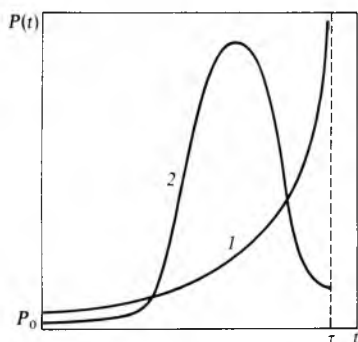


pinč-efekt, magnetna kompresija, jonociklotronska i jonoakustička nestabilnost, relativistički snopovi, radiofrekventno i lasersko grejanje, itd.). Kao najperspektivniji uređaji za magnetno održavanje danas se smatraju *stelerator* i *tokamak*; to su toroidalni uređaji s magnetnim poljima koja imaju tzv. rotacionu transformaciju, a međusobno se razlikuju po tome što je u prvom magnetno polje generirano spoljnim strujama, kroz navojke izvan torusa, dok u drugom važnu ulogu u ovome imaju struje plazme. Na sl. 14 je shematski prikaz specifičnosti magnetnog polja s rotacionom transformacijom, u najjednostavnijem slučaju toroidalnog oblika uređaja. Ako se u nekom preseku torusa normalnom na osu uoči bilo koja tačka P_0 i magnetna linija sile koja kroz nju prolazi, ta se linija u polju s rotacionom transformacijom ne zatvara, već posle obilaska oko torusa prolazi kroz tačku P_1 , a zatim, posle još jednog obilaska, kroz P_2 , itd. Izuzetak čini tzv. magnetna osa (tačka O) koja se ne mora poklapati s geometrijskom osom torusa. Magnetno polje ima svojstvo rotacione transformacije ako su za svaku magnetnu liniju sile (izuzev magnetne ose) uglovi P_0OP_1 , P_1OP_2 , itd. međusobno jednaki. Ako bi taj ugao bio jednak $2\pi p$, gde je p racionalan broj, magnetna linija sile bi se posle određenog konačnog broja obilaska oko torusa zatvorila sama u sebe. U protivnom, svaka linija obrazuje magnetnu površinu, i upravo takva polja se koriste u steleratoru i tokamaku. Da bi plazma zahvaćena u uređaju bila stabilna, konstrukcija magnetnog polja treba da obezbedi porast ugla rotacione transformacije s udaljenjem od magnetne ose.



Sl. 14. Magnetno polje sa rotacionom transformacijom



Sl. 15. Nickolovov teorijski profil laserskog impulsa (1) i tipičan oblik impulsa postojećeg gasnog lasera (2), oba približno jednako trajanja od oko 10 ns

Pri *inercionom održavanju* plazme kristalići se deuterijumova leda (dimenzija nekoliko desetaka mikrona) sa svih strana ravnomerno impulsno obasjavaju laserskim snopovima velike snage (u prvom od uređaja SHIVA, iz 1977, primenjeno je 20 lasera s neodimskim staklom ukupne snage $2 \cdot 10^{13}$ W i trajanjem impulsa manjim od 1 ns). Takvim postupkom se veoma brzo formira oblačić visokotemperaturne guste deuterijumove plazme (koncentracija približno jednaka onoj u kristalu, tj. reda veličine 10^{28} m⁻³); širenje tog oblačića kontrolišu sile inercije ($F_{in} = -m\ddot{v}$), te njegovo rasplinjavanje ide srazmerno sporo (pri navedenim gustinama Lawsonov kriterijum je zadovoljen već s vremenima održavanja od nekoliko nanosekundi, tj. pre nego što dimenzije oblačića dostignu nekoliko milimetara). Iako u svetu već radi više uređaja ove vrste, oni još nisu ekonomski isplativi, prvenstveno zbog malog stepena korisnog dejstva lasera (manje od 0,1% za laser s neodimskim staklom) i zbog nedo-

voljno delotvorne apsorpcije laserskog zračenja u čvrstoj meti. Perspektive termonuklearne fuzije s inercionim održavanjem plazme vezane su za razvoj novog tipa lasera (koji je već dobio naziv Brand-X), kojemu bi stepen korisnog dejstva morao biti ~10%. On bi morao biti gasni, da se ne bi neprestano moralo voditi računa o optičkom probouju aktivne sredine, i emitovati na što kraćoj talasnoj dužini. Nadalje, zbog specifičnosti procesa apsorpcije zračenja velike snage u čvrstoj meti, morao bi imati impuls sa tzv. Nickolovskim profilom:

$$P(t) = P_0(1 - t/\tau)^{-2},$$

gde je $P_0 \approx 10^{12}$ W, $\tau \approx 10^{-8}$ s, a $P(t)$ je snaga emitovana u momentu t računatom od početka impulsa. U dosadašnjim gasnim laserima s impulsnim režimom rada profil impulsa je bitno drukčiji (sl. 15). Postoje i pokušaji da se inerciono konfiniranje plazme ostvari zamenjujući lasere jakostrujnim snopovima brzih elektrona.

Primene plazme čvrstog tela. Kvantno degenerisana plazma, posebno u poluprovodnicima, takođe se široko koristi. Poluprovodničke diode i tranzistori, s mnogobrojnim i raznovrsnim primenama u elektronici, kompjutorskoj tehnici, automatici i telekomunikacijama, predstavljaju dobro i opšte poznate primere (v. *Elektronika, sastavni dijelovi*, TE 4, str. 471). Poluprovodnički laseri (v. *Laser*, TE 7, str. 474), u kojima se inverzna populacija dobija na vrlo jednostavan način, korišćenjem poluprovodničkih dioda sa p-n spojem pri jakoj degeneraciji i oblasti p i n (jako legiranje), spadaju u energetske najdelotvornije lasere. Veoma su podesni za mnoge primene, između ostalog za optičku telekomunikaciju, zahvaljujući jednostavnosti metoda pumpanja (dovoljan je izvor napona 1,5 V koji daje struju od 10...100 mA) i lakoći modulacije izlaznog zračenja moduliranjem injezione struje.

