tvar.

O porijeklu nalazišta natrij-nitrata mnogo se raspravlja. Kao mogući izvori i objašnjenja za nastajanje prirodnih nitrata spominju se *guano* (produkt raspada ptičjih leševa i izmeta na obalama Južne Amerike), stvaranje dušikovih oksida prilikom sijevanja munja, kemijsko vezanje dušika i pretvorba u okside pomoću bakterija, i konačno vulkanska aktivnost. Oksidi dušika lako prelaze na zraku djelovanjem vode u nitratnu kiselinu koja sa sodom daje natrij-nitrat. Općenito se drži da su se nitrati premještali na mnoge lokacije pomoću podzemnih voda, koje su se, izbijajući na površinu, isparivale uz kristalizaciju otopljenih soli. Zbog velike topljivosti natrij-nitrata u vodi velika ležišta natrij-nitrata mogla su se održati samo u sušnim i pustinjanskim predjelima kao što je sjeverni dio Čilea.

Ležišta natrij-nitrata u Čileu otkrili su već prvi španjolski osvajači u prvoj polovici XVI st. Kasnije se pobliže odredila granica ležišta koja se prostiru na istočnim padinama obalnog pojasa u sjevernom Čileu na nadmorskoj visini 1200–2300 m. Duljina rudnog pojasa iznosi ~650 km, a širina 8–65 km. Ležišta se nalaze 0,5–1 m ispod površine pjeskovite zemlje, a debljina mu se mijenja od 15 cm do 4 m. Sastav ležišta vrlo je promjenljiv. U prosjeku bogatiji slojevi sadrže 28–50% NaNO₃, a siromašniji 12–13% NaNO₃. Ranije su se iskorištavali samo bogatiji slojevi, no kasnije se s razvitkom mehanizacije i preradbe rude ležište počelo iskorištavati u potpunosti. Masa je natrij-nitrata u ležištima u Čileu golemu i nije nikada bila točno procijenjena, osim na pojedinim dijelovima rudnog pojasa. Tehničko iskorištavanje čilske salitre započelo je u prvoj polovici XIX st., a do prvoga svjetskog rata činilo je 70–80% svjetske proizvodnje dušikovih spojeva. Tijekom prvog svjetskog rata ekonomskom blokadom Njemačke spriječen je u Njemačku uvoz čilske salitre koja je služila za proizvodnju eksploziva. To je pridonijelo usavršavanju tehničke proizvodnje nitratne kiseline katalitičkom oksidacijom amonijaka prema Ostwaldovu postupku. Tako dobivena nitratna kiselina postala je izvor za proizvodnju nitrata, pa se izvoz prirodnog natrij-nitrata iz Čilea drastično smanjio. Udio natrij-nitrata u svjetskoj proizvodnji dušikovih spojeva danas je manji od 1%.

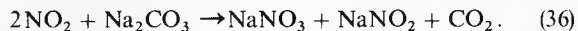
Svojstva. Natrij-nitrat relativne molekulske mase 85,00 bijela je krutina koja kristalizira u trigonskom kristalnom sustavu. Njena gustoća na temperaturi 20 °C iznosi 2,26 g/cm³. Kristali se tale na 308 °C, a na temperaturi višoj od 380 °C raspadaju se na dušik, kisik, natrij-peroksid, natrij-oksidi i dušikove okside. Natrij-nitrat odlikuje se vrlo dobrom topljivošću u vodi koja raste s povišenjem temperature. Tako se na 20 °C otopi 88 g, a na 100 °C otopi se 180 g natrij-nitrata u 100 g vode. Tvrdća natrij-nitrata iznosi 1,5–2 prema Mohsovoj skali.

Dobivanje. Danas se natrij-nitrat dobiva iz prirodnih ležišta i sintezom. Postupak dobivanja iz prirodnih ležišta sastoji se u bitu u odstranjivanju primjesa koje se nalaze u čilskoj salitri. Prvi takav postupak datira još iz 1813. godine, dok je najpoznatiji postupak braće Guggenheim, koji je uveden u industriju 1926. godine, a još je i danas glavna metoda za dobivanje natrij-nitrata iz čilske salitre. Provodi se na relativno niskoj temperaturi, ~40 °C, pri čemu se iz usitnjene sirovine izlužuje samo natrij-nitrat, a većina primjesa, primjerice natrij-sulfat i natrij-klorid, ostaju neotopljeni u mulju. Izluživanje je protustrujno i kontinuirano, a pročišćena otopina uvodi se u okomite kristalizatore. Nakon hlađenja otopine i kristalizacije dobiveni se kristali natrij-nitrata odijele centrifugiranjem, a zatim se pročišćuju prevođenjem u talinu i odjeljivanjem preostalih primjesa. Konačni proizvod dobiva se u iskorištenju 85–88%, a sadrži ~98,5% natrij-nitrata.

Zahvaljujući sve savršenijoj i jeftinijoj proizvodnji amonijaka sintetski način dobivanja natrij-nitrata mnogo je važniji. U tom se postupku dušik iz zraka veže u amonijak (v. *Dušik*, TE 3, str. 494). Amonijak se katalitički oksidira u nitratnu kiselinu (v. *Dušik*, TE 3, str. 506), koja u reakciji sa sodom daje natrij-nitrat



Sinteza se može voditi i tako da se dušik-dioksid, dobiven oksidacijom amonijaka, izravno apsorbira u otopini sode



Propuhivanjem zraka kroz reakcijsku otopinu oksidira se natrij-nitrit u nitrat. Nakon uparivanja iz otopine kristalizira natrij-nitrat koji je za mnoge tehničke svrhe dovoljno čist. Vrlo čista sol može se dobiti prekrizacijom.

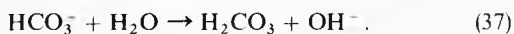
Sintetski natrij-nitrat obično je fino zrnata bijela sol. Veći kristali, koji su poželjni u nekim područjima primjene (npr. za umjetno gnojenje), pripremaju se polaganim hlađenjem vruće zasićene otopine.

Upotreba. Najveći dio proizvedenog natrij-nitrata upotrebljava se kao umjetno gnojivo, a zatim služi u proizvodnji dinamita i crnog baruta, te u industriji stakla i emajla. Manje količine troše se za industrijsko dobivanje kemikalija kao što su kalij-nitrat, natrij-nitrit, natrij-arsenat i intermedijeri u proizvodnji boja i pigmenata, zatim u metalnoj industriji, u preradbi kože, u pripremi penicilinskih kultura, a služe i kao sredstvo za prijenos topline, za konzerviranje i za bistrjenje otpadnih voda. Poznata je i primjena natrij-nitrata u medicini. Veće doze natrij-nitrata otrovne su za ljude i životinje.

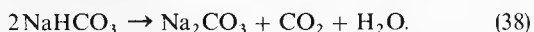
NATRIJ-HIDROGENKARBONAT

Natrij-hidrogenkarbonat, NaHCO_3 , kemijski spoj s relativnom molekulskom masom 84,01, primarna je natrijeva sol karbonatne kiseline. Trgovački mu je naziv *soda bikarbona*. U prirodi se pojavljuje kao mineral trona, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (v. poglavlje o natrij-karbonatu). Kristalizira u monoklinskim prizmama, a gustoća mu iznosi $2,22 \text{ g/cm}^3$. U 100 g vode otapa se 6,9 g NaHCO_3 na temperaturi 0°C , 9,6 g na 20°C , 14,5 g na 50°C i 23,6 g na 100°C . U prisutnosti natrij-karbonata topljivost se smanjuje, a na temperaturi višoj od 21°C taloži se iz otopine dvostruka sol (trona), $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Vodena otopina natrij-hidrogenkarbonata reagira slabo bazično zbog blage hidrolize



Zagrijavanjem se čvrsti natrij-hidrogenkarbonat ne tali, već se raspada i tvori karbonat