LIT.: S. Glasstone, R. H. Lovberg, *Controlled Thermonuclear Reactions*. D. Van Nostrand Co., Princeton 1961. — J. A. Shercliff, *A Textbook of Magnetohydrodynamics*. Pergamon Press, Oxford 1965. — G. Schmidt, *Physics of High Temperature Plasmas*. Academic Press, New York 1966. — B. T. Gunzburger, A. A. Rухадзе, *Волны в магнитоактивной плазме*. Наука, Москва 1970. — H. R. Griem and R. H. Lovberg, ed., *Methods of Experimental Physics*, Vol. 9 (parts A and B). Academic Press, New York 1970. — N. A. Krall, A. W. Trivelpiece, *Principles of Plasma Physics*. McGraw-Hill Book Co., New York 1973. — Д. Г. Ломинадзе, *Циклотронные волны в плазме*. Мецниереба, Тбилиси 1975. — С. Ю. Лукьянов, *Горячая плазма и управляемый синтез*. Наука, Москва 1975. — O. Svelto, *Principles of Lasers*. Plenum Press, New York 1976. — M. O. Hagler, M. Kristiansen, *An Introduction to Controlled Thermonuclear Fusion*. D. C. Heath and Co., Lexington, Mass. 1977. — Ю. К. Пожела, *Плазма и токовые неустойчивости в полупроводниках*. Наука, Москва 1977. — А. Ф. Александров, Л. С. Богданкевич, А. А. Рухадзе, *Основы электродинамики плазмы*. Высшая школа, Москва 1978.

B. Milić

PLEMENITI PLINOVI, grupa kemijskih elemenata koju sastavljaju helij (He), neon (Ne), argon (Ar), kripton (Kr), ksenon (Xe) i radon (Rn). U periodskom sustavu zauzimaju nultu grupu, koja se nalazi između najelektronegativnijih elemenata, halogenih, i najelektropozitivnijih elemenata, alkalijskih metala. Zbog toga se smatralo da su plemeniti plinovi kemijski inertni, pa su se u prošlosti nazivali inertnim plinovima, a ponekad i rijetkim plinovima. Iako su kripton, ksenon i radon razmjerno rijetki, oni nisu inertni, jer, kako je poznato, stvaraju cijeli niz pravih kemijskih spojeva. Nasuprot tome, helij i argon stvarno su kemijski inertni, ali nisu rijetki i proizvode se u velikim količinama. Njihova je upotreba u prvom redu vezana uz kemijsku inertnost, pa se upotrebljavaju prije svega za stvaranje zaštitne atmosfere, npr. prilikom zavarivanja, u električnim žaruljama, zatim u tehnici niskih temperatura, a helij zbog svoje male gustoće i kao plin za punjenje meteoroloških balona i slično.

Plemeniti plinovi bili su otkriveni tek zadnjih deset godina XIX stoljeća. Godine 1890. J. W. S. Rayleigh ustanovio je da je gustoća plina koji je dobio iz zraka i smatrao čistim dušikom veća od gustoće dušika dobivenog iz dušikovih spojeva. J. W. S. Rayleigh i W. Ramsay objavili su 1894. otkriće

novog elementa koji se nalazio u zraku. Zbog njegove kemijske inertnosti nazvali su ga argonom (grč. *ἀργός* argos *neradan, lijen*). Sljedeće je godine W. Ramsay izolirao helij (grč. *ἥλιος* helios *sunce*) iz uranovih minerala klevajita, u kojemu je helij samo mehanički zatvoren. Spektar helija bio je doduše poznat već od 1868, kad ga je otkrio P. J. C. Janssen prilikom pomrčine Sunca, ali kao zemaljski element nije do tada bio poznat. W. Ramsay i M. W. Travers frakcijskom destilacijom zraka i spektroskopskim metodama uspjeli su 1898. otkriti kripton (grč. *κρυπτός* kriptos *skriven*), neon (grč. *νέος* neos *nov*) i ksenon (grč. *ξένος* ksenos *stran*). Kao posljednji element iz grupe plemenitih plinova bio je godine 1900. otkriven radon. R. B. Owens i E. Rutherford otkrili su izotop radona ^{220}Rn , koji nastaje prilikom radioaktivnog raspada torija. Iste je godine F. E. Dorn otkrio najpostojaniji izotop radona ^{222}Rn , koji nastaje kao produkt radioaktivnog raspada radija. Dorn je nazvao novi element radijevom emanacijom, kasnije je dobio ime niton (lat. nitens *sjajan*), a od 1923. godine naziva se radonom. Svi su radonovi izotopi radioaktivni.

U prirodi se plemeniti plinovi pojavljuju prije svega u atmosferi. Najobilniji je argon (tabl. 1), dok je helij tek na trećem mjestu, iako je u svemiru drugi element po obilnosti. Ocjenjuje se da 67% cjelokupne mase svemira čini vodik, 23% helij, a svi ostali elementi tek oko 1%. Helij je, naime, glavni produkt nuklearnih reakcija, koje su izvor zvezdane energije. Za ostale članove grupe plemenitih plinova smatra se da su, kao i drugi teži elementi, nastali u nuklearnim kondenzacijskim reakcijama koje su se odvijale pri ekstremno visokim temperaturama i tlakovima u zvijezdama i supernovama (v. *Kemijski elementi*, TE 7, str. 56). Helij je toliko lak da konstantno odlazi iz zemaljske atmosfere u svemir. Kako ujedno i neprekidno nastaje u zemaljskoj kori radioaktivnim raspadom težih jezgara, smatra se da je njegova sadašnja koncentracija u atmosferi u suštini ravnotežna koncentracija. Veće količine helija nalaze se u zemnom plinu (volumni udjel oko 2%). Manje količine helija nalaze se i u drugim prirodnim plinovima, a zajedno s argonom nalazi se okludiran i u nekim mineralima kao što su uraninit, klevajit i drugi. Neon, kripton, ksenon i većina izotopa argona najvjerovatnije su dio originalne mase koja se kondenzirala prilikom nastajanja Zemlje.

Tablica 1
PLEMENITI PLINOVI U
ATMOSFERI

Plin	Koncentracija $\mu\text{L/L}$
Helij	$5,239 \pm 0,004$
Neon	$18,18 \pm 0,04$
Argon	9340 ± 10
Kripton	$1,139 \pm 0,01$
Ksenon	$0,086 \pm 0,001$
Radon	$6 \cdot 10^{-14}$

Kripton i ksenon nastaju i prilikom radioaktivnog raspada urana i plutonija, npr. u nuklearnim elektranama, i to u omjeru $\text{Kr}:\text{Xe} = 1:4$. Taj kripton sadrži oko 6% izotopa ^{85}Kr s vremenom poluraspada od 10,5 godina, dok su svi radioaktivni izotopi ksenona kratkoživi, što pruža potencijalnu mogućnost za dobivanje ksenona iz istrošenoga reaktorskog goriva.

Izotop radona ^{222}Rn nastaje pri radioaktivnom raspadu radija, pri čemu 1 g radija daje $0,0001 \text{ cm}^3$ radona dnevno.

Svi plemeniti plinovi, osim radona, imaju više stabilnih izotopa (tabl. 2). Jedino radon ima samo nestabilne izotope (tabl. 3) kao produkte različitih prirodnih radioaktivnih raspadnih nizova. Tako je izotop ^{219}Rn produkt torijeva, izotop ^{220}Rn aktinijeva, a izotop ^{222}Rn uranovog raspadnog niza.