Natrij-hidrogenkarbonat dobiva se u velikim količinama kao međuprodukt u Solvayevu postupku za proizvodnju sode. Međutim, taj je natrij-hidrogenkarbonat onečišćen, i to osobito amonijevim solima, pa nema komercijalne vrijednosti. Čisti spoj priprema se iz otopine čistog natrij-karbonata. U tu se svrhu polazi od čvrstog, čistog natrij-karbonata koji se otapa u vodi, ili se vodenom parom razara sirovi i nečisti natrij-hidrogenkarbonat. Nakon filtriranja otopina se na temperaturi $\sim 40^\circ\text{C}$ zasiti vrlo čistim ugljik-dioksidom. Pri tom soda prelazi u natrij-hidrogenkarbonat, koji se ohlađivanjem otopine iz nje izlučuje i nakon centrifugiranja suši vrućim zrakom. Dobiveni produkt sadrži 99,8–99,9% NaHCO_3 .

Najveće količine natrij-hidrogenkarbonata troše se za proizvodnju praška za pecivo, zatim u medicini za neutralizaciju želučane kiseline. Soda bikarbona sastavni je dio praška za stvaranje pjene, a primjenjuje se također u proizvodnji bezalkoholnih pića, tekstila, papira, keramike, punila za vatrogasne aparate itd. U praškastom stanju soda bikarbona prelazi pod utjecajem vlage u grumene i lako preuzima mirise iz okoliša, pa je treba čuvati u suhim i zatvorenim spremištima.

OSTALI SPOJEVI NATRIJA

Natrij-amid, NaNH_2 , bijela krutina relativne molekulske mase 39,02, tali se na 210°C , a ključa uz raspadanje na 400°C . Voda razara natrij-amid, pa se on mora čuvati uz isključenje vlage. Ranije su se velike količine natrij-amida

trošile u Castnerovu postupku za sintezu natrij-cijanida, dok je danas glavna tehnička primjena natrij-amida u sintezi indiga i nekih drugih kemikalija.

Natrij-cijanid, NaCN , bezbojna kristalna tvar relativne molekulske mase 49,01, tali se na temperaturi 563°C , a ključa na 1496°C . Gustoća mu je $1,6 \text{ g/cm}^3$, a u 100 g vode može se otopiti 45 g NaCN . Natrij-cijanid vrlo je jak krvni otrov. Njegova tehnička važnost leži u cijanizaciji, tj. u oplemenjivačkom postupku za rude zlata i srebra (v. *Cijanizacija*, TE 2, str. 641). Prema tom postupku fino samljevena ruda izlučuje se u slaboj otopini alkalijskih cijanida male koncentracije. Time se zlato ili srebro prevode u topljiv cijanidni kompleks, iz kojeg se redukcijom pomoću cinka dobiva metalno zlato, odnosno srebro.

Natrij-cijanid prije se proizvodio prema Castnerovu postupku, u kojemu se od natrija i amonijaka ili dušika prvo pripremao natrij-amid, NaNH_2 , zatim se reakcijom s drvenim ugljenom na 600°C preveo rastaljeni amid u natrij-cijanamid, a zatim se on na još višoj temperaturi raspadao u cijanid.

Sa snažnim razvojem industrije plastičnih masa i upotrebom natrij-cijanida u proizvodnji najlona pronašao se jeftiniji izvor cijanida. Bio je to cijanovodik, HCN , koji se dobivao izravnom sintezom iz elemenata. Tada je Castnerov postupak napušten, pa se natrij-cijanid priprema neutralizacijom otopine natrij-hidroksida cijanovodikom. Nakon neutralizacije otopina se koncentrira uparivanjem, zatim slijedi kristalizacija, centrifugiranje i sušenje dobivenog natrij-cijanida.

Osim za cijanizaciju i u proizvodnji umjetnih vlakana, natrij-cijanid upotrebljava se i u metalurgiji prilikom termičke obradbe metala, zatim u proizvodnji pigmenata i u elektrokemijskoj industriji za pripravu elektrolitnih kupki, posebno za spojeve plemenitih metala. Iz otpadnih voda takvih postrojenja otrovni cijanidi uklanjaju se oksidacijom u cijanate i druge bezopasne produkte pomoću klora u lužnatoj sredini.

Natrij-nitrit, NaNO_2 , bezbojna je tvar, tali se na 271°C , a raspada na temperaturi $\sim 320^\circ\text{C}$. Gustoća mu je $2,17 \text{ g/cm}^3$ i dobro se otapa u vodi. Dobiva se apsorpcijom dušikovih oksida u otopini natrij-karbonata. U kemijskom pogledu natrij-nitrit odlikuje se redukcijskim djelovanjem, a tehnički se primjenjuje u sintezi azo-bojila i drugih organskih spojeva koji sadrže dušik, prilikom termičke obradbe metala, konzerviranja mesa, zatim kao inhibitor korozije itd.

Natrij-superoksid, NaO_2 , bijela je tvar gustoće $2,21 \text{ g/cm}^3$. Izgaranjem natrija u suhom zraku ili kisiku dobiva se natrij-peroksid, Na_2O_2 , koji pod tlakom kisika od 150 bara i na povišenoj temperaturi od 450°C daje natrij-superoksid. Iako se superoksidi težih alkalijskih kovina, npr. kalija, rubidija i cezija, mogu prirediti neposrednom reakcijom s kisikom bez povišenja tlaka i temperature, natrij-superoksid tehnički je najpogodniji alkalijski superoksid zbog manje molarne mase i niske cijene natrija. Važna primjena natrij-superoksida je u aparatima za disanje, gdje je istisnuo kalij-superoksid. Ti aparati sadrže natrij-superoksid i upotrebljavaju se kao zrakoplovne maske u bolnicama, podmornicama, rudnicima, zrakoplovima, svemirskim brodovima itd. U maski se djelovanjem ugljik-dioksida što ga ugrožena osoba izdiše oslobađa kisik prema sljedećim kemijskim reakcijama:



PROIZVODNJA I POTROŠNJA NATRIJA I NJEGOVIH SPOJEVA

Elementarni natrij. Godišnja proizvodnja elementarnog natrija u svijetu porasla je od približno 5500 kg u 1854. godini na otprilike $300 \cdot 10^6 \text{ kg}$ u 1978. godini. Najveći proizvođač natrija na svijetu jesu Sjedinjene Američke Države (tabl. 4). Oko 80% svjetske proizvodnje natrija upotrebljava se u sintezi tetraalkilolova, koje se dodaje motornom benzinu kao antidetonator. Kako su to veliki onečišćivači čovječjeg okoliša, mogle bi se dogoditi bitne promjene u svjetskoj proizvodnji

natrija ako se zabrani njihova upotreba. Međutim, očekuje se da će se sve više natrija trošiti u druge svrhe, npr. u proizvodnji natrij-sumpornih baterija, sredstava za hlađenje u nuklearnim oplođnim reaktorima, u preradbi upotrijebljenih ulja itd.

U Jugoslaviji nema industrijske proizvodnje natrija, pa se sve potrebe za elementarnim natrijem namiruju iz uvoza. U 1982. godini uvezeno je u Jugoslaviju 945 t natrija, od toga najviše iz SAD.

Tablica 4
NAJVAŽNIJI SVJETSKI PROIZVOĐAČI ELEMENTARNOG NATRIJA

Zemlja	Mjesto	Tvrtka	Godišnji kapacitet t
Sjedinjene Američke Države	Niagara Falls, New York	DuPont	48 000
	Memphis, Tennessee	DuPont	22 000
	Baton Rouge, Louisiana	Ethyl Corp.	41 000
	Pasadena, Texas	Ethyl Corp.	27 000
	Ashtabula, Ohio	Reactive Metals Inc.	34 000
SR Njemačka	Knapsack	Degussa	26 000
Francuska	Pomblière	Métaux Spéciaux S. A.	12 000
Engleska	Ellesmereport	The Associated Octel Comp. Ltd.	20 000
	Runcorn	Imperial Chemical Industries Ltd.	15 000
Japan	Tokio	Nippon Soda Co. Ltd.	9 000

Natrij-klorid. Svjetska proizvodnja natrij-klorida iznosila je 1968. godine 127,6 milijuna tona, 1973. godine 151,6 milijuna tona, a 1980. godine 64,7 milijuna tona. Najveći proizvođač natrij-klorida jesu SAD, kojih udio u svjetskoj proizvodnji iznosi oko 25%, zatim slijede Kina (12%), SSSR (10%), Savezna Republika Njemačka (8,5%), Indija (5,5%). (tabl. 5).