Fizikalna svojstva. Svi su elementi iz grupe plemenitih plinova pri standardnim uvjetima plinovi bez boje, mirisa i okusa. Oni su jednoatomni i pretpostavlja se da su njihovi atomi potpuno sferno simetrični. Fizikalna svojstva plemenitih plinova mijenjaju se s rastućim atomskim brojem dosta pravilno i, osim radona, razmjerno su dobro određena. Neka od njih navedena su u tabl. 4, a njihove vrijednosti, osim za helij, odnose se na prirodne izotopne smjese pojedinih elemenata. Međutim, oba stabilna izotopa helija, ^3He i ^4He , u svojim se fizikalnim svojstvima međusobno prilično razlikuju, pa su zbog toga njihova svojstva navedena odvojeno.

Fizikalna svojstva argona, kriptonu i ksenonu praktično se ne razlikuju od svojstava drugih plinova, ali se u svojstvima lakših članova grupe, osobito helija, primjećuju odstupanja, koja

su posebno izražena na niskim temperaturama. Oba helijeva izotopa u kapljevitosti i čvrstoj fazi pokazuju takva fizikalna svojstva kakva se ne mogu naći ni u jednoj drugoj tvari.

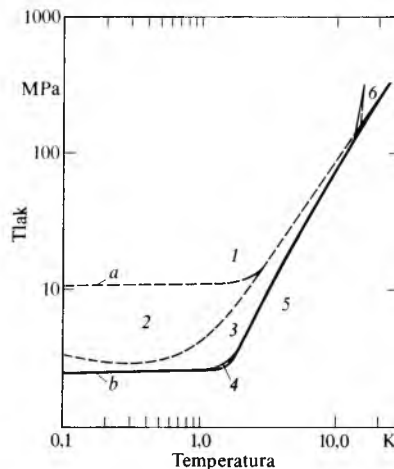
Tablica 2
STABILNI IZOTOPI PLEMENITIH PLINOVA

Element	Izotop	Relativna obilnost %	Relativna atomska masa
Helij	^3He	0,00013	3,01603
	^4He	100	4,00260
	^5He		5,0123
Neon	^{20}Ne	90,92	19,99244
	^{21}Ne	0,257	20,99395
	^{22}Ne	8,82	21,99138
Argon	^{36}Ar	0,337	35,96755
	^{38}Ar	0,063	37,96272
	^{40}Ar	99,60	39,96231
Kripton	^{78}Kr	0,35	77,9204
	^{80}Kr	2,27	79,9164
	^{82}Kr	11,56	81,9135
	^{83}Kr	11,55	82,9142
	^{84}Kr	56,90	83,9117
	^{86}Kr	17,37	85,9110
Ksenon	^{124}Xe	0,096	123,9061
	^{126}Xe	0,090	125,9042
	^{128}Xe	1,92	127,9035
	^{129}Xe	26,44	128,9048
	^{130}Xe	4,08	129,9035
	^{131}Xe	21,18	130,9051
	^{132}Xe	26,89	131,9042
	^{134}Xe	10,44	133,9054
^{136}Xe	8,87	135,9072	

Tablica 3
NESTABILNI IZOTOPI RADONA

Izotop	Relativna atomska masa	Vrijeme poluraspada
^{219}Rn	219,0095	4,0 s
^{220}Rn	220,0114	55 s
^{222}Rn	222,0175	3,823 d

To su jedine poznate tvari koje se ne skrućuju pod tlakom vlastitih para. To znači, da, za razliku od svih drugih tvari, helijevi izotopi nemaju trojnu točku i ostaju kapljeviti sve do temperature apsolutne nule.



Sl. 1. Fazni dijagram čvrsto-kapljevito helijevih izotopa ^3He (a) i ^4He (b). 1 heksagonska rešetka s najgušćom sлагalinom (^3He), 2 prostorno centrirana kubična rešetka (^3He), 3 kapljevita faza (^3He) i heksagonska rešetka s najgušćom sлагalinom (^4He), 4 prostorno centrirana kubična rešetka (^4He), 5 kapljevita faza (^4He), 6 plošno centrirana kubična rešetka (^3He i ^4He)

Međutim, kad se primijeni povećani tlak koji mora biti znatan i na najnižim temperaturama, helijevi izotopi prelaze u čvrsto stanje. Čvrsti je helij najmekša i najstišljivija tvar od svih poznatih čvrstih tvari.

Za razliku od ostalih plemenitih plinova, koji svi kristaliziraju s plošno centriranom kubičnom rešetkom, oba helijeva izotopa postoje u tri alotropske modifikacije (sl. 1). Na visokim tlakovima oni imaju plošno centriranu kubičnu rešetku, na

na 2,53 MPa i 0,775 K, pa je samo za 0,7 kPa niži od tlaka taljenja na temperaturi apsolutne nule.

Kapljevit helijev izotop ^4He postoji u dva oblika. Ako se normalni kapljevit helijev izotop ^4He (helij I) ohladi na temperaturu nižu od 2,172 K, on prelazi u suprafluidni oblik (helij II). Temperatura prijelaza ovisna je o tlaku i varira između 2,172 K na 5,04 kPa (50 mbar) i 1,763 K na 3,01 kPa (30 mbar). Prijelaz helija I u helij II nije prijelaz prvog reda, pa nije vezan