Tablica 5
SVJETSKA PROIZVODNJA NATRIJ-KLORIDA (u tisućama tona)

Zemlja	Godina		
	1968.	1973.	1980.
SAD	37443	39834	36607
Kina	—	20000	17280
SSSR	11011	12860	14606
SR Njemačka	8127	9677	12655
Indija	5044	6860	8004
Francuska	4415	6117	7103
Kanada	4413	5048	7029
Velika Britanija	7734	8374	6586
Meksiko	3710	4319	5987
Australija	914	3671	5335
Rumunjska	2368	3296	5056
Poljska	2634	3078	4533
Italija*	3908	3707	3997
Španjolska	1855	2009	3509
Nizozemska	2414	3059	3464
Njemačka DR	1970	2286	3128
Brazil	1248	1855	2994
Japan	944	1049	1112

* Uključujući i solne otopine.

Ukupna proizvodnja soli u Jugoslaviji iznosila je 1979. godine 350 000 tona, a 1982. godine porasla je na 428 000 tona (tabl. 6). Proizvođači soli u Jugoslaviji jesu kombinat Sodaso u Tuzli i solane u Piranu u Sloveniji, u Pagu, Ninu i Stonu u Hrvatskoj i u Ulcinju u Crnoj Gori.

Natrij-karbonat. Glavni proizvođači natrij-karbonata jesu SAD, koje su 1980. godine proizvele ukupno 7,5 milijuna tona sode, a od toga je oko 70% dobiveno iz prirodnih ležišta.

Tablica 6
PROIZVODNJA NATRIJ-KLORIDA U JUGOSLAVIJI

Proizvod	Područje	Godina			
		1979.	1980.	1981.	1982.
Morska sol (t)	SFRJ	20500	22081	36185	37980
	Crna Gora	5200	13318	20904	12000
	Hrvatska	9200	3063	11734	21150
	Slovenija	6100	5700	3547	4830
Kamena sol (t)	Bosna i Hercegovina	137441	168921	192579	198500
Vakuumirana sol (t)	Bosna i Hercegovina	192000	186976	188976	191746
Solna otopina (m ³)	Bosna i Hercegovina	2111000	1979000	2136000	2342000

Njih slijede SSSR, Engleska, Kina, Francuska, Bugarska i SR Njemačka (tabl. 7). U tablici nedostaju podaci za proizvodnju u Engleskoj, koja je još 1972. godine proizvela više od 1,5 milijuna tona sode. Ukupna svjetska proizvodnja sode iznosila je 1980. godine 26,6 milijuna tona.

Jedina tvornica sode u Jugoslaviji nalazi se u Lukavcu kod Tuzle, koja je 1979. godine proizvela 164 000 t, 1980. godine 129 069 t, 1981. godine 147 156 t, a 1982. godine 181 880 t sode. U 1982. godini Jugoslavija je uvezla 89 128 t sode, od toga najviše iz Rumunjske i Njemačke DR.

Tablica 7
PROIZVODNJA SODE I NATRIJ-HIDROKSIDA U 1980. GOD. (u tisućama tona)

Zemlja	Soda	Natrij-hidroksid
SAD	7523	10233
SSSR	4780	2755
Kina	1613	1923
Francuska	1560	1333
Bugarska	1449	162
SR Njemačka	1411	3177
Japan	1355	3063
Rumunjska	937	723
Njemačka DR	866	626
Poljska	762	416
Indija	535	549
Meksiko	406	224
ČSSR	123	325
Kanada	—	1459
Italija	—	953

Natrij-sulfat. Najveći proizvođač natrij-sulfata u svijetu jesu Sjedinjene Američke Države, a u Evropi je to SR Njemačka. Svjetska proizvodnja natrij-sulfata iznosila je 1974. godine 5,5 milijuna tona, a u Jugoslaviji je u 1982. godini proizvedeno 45 629 tona.

Natrij-hidroksid. Sjedinjene Američke Države najveći su proizvođač natrij-hidroksida u svijetu, a slijede ih SR Njemačka, Japan i SSSR (tabl. 7). Svjetska proizvodnja natrij-hidroksida u 1980. godini iznosila je 31,5 milijuna tona. U Jugoslaviji se natrij-hidroksid proizvodi kaustifikacijom sode samo u Lukavcu kod Tuzle, a elektrolizom vodene otopine natrij-klorida u nekoliko tvornica. To su Jugovinil kod Splita, Tovarna kemičnih izdelkov (TKI) u Hrastniku, Elektrobosna u Jajcu, OHIS u Skopju, Incel u Banjoj Luci te tvornice u Sremskoj Mitrovici i Ivankogradu. Nove su tvornice za elektrolizu vodene otopine natrij-klorida planirane u Pančevu, Tuzli i u petrokemijskom kombinatu u Hrvatskoj. U Jugoslaviji je 1979. godine proizvedeno 102 000 t, 1980. godine 136 385 t, 1981. godine 177 212 t, a 1982. godine 169 201 t natrij hidroksida. U 1982. godini uvezeno je u Jugoslaviju 5020 t čvrstog natrij-hidroksida iz Poljske i 187 619 t vodene otopine natrij hidroksida, a izvezeno je 6258 t čvrstog natrij-hidroksida u SSSR.

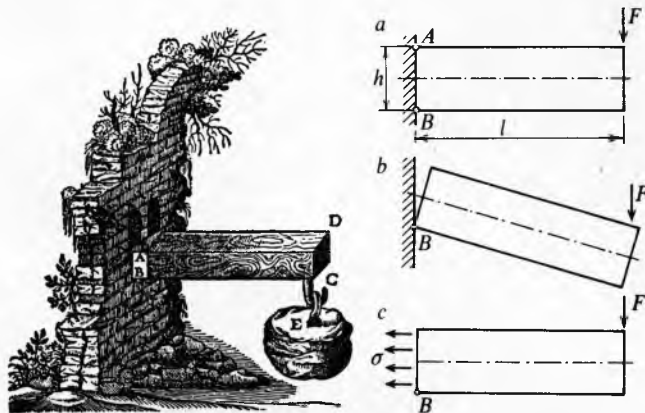
LIT.: Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Natrium, System-Nr. 21, Erg.-Bd. Lfg. 2. Verlag Chemie, Weinheim, New York 1965. — F. A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry. Interscience Publishers, New York 1972. — J. C. Bailar Jr. et al., Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 1. Pergamon Press, New York 1973. — S. Pribičević, Lj. Milosavljević, Natrium-hlorid, I, Osnovi tehnologije. Sodaso, Tuzla 1975. — R. C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, Cleveland 1977. — I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija. Školska knjiga, Zagreb 1978. — Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 17. Verlag Chemie, Weinheim, New York 1979.

N. Pribičić

NAUKA O ČVRSTOĆI, tehnička disciplina koja proučava čvrstoću, krutost i stabilnost dijelova konstrukcija i strojeva i jednostavnijih konstrukcijskih cjelina. Čvrstoća konstrukcije jest sposobnost prenošenja sile i opterećenja bez loma, trajnih plastičnih deformacija ili oštećenja (pukotina). Krutost konstrukcije jest otpornost konstrukcije prema deformiranju. Elastična stabilnost konstrukcije jest sposobnost konstrukcije da zadrži početan ravnotežni oblik. Gubitak elastične stabilnosti naziva se izvijanje.