Tablica 4
FIZIKALNA SVOJSTVA PLEMENITIH PLINOVA

Svojstvo	Helij (^3He)	Helij (^4He)	Neon	Argon	Kripton	Ksenon	Radon
Atomni broj	2	2	10	18	36	54	86
Relativna atomna masa	3,0160	4,0026	20,183	39,948	83,80	131,30	222
Kritična temperatura, K	3,324	5,2014	44,40	150,86	209,4	289,74	378
Kritični tlak, kPa	116,4	227,5	2 654	4 898	5 502	5 840	6 280
Kritična gustoća, kg/m^3	41,3	69,64	483	535,7	908	1100	1528
Normalno vrelište, K	3,1905	4,224	27,102	87,28	119,79	165,02	211
Trojna točka: temperatura, K tlak, kPa			24,562 43,37	83,80 68,90	115,76 73,15	161,37 81,66	202 (70)
Gustoća:							
plin pri 101,32 kPa i 0 °C, kg/m^3	0,1347	0,17850	0,9000	1,7838	3,7493	5,8971	9,73
plin pri normalnom vrelištu, kg/m^3	23,64	16,89	9,552	5,767	8,6	11	
kapljevinu pri normalnom vrelištu, kg/m^3	58,9	125,0	1207	1393,9	2415	3 057	4 400
kapljevinu u trojnoj točki, kg/m^3			1247	1415	2451	3 084	
krutina u trojnoj točki, kg/m^3			1444	1623	2 826	3 540	
Omjer volumena plina i volumena kapljevine*	437,4	700	1340	781	644	518	452
Toplina isparivanja pri normalnom vrelištu, J/mol	25,48	81,70	1741	6 469	9 012	12 640	18 100
Toplina taljenja u trojnoj točki, J/mol			335	1183	1640	2313	3247
Toplinski kapacitet:							
c_p , plin pri konstantnom tlaku 101,32 kPa i 25 °C, $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	20,78	20,78	20,79	20,85	20,95	21,01	(21)
c_p , kapljevinu pri normalnom vrelištu, $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	16,74	18,12	37,24	45,6	44,9	44,56	
Brzina zvuka, plin pri 101,32 kPa i 0 °C, m/s	(1122)	973	433	307,8	213	168	
Toplinska vodljivost:							
plin pri 101,32 kPa i 0 °C, $\text{mW m}^{-1} \text{K}^{-1}$	(163,6)	141,84	46,07	16,94	8,74	5,06	
kapljevinu pri normalnom vrelištu, $\text{mW m}^{-1} \text{K}^{-1}$	21,3	31,4	129,7	121,3	88,3		
Viskoznost:							
plin pri 101,32 kPa i 25 °C, Pas	(17,2)	19,85	0,124	0,275	0,431	0,528	
kapljevinu pri normalnom vrelištu, mPas	0,00161	0,0030	10,5	33,6	59,4	108,1	230
Topljivost u vodi, 20 °C, cm^3/kg		8,61	21,563	15,759	13,999	12,129	10,747
I. ionizacijska energija, eV		24,586	16,618	11,548	9,915	8,315	6,772
Minimalna energija ekscitacije, eV		19,818					

*volumen plina pri 1.013 bar i 0 °C, volumen kapljevine pri normalnom vrelištu

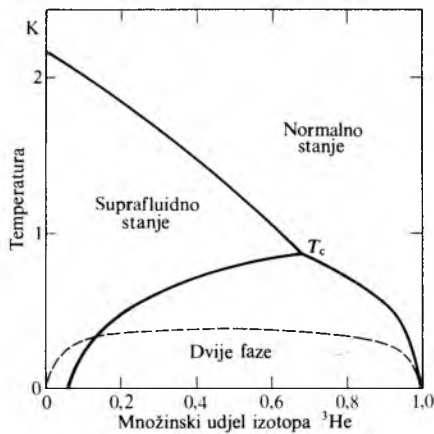
srednjim i nižim tlakovima heksagonsku rešetku s najgušćom slagalinom, a u uskom niskotemperaturnom području prostorno centriranu kubičnu rešetku. Krivulje tališta za oba izotopa pokazuju minimum, koji za izotop ^4He nije izrazit i nalazi se

za promjenu entalpije. Helij II ponaša se kao kapljevinu s izuzetno malom viskoznošću i veoma velikom toplinskom vodljivošću. Pretpostavlja se da se helij II sastoji od dvije kapljevine komponente, od kojih je jedna slična heliju I i ponaša se

praktično kao normalna kapljevina, dok je druga suprafluidna. Koncentracija suprafluidne komponente varira od 100% na temperaturi apsolutne nule do 0% na temperaturi prijelaza helija I u helij II. Pretpostavlja se nadalje da između normalnog i suprafluidnog helija, koji se međusobno potpuno miješaju, nema nikakvih interakcija, pa zato može suprafluidni oblik vrlo brzo difundirati prema izvoru topline, gdje prelazi u normalni oblik, što uzrokuje veliku toplinsku vodljivost. Mjerenja viskoznosti helija II metodom izotermnog toka kroz kapilaru dala su vrijednosti blizu nule, dok su vrijednosti dobivene metodom rotirajućeg diska ili cilindra bile relativno velike. Ta se pojava također može objasniti dvokapljevinskim modelom. Prema tom objašnjenju kroz kapilaru teče samo suprafluidna komponenta helija, dok prilikom mjerenja rotirajućim cilindrom trenje uzrokuje samo normalna komponenta koju sadrži helij II. Fazni dijagram izotopa ^4He i svojstva suprafluidnog helija II vidi u članku *Kapljevine*, TE 6, str. 661.

Kapljeviti helijev izotop ^3He prelazi u suprafluidno stanje na temperaturi nižoj od 0,003 K. Utvrđeno je postojanje ne samo jedne već triju suprafluidnih faza, koje se ponašaju prilično različito od suprafluidnog izotopa ^4He . Zbog neparnog broja nukleona u jezgri izotopa ^3He , te faze imaju nuklearni spin i nuklearni moment i mnoga su njihova fizikalna svojstva anizotropna.

Kapljevite smjese plemenitih plinova po svojim fizikalnim svojstvima vrlo malo odstupaju od modela idealnih otopina. Iznimke su jedino kapljevite smjese izotopa ^3He i ^4He , koje mnogo odstupaju od idealnog stanja. Snižanjem temperature normalno stanje smjese prelazi u suprafluidno stanje, ali se temperatura prijelaza snižuje s povišenjem koncentracije izotopa ^3He (sl. 2). Na temperaturi nižoj od kritične temperature ($T_c = 0,867\text{ K}$, $x(^3\text{He}) = 67,5\%$) stvaraju se dvije faze, koje se među sobom ne miješaju: suprafluidna faza, koja je bogatija izotopom ^4He , i normalna faza, bogatija izotopom ^3He . Toplji-vošt izotopa ^4He u izotopu ^3He na temperaturi apsolutne nule dostiže nulu, dok naprotiv topljivost izotopa ^3He u izotopu ^4He ima na toj temperaturi konačnu vrijednost, $x(^3\text{He}) = 6,4\%$.



Sl. 2. Fazni dijagram kapljevih i čvrstih smjesa izotopa ^3He i ^4He . T_c kritična temperatura. Područje postojanja dviju čvrstih faza prikazano je isprekidanom linijom

Neobično je i ponašanje *čvrstih smjesa* helijevih izotopa. Na temperaturi u blizini apsolutne nule u toku nekoliko sati čvrste se faze izotopa ^3He i ^4He razdvajaju. Područje postojanja dviju čvrstih faza prikazano je na sl. 2 isprekidanom linijom. Temperaturni maksimum područja s dvije razdvojene čvrste faze iznosi 0,38 K.