Osim naziva nauka o čvrstoći upotrebljava se i naziv *otpornost materijala*. Oba su naziva tradicionalna i ne odgovaraju u potpunosti. Ne radi se o otpornosti (čvrstoći) materijala, nego o čvrstoći dijelova konstrukcija! Međutim, osim čvrstoće proučava se još krutost i stabilnost, pa ni naziv nauka o čvrstoći nije potpuno prikladan, iako je bolji od naziva otpornost materijala. Bolji naziv bio bi *mekanika deformabilnih čvrstih tijela*, analogno nazivu mehanika krutih tijela i mehanika fluida. Iste probleme proučava teorija elastičnosti, teorija plastičnosti i teorija viskoelastičnosti i viskoplastičnosti, što su sve grane mehanike kontinuuma. Međutim, rješavanje problema, svrha i metode rješavanja različiti su u mehanici kontinuuma i u nauci o čvrstoći. Nauka o čvrstoći u prvom je redu tehnička (inženjerska) disciplina kojoj je svrha da što jednostavnijim metodama na zadovoljavajući, približan način riješi probleme tehničke prakse. Ponekad se susreće i naziv *elastostatika*, koja proučava statičke probleme elastičnih tijela. Ni taj naziv nije dobra zamjena za naziv nauka o čvrstoći, jer nauka o čvrstoći proučava i neelastična tijela i dinamičke probleme, pa se čini opravdanim zadržati naziv nauka o čvrstoći ili mehanika deformabilnih čvrstih tijela.

Već na početku razvoja civilizacije, kad su se počele graditi veće zgrade, hramovi, mostovi, brodovi, jednostavni strojevi i naprave, bilo je potrebno da se sakupe podaci o svojstvima pojedinih konstrukcijskih materijala i oblika tijela. Bez sumnje su postojala iskustvena pravila o određivanju dimenzija pojedinih dijelova konstrukcija, jer bi bez njih bilo nemoguće izgraditi veličanstvene građevine i spomenike izgrađene još u starom vijeku. Osobito su se svojim graditeljstvom isticali graditelji Rimskog Carstva. Poznate su njihove palače, hramovi, arene, bazilike, akvedukti, te katapult i drugi ratni i radni strojevi. Nešto o metodama njihova graditeljstva poznato je iz knjige *De architectura libri decem* od Marka Poliona Vitruvija. Najveći dio znanja koji su sakupili Grci i Rimljani i drugi stari narodi izgubljen je u toku ranoga srednjeg vijeka.



Sl. 1. Galilejevo rješenje savijanja grede od 1638. Lijevo originalni crtež: desno: a zadana greda, b pretpostavljeni lom grede, c pretpostavljeni raspored sile (naprezanja) u presjeku

Prve značajne pokuse o ponašanju i čvrstoći materijala obavio je Leonardo da Vinci na prijelazu iz XV u XVI stoljeće. On je ispitivao čvrstoću žice, greda i stupova. Došao je do ispravnog zaključka da je čvrstoća grede na dva oslonca proporcionalna širini i obrnuto proporcionalna rasponu. Nije zabilježeno da li je ispitivao utjecaj visine grede. G. Galilei je prvi pokušao da analitički odredi čvrstoću pojedinih dijelova konstrukcija. Utvrdio je da čvrstoća geometrijski sličnih tijela opada s porastom dimenzija. Poznata su njegova razmatranja o savijanju štapa. On je pogrešno pretpostavio da su sile (naprezanja) pri savijanju jednoliko raspodijeljene po visini presjeka grede i da se greda pri lomu okreće oko najniže točke oslonca B (sl. 1). Uz tu pretpostavku ravnoteža momenata unutrašnjih i vanjskih sila oko točke B daje

$$\sigma b h \frac{h}{2} = Fl, \text{ odnosno eksplicitno}$$

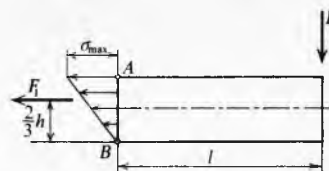
$$\sigma = 2 \frac{Fl}{bh^2}. \quad (1)$$

Točno rješenje glasi

$$\sigma_{\max} = 6 \frac{Fl}{bh^2}. \quad (2)$$

Galilejevo rješenje (1) razlikuje se samo za konstantu od točnog rješenja (2). Svoja istraživanja Galilei je objavio u djelu *Discorsi e dimostrazioni matematiche intorno a due nuove scienze attenenti alla meccanica & i movimenti locali*, Leiden 1638.

Problem savijanja grede obrađivao je i E. Mariotte. On je u radu objavljenom 1690. zadržao pretpostavku da neutralna linija prolazi kroz donji brid presjeka, ali je uveo pretpostavku da naprezanja linearno rastu prema slici 2.



Sl. 2. Mariotteovo rješenje savijanja grede od 1690.