Kemijska svojstva. Za atome plemenitih plinova karakteristična je elektronska konfiguracija s popunjenim valencijskim orbitalama (s^2 za helij, odnosno s^2p^6 za ostale članove grupe). Ta je konfiguracija veoma stabilna, što pogotovo vrijedi za lakše članove grupe, tj. za helij i neon. Zbog toga je sposobnost plemenitih plinova da se kemijski spajaju s drugim elementima veoma ograničena i zato su se sve do 1962, kad je bio otkriven prvi pravi spoj ksenona, smatrali kemijski inertnima. Danas su

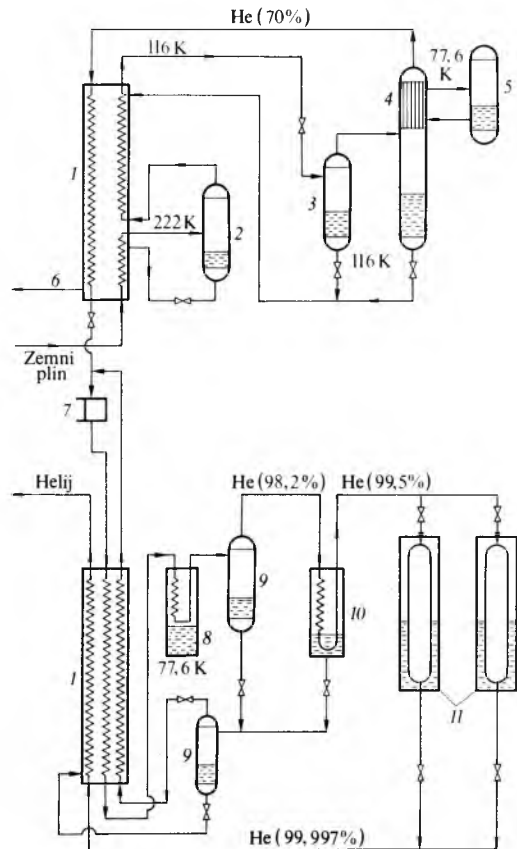
među spojevima plemenitih plinova najvažniji spojevi ksenona, a poznati su i spojevi kriptona i radona.

POSTUPCI PROIZVODNJE PLEMENITIH PLINOVA

Glavni dio helija dobiva se iz zemnog plina, dok se ostali plemeniti plinovi, pa i manji dio helija, dobivaju kao sporedni produkt prilikom frakcijske destilacije zraka u proizvodnji kisika i dušika. Radon se dobiva kao produkt radioaktivnog raspada radija, a izotop helija ^3He kao produkt radioaktivnog raspada tritija.

Proizvodnja helija iz zemnog plina. U svijetu se najviše helij proizvodi u SAD, i to iz zemnog plina koji ima najmanje 0,3% helija. Osim metana i viših ugljikovodika zemni plin sadrži još i vodenu paru, ugljik-dioksid, ponekad i sumporovodik, zatim dušik, manje količine argona, tragove neona i vodika te helij. Proces proizvodnje čistog helija iz zemnog plina započinje uklanjanjem vode, ugljik-dioksida i sulfidnih plinova. To se provodi ispiranjem monoetanolinom i dietilen-glikolom, a suši se aktivnim aluminij-oksikom.

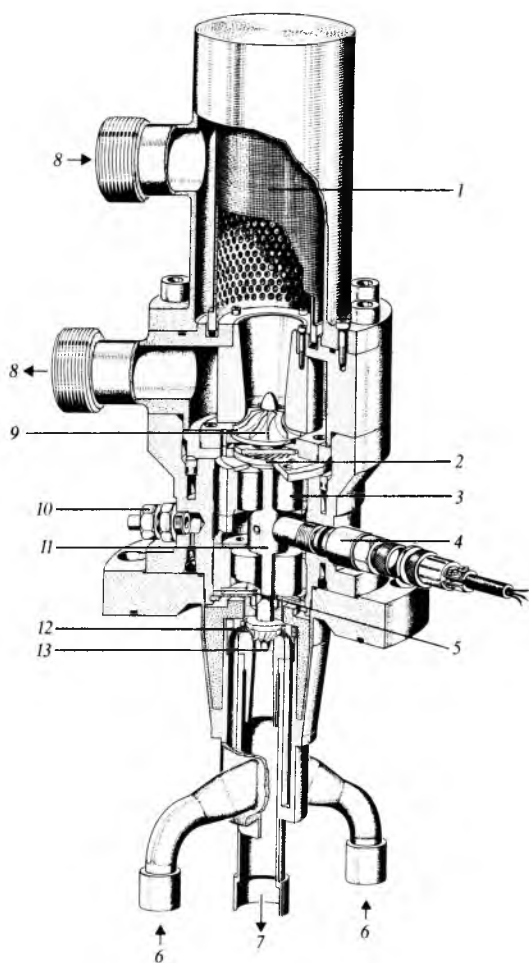
Pročišćeni zemni plin ulazi zatim u proizvodno postrojenje (sl. 3) i prolazi kroz dio izmjenjivača topline. U njemu se teži ugljikovodici ukapljuju, a skupljaju se u drugoj posudi, odakle se ohlađeni vraćaju opet kroz izmjenjivač topline te izlaze iz postrojenja zajedno sa čistim zemnim plinom. Zemni plin bez viših ugljikovodika vraća se u izmjenjivač topline, u kojemu se hladi na temperaturu 116 K. Pri tom se ukapluje pretežni dio metana, koji se u trećoj posudi odvaja od sirovog helija i vraća kroz izmjenjivač topline kao očišćeni zemni plin te izlazi iz postrojenja. Sirovi helij ulazi zatim u rektifikacijsku kolonu, gdje se hladi na 77 K i oslobađa od posljednjih tragova ugljikovodika. Taj sirovi helij, koji sadrži oko 70% čistog helija,



Sl. 3. Postrojenje za proizvodnju helija iz zemnog plina. 1 izmjenjivač topline, 2 odvajanje težih ugljikovodika, 3 odvajanje lakših ugljikovodika, 4 rektifikacijska kolona, 5 spremnik s ukapljenim dušikom za hlađenje kolone, 6 izlaz čistog zemnog plina, 7 kompresor, 8 izmjenjivač topline s ukapljenim dušikom, 9 separator, 10 separator pod vakuumom, 11 kolone s aktivnim ugljikom

uvijek suviše visoka. Zbog toga je helij bio prvi put ukapljen tako što je prije Joule-Thomsonove ekspanzije bio ohlađen na temperaturu 15...20 K kapljevitim vodikom koji je isparivao u vakuumu (H. Kammerlingh-Onnes, 1908). Taj se princip ukapljivanja helija upotrebljavao sve do 1934. godine.