Ravnoteža momenata oko točke B daje $\frac{1}{2} \sigma_{\max} b h \frac{2}{3} h = Fl$, odnosno eksplicitno

$$\sigma_{\max} = 3 \frac{Fl}{bh^2}. \quad (3)$$

To je rješenje bliže točnomu od Galilejeva. Parent je također razmatrao savijanje grede. On je 1713. objavio dva rada. U prvome je pokazao da Mariotteovo rješenje može vrijediti samo za pravokutan presjek i izveo je izraz za kružni presjek. U drugom radu je pošao od pretpostavke da neutralna os prolazi kroz sredinu presjeka i došao do ispravnog rješenja. Njegov je rad, međutim, ostao nezapažen, pa su se mnogi inženjeri i dalje služili Mariotteovim rješenjem. Točno rješenje problema savijanja grede izveo je 1773. godine Ch. de Coulomb ne poznajući Parentovo rješenje. On je 1784. riješio problem uvijanja okruglog štapa i uveo pojam modula smicanja.

Zakon linearne ovisnosti opterećenja i pomaka, odnosno naprezanja i deformacija postavio je 1660. godine R. Hooke na temelju pokusa s oprugama te ga objavio u obliku anagrama *CEIHNOSSTTUV*. Međutim, taj zakon, danas poznat kao Hookeov zakon, objavljen je tek 1678. u knjizi *De potentia restitutiva* u obliku *UT TENSIO SIC VIS*, tj. kakva sila, takvo produljenje, što je bilo sadržano u anagramu iz 1660. godine. Th. Young je 1807. matematički formulisao Hookeov zakon za jednoosno rastezanje i uveo pojam modula elastičnosti, koji se po njemu naziva i *Youngov modul*. Taj je zakon 1828. dopunio S. D. Poisson i uveo pojam koeficijenta poprečne konstrukcije pri rastezanju, koji se po njemu naziva *Poissonov koeficijent* ili *Poissonov omjer*.

Znatno su pridonijeli razvoju teorije elastičnosti i analitičkim metodama u nauci o čvrstoći švicarski matematičari, braća Jacob i Johann Bernoulli. Oni su razmatrali deformacije grede pri savijanju. Jacob Bernoulli je uveo pretpostavku da pri savijanju poprečni presjeci ostaju ravni. On je 1694. utvrdio da je zakrivljenost elastične linije proporcionalna momentu savijanja. Daniel Bernoulli, Johannov sin, prvi je izveo diferencijalnu jednadžbu poprečnih vibracija štapa. L. Euler, učenik D. Bernoullija, također je proučavao elastične linije. On je 1744. izveo izraz za kritičnu silu izvijanja vitkog štapa. A. Cauchy je 1822. u radu koji je predložio Francuskoj akademiji znanosti, po prvi put definirao prostorno stanje naprezanja i izveo jednadžbu ravnoteže diferencijalnog elementa. Prvi rad iz teorije ploča objavio je C. L. Navier 1820. On je također prvi dao opći pristup rješavanju statički neodređenih zadataka. Teoriju savijanja ploča razradili su dalje S. D. Poisson, G. R. Kirchhoff i drugi. J. C. Žuravski je izveo (1844) izraz za posmična naprezanja pri savijanju grede. E. Winkler je (1858) riješio problem savijanja debeloga zakrivljenog štapa metodama nauke o čvrstoći. Točno rješenje tog problema dao je 1881. M. Golovin. Uvijanja nekih neokruglih presjeka riješio je 1852. B. de St. Venant. Godine 1857. E. Clapeyron izveo je jednadžbu triju momenata (Clapeyronova jednadžba). J. C. Maxwell je 1870. izveo poučak o recipročnosti uplivnih koeficijenata (Maxwellov poučak), a A. Castigliano je 1873. izveo svoj prvi poučak. O. Mohr je objavio rad o kružnicama naprezanja 1895.

Elementi tehničkih konstrukcija. Svaka tehnička konstrukcija sastavljena je od jednostavnijih oblika, kao npr. ravni i zakrivljeni štapovi, ploče, ljuske, stijene, diskovi, prsteni, debele cijevi.