Metoda vanjskog rada. Ta se metoda temelji na radu koji obavlja plin tako što, npr., pokreće klip vezan za neki stroj (crpka, dinamo i sl.). Ekspanzija treba da bude što je više moguće adijabatna, tako da se po mogućnosti ne izmjenjuje toplina između plina i okoline. Metoda vanjskog rada primjenjuje se u *ekspanzijskom stroju* koji je u principu sličan parnom stroju. Kada klip u cilindru dođe u gornji položaj, otvara se ulazni ventil i komprimirani helij ulazi u cilindar. Tlak plina potiskuje klip, a helij pri tom ekspandira, snizuje mu se tlak i temperatura. Prilikom vraćanja klipa ohlađeni helij izlazi iz cilindra. Energija potrebna za vraćanje klipa dobiva se od zamašnjaka što ga pokreće klip u fazi ekspanzije plina. Energija ekspanzijskog stroja upotrebljava se, npr., za pogon uljne crpke za podmazivanje križne glave stroja, koja preko poluge zatvara i otvara ventile na cilindru i regulira brzinu rada stroja.

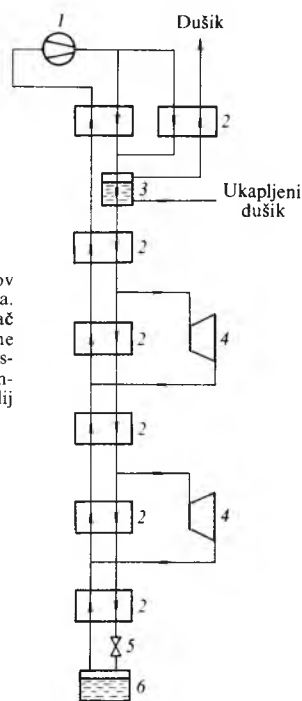


Sl. 5. Turboekspander. 1 filtar kompresorskog kruga, 2 aksijalni ležaj, 3 radijalni ležaj, 4 senzor mjeraca broja okretaja, 5 pomoćni magnetni ležaj, 6 ulazni otvor za helij, 7 izlazni otvor za helij, 8 priključak za hladnjak, 9 rotor kompresora, 10 priključak za rashladnu vodu, 11 osovina, 12 prstenasta mlaznica, 13 motor turbine

U nekim se novijim tipovima ukapljivača umjesto ekspanzijskog stroja s klipom upotrebljavaju *turboekspanderi*, u kojima komprimirani helij prilikom ekspandiranja pokreće turbinu vezanu s kompresorom. U turboekspanderu tvrtke Sulzer (sl. 5) komprimirani helij ulazi kroz bočne otvore u rotor centripetalne turbine. Turbina pokreće centrifugalni kompresor, koji je za nju izravno vezan. Rad plina iz turbine prenosi se na kompresor, gdje se pretvara u toplinu koja se odvodi vodom za hlađenje. Brzina rada turboekspandera regulira se prigušnim

ventilom u krugu kompresora. Dozvoljena brzina rotora iznosi 294000 okretaja u minuti.

Komercijalni ukapljivači helija. Danas se u svijetu proizvodi niz komercijalnih uređaja za ukapljivanje helija, od manjih, laboratorijskih s kapacitetom nekoliko litara kapljeviteg helija na sat, do čitavih postrojenja, koja daju nekoliko stotina litara na sat. Princip je rada svih ukapljivača vrlo sličan, a većina ih upotrebljava više ili manje modificiran Claudeov ciklus (sl. 6). Helij se kompresorom sabija do tlaka 1,5...3 MPa i vodi kroz protustrujne izmjenjivače topline, gdje se hladi hladnim helijem koji se vraća u kompresor. Ponekad se dodatno hladi i ukapljenim dušikom. Dio ohlađenog helija vodi se u prvi ekspanzijski stroj, gdje se hladi na približno 80 K, pa zatim kroz izmjenjivač topline u drugi ekspanzijski stroj, u kojem se ohladi do 20 K. Kako je već spomenuto, u nekim se novijim ukapljivačima umjesto ekspanzijskih strojeva upotrebljavaju turboekspanderi. Helij zatim prolazi kroz posljednji izmjenjivač topline, a nakon toga ekspandira kroz Joule-Thomsonov ventil. Nastala smjesa ukapljenog helija i njegove zasićene pare vodi se u posudu s evakuiranim stijenkama (Dewarova posuda), koja je izvana priključena na ukapljivač. Kapljeviti se helij skuplja u posudi, a hladna zasićena para vraća se u ukapljivač, gdje prolazi kroz izmjenjivače topline kao rashladni medij i vraća se u kompresor.



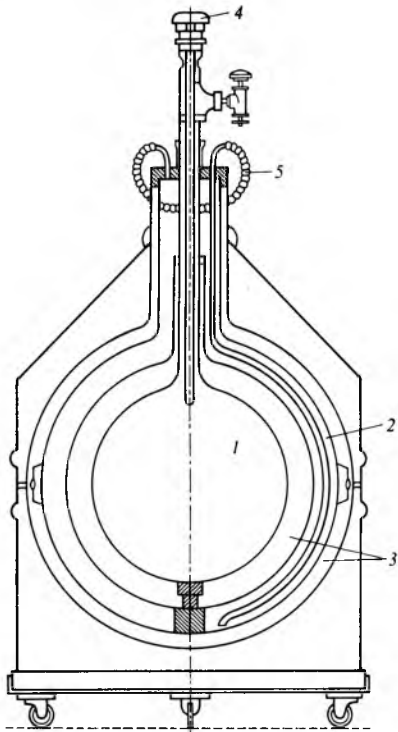
Sl. 6. Modificirani Claudeov ciklus za ukapljivanje helija. 1 kompresor, 2 izmjenjivač topline, 3 izmjenjivač topline s ukapljenim dušikom, 4 ekspanzijski stroj, 5 Joule-Thomsonov ventil, 6 ukapljeni helij

ČUVANJE I TRANSPORT PLEMENITIH PLINOVA

Plemeniti plinovi kao proizvodi u plinovitom stanju čuvaju se i transportiraju najviše u bocama od čelika ili aluminijskih legura pod tlakom, koji obično iznosi 15 MPa. Manje količine namijenjene za istraživački rad zatajuju se u staklene posude pod atmosferskim tlakom. Za čuvanje i transport većih količina plemenitih plinova, osobito helija i argona u plinovitom stanju, upotrebljavaju se grupe većih horizontalnih, međusobno povezanih čeličnih cilindara, koji se mogu i prevoziti teretnim automobilima ili željezničkim vagonima. Kapacitet takvih kontejnera iznosi 300...5000 m³ plina.

Argon i helij mogu se prevoziti i kao kapljevine u toplinski izoliranim kontejnerima volumena 10...40000 litara, čime se prilično smanjuju troškovi transporta, osobito za helij. Ako se naime, helij transportira u plinovitom stanju, masa je cilindra oko 45 puta veća od mase helija. Međutim, masa kontejnera za ukapljeni helij s volumenom 500 litara samo je 8 puta veća od mase helija, a za najveće transporter čaka samo 4 puta.

U kontejnerima za ukapljeni helij upotrebljavaju se pretežno dva tipa izolacije: jednostavna vakuumska izolacija, u obliku dobro evakuiranog plašta sa sjajnim, veoma reflektirajućim površinama, te bolja izolacija, u kojoj je evakuirani plašt s vanjske strane hlađen ukapljenim dušikom (sl. 7). Pri tom se primjenjuju vrlo djelotvorne višeslojne izolacije s više međusobno izoliranih radijacijskih štitova u evakuiranom plaštu. Kapacitet je takvih kontejnera 10...100 L, brzina isparivanja helija 0,2...0,6 L na dan, a dnevna potrošnja ukapljenog dušika u vanjskom štitu iznosi 2...5 L. Postoji i treći tip izolacije, u kojoj je međuprostor ispunjen mineralnim tvarima male gustoće (npr. ekspandiranim perlitom) i evakuiran. Takva se izolacija mnogo upotrebljava u kontejnerima za ukapljeni argon.



Sl. 7. Tipičan spremnik za ukapljeni helij. 1 ukapljeni helij, 2 ukapljeni dušik, 3 vakuum, 4 sigurnosni ventil, 5 Bunsenov ventil i ispušni dušika

U malim kontejnerima ukapljeni se helij obično nalazi pod atmosferskim tlakom. Da ne bi došlo do začepljenja cijevi smrznutim zrakom, upotrebljava se sigurnosni ventil kroz koji izlazi suvišni plinoviti helij, nastao isparivanjem ukapljenog helija. To je osobito važno prilikom transporta avionom, gdje se vanjski tlak pri dizanju i spuštanju prilično mijenja.

Za transport ukapljenog helija na veće udaljenosti upotrebljavaju se hermetički zatvoreni kontejneri, koji se prije transporta djelomično napune helijem i zatvaraju. Zbog isparivanja tlak u kontejnerima lagano raste. Često se događa da još za vrijeme transporta tlak i temperatura helija porastu do vrijednosti viših od kritičnih pri čemu helij prelazi iz kapljevito stanja u gust, hladan, natkritičan fluid. U takvim se slučajevima ipak može pažljivim postupkom znatan dio helija dobiti u kapljevitoj obliku, a plinoviti se helij puni u čelične boce.

Ukapljeni se argon obično transportira u velikim autocisternama, sličnim onima za transport ukapljenog dušika ili kisika, do posebnih stanica, gdje se čuva u velikim, dobro izoliranim kontejnerima i dobavlja se potrošačima u plinovitoj ili ukapljenom stanju.

UPOTREBA PLEMENITIH PLINOVA

U većim se količinama komercijalno upotrebljavaju samo argon i helij, dok je upotreba neona, kriptonu i ksenonu zbog njihove visoke cijene ograničena na neka specijalna područja

primjene. Ni radon nema danas, osim u znanosti, neku važniju primjenu.

Metalurgija. Argon i helij u velikim se količinama upotrebljavaju u metalurgiji, prije svega kao zaštitna atmosfera u proizvodnji, visokotemperaturnoj rafinaciji i preradbi različitih specijalnih materijala kao što su cirkonij, niobij, tantal, titan, uran, torij, plutonij, nuklearno čisti grafit i drugi. Osim toga, mnogo se upotrebljavaju prilikom zavarivanja metala u zaštitnoj atmosferi, za stvaranje plazme u spravama za rezanje materijala plazmom, npr. za rezanje nerđajućeg čelika. Argon se upotrebljava i u različitim metalurškim procesima kao što je dekarbonizacija u proizvodnji nerđajućeg čelika, proizvodnja i sinteziranje metalnih prahova i sl.

Znanost i istraživanje. Plemeniti su plinovi tijesno povezani s preciznim mjerenjima. Tako je npr. internacionalni metar danas definiran kao višekratnik valne duljine spektralne linije ^{86}Kr , vrelište neona predstavlja jednu od kontrolnih točaka međunarodne praktične temperaturne skale, helij se zbog vrlo malih odstupanja od idealnosti upotrebljava u plinskim termometrima itd. Zbog nekih drugih svojstava kao što su kemijska inertnost, zanemarljiva topljivost i adsorpcija, mala viskoznost, velika brzina difuzije i druga, helij se upotrebljava kao plin nosilac u plinskoj kromatografiji, kao plin u detektorima za otkrivanje pukotina i slabog brtvljenja, u smjesi s drugim plemenitim plinovima upotrebljava se u detektorima ionizirajućeg zračenja (npr. u Geiger-Müllerovim brojačima i sl.).

Svjetlosni izvori. U žaruljama sa žarnom volframovom niti upotrebljava se, umjesto čistog dušika, smjesa dušika i argona. Zbog relativno velike atomne mase argona, s obzirom na dušik, smanjuje se brzina isparivanja volframa, a time se povećava vijek trajanja žarulja. Istodobno se zbog niže toplinske vodljivosti argona smanjuju gubici energije i povećava se iskorištenje električne struje. Kripton je za te svrhe još bolji, ali i skuplji. Poznata je i upotreba plemenitih plinova i njihovih smjesa za svjetleće reklamne natpise (tzv. neonske cijevi). Boja svjetla zavisi od plina, odnosno od sastava smjese. Osim toga, argon i kripton upotrebljavaju se i u fluorescentnim cijevima, koje su punjene smjesom obaju plinova pod tlakom oko 500 Pa. Argon, kripton i ksenon upotrebljavaju se i u laserskoj tehnologiji. Laseri na temelju plemenitih plinova ističu se visokim energijskim gustoćama.

Elektronika. Helij i argon upotrebljavaju se u elektronskoj industriji za stvaranje zaštitne atmosfere prilikom proizvodnje monokristala ultračistog silicija i germanija za poluvodiče.

Nuklearni reaktori. U sadašnjim plinom hlađenim reaktorima, koji rade na temperaturama oko 790 °C, helij se upotrebljava kao rashladni medij. Jedino je, naime, helij na tim temperaturama potpuno kemijski inertan, ima dovoljno visoku toplinsku vodljivost i mali neutronsni presjek (to važi samo za izotop ^4He). Ranije su se gorivni elementi u reaktorima punili smjesom ksenonovih izotopa u različitim kombinacijama, pa se analizom plina u reaktoru moglo ustanoviti da li je koji element postao propustan.

Svemir. U svemirskoj se tehnici helij upotrebljava za propuhavanje spremnika za gorivo i spremnika za oksidator u raketama, te za hlađenje raketnih motora na ukapljeni vodik, čime se postiže bolji potisni efekt prilikom starta.

Medicina. Teži plemeniti plinovi, osobito ksenon, imaju zbog relativno velike topljivosti u lipidima, veoma narkotično djelovanje. Ono je za ksenon praktično jednako narkotičnom djelovanju dušik(I)-oksida, N_2O , s tim da ksenon kao narkotik nema štetnih sporednih efekata na metabolizam. Nasuprot tome, zbog izvanredno male topljivosti helijevo je narkotično djelovanje slabije od dušikovog, pa zato ronici upotrebljavaju za disanje na velikim dubinama (do 350 m) smjesu helija i kisika (u omjeru 4:1). Zbog malog otpora pri disanju takve se smjese upotrebljavaju i prilikom liječenja astme i drugih teškoća s disanjem.

SPOJEVI PLEMENITIH PLINOVA

Za plemenite je plinove karakteristična njihova izvanredna kemijska inertnost, pa se zato ranije i smatralo da nisu sposobni

spajati se s bilo kojim elementom. Godine 1933. D. M. Yost i A. L. Kaye pokušavali su potvrditi pretpostavku L. Paulinga da bi se kripton i ksenon trebali spajati s fluorom u fluoride, ali, vjerojatno zbog tada slabo razvijene tehnike rada s elementarnim fluorom, nisu imali uspjeha. Međutim, treba spomenuti da su već u to vrijeme bili poznati nestabilni spojevi plemenitih plinova, koji su bili dokazani na temelju spektara dobivenih prilikom električnog pražnjenja u tim plinovima ili njihovim smjesama. Tu se radilo o kratkoživućim dvoatomnim molekulama, koje ipak nisu predstavljale nove spojeve. Osim njih, poznati su bili i klatrati plemenitih plinova, koji također nisu pravi spojevi, nego čvrste smjese u kojima su atomi plemenitog plina zatvoreni u kristalnu strukturu osnovnog spoja kao u kavez.

Prvi pravi kemijski spoj plemenitog plina, ksenon-heksafluoroplatinat(V), $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$, sintetizirao je 1962. godine N. Bartlett. Iste se godine u ta istraživanja uključila i grupa za kemiju fluora na Institutu »Jožef Stefan« u Ljubljani, koju je vodio prof. Slivnik, uspješnom sintezom ksenon-heksafluorida. Od tada pa do danas sintetizirano je više od 200 spojeva ksenona i niz spojeva kriptonu i radona.

Spojevi ksenona. Halogenidi. Ksenon-difluorid (XeF_2), ksenon-tetrafluorid (XeF_4) i ksenon-heksafluorid (XeF_6) stabilne su, bezbojne i kristalne tvari, koje sublimiraju u vakuumu na temperaturi 25 °C. Dobivaju se zagrijavanjem smjese ksenona i fluora pod tlakom. Izborom primjerenih uvjeta (tlak, temperatura, omjer reaktanata) može se reakcija voditi tako da se dobije pretežno jedan od spomenutih spojeva. Ksenon-difluorid može se dobiti i fotokemijski tako da se smjesa ksenona i fluora obasjava sunčanim zrakama ili živinom sijalicom. Ostali halogenidi ksenona, kloridi (XeCl_2 i XeCl_4), klorid-fluorid (XeClF) i dibromid (XeBr_2) nestabilni su i manje su važni. Tu valja spomenuti i nestabilne kratkoživuće monohalogenide (XeF , XeCl , XeBr i XeI), koji u uzbuđenom stanju emitiraju svjetlost i upotrebljavaju se u laserima.

Oksidi. Poznata su dva oksida ksenona, ksenon-trioksid (XeO_3) i ksenon-tetroksid (XeO_4). To su čvrsti spojevi, termodinamički nestabilni i eksplozivni. Trioksid ima na sobnoj temperaturi zanemarljiv tlak para i dobro se otapa u vodi, dok je tetroksid hlapljiv na 25 °C, ali se obično raspada već i na nižoj temperaturi.

Od oksifluorida poznati su XeOF_4 , XeOF_2 , XeO_2F_2 i XeO_3F_2 . Najstabilniji je XeOF_4 , koji je na 25 °C bezbojna kapljevinna.

Ksenati, fluoroksenati i perkksenati. Poznati su ksenati, fluoroksenati i perkksenati alkalijskih metala. Ksenati $\text{MXeO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ nestabilne su i eksplozivne čvrste tvari, dok su fluoroksenati MXeO_3F termički stabilni do 260 °C, a perkksenati čak do 400 °C.

Kompleksni spojevi i molekularni adukti. Sva tri binarna fluorida ksenona stvaraju kompleksne soli. Najviše ih tvori ksenon-heksafluorid, koji je u njima u obliku iona $\text{Xe}_2\text{F}_{11}^+$ ili XeF_5^+ . Ksenon-difluorid nalazi se u kompleksnim spojevima u obliku iona XeF^+ i Xe_2F_3^+ , dok ksenon-tetrafluorid daje soli samo s najjačim akceptorima fluoridnog iona i pojavljuje se kao ion XeF_3^+ . Svi fluoridi ksenona stvaraju i molekularne adukate.

Spojevi kriptonu. Kripton-difluorid (KrF_2) bezbojna je i kristalična tvar, koja u vakuumu sublimira na temperaturi 0 °C. Taj je spoj termodinamički nestabilan i lagano se raspada već na 25 °C, pa se zato ne može dobiti zagrijavanjem smjese elemenata. Do sada je najbolja metoda za njegovo dobivanje fotokemijska sinteza u ukapljenom fluoru, koja je bila razvijena u Institutu »Jožef Stefan«. I kripton-difluorid daje niz kompleksnih spojeva, u kojima se pojavljuje kao KrF^+ ili Kr_2F_3^+ , a stvara i molekularne adukate. Ti se spojevi praktički raspadaju već na sobnoj temperaturi. Soli iona KrF^+ jaki su oksidansi.

Spojevi radona. Radon-difluorid (RnF_2) stabilan je i nehlapljiv spoj, koji se dobiva reakcijom radona i halogenskih fluorida (ClF_3 , ClF_5 , BrF_3 i dr.) na sobnoj temperaturi. Slično kao i ksenon-difluorid, stvara i radon-difluorid kompleksne soli s različitim fluoridima.

PROIZVODNJA I POTROŠNJA PLEMENITIH PLINOVA

Proizvodnja i potrošnja plemenitih plinova u svijetu sve je veća iz godine u godinu (tabl. 5).

Tablica 5
PROIZVODNJA PLEMENITIH PLINOVA U
SAD I OSTALOM SVIJETU, 10^3 m^3

Plemeniti plin	Proizvodnja	
	SAD	Ostali svijet
Helij	30 200	4 500
Neon	28,3	
Argon	198 500	
Kripton	2,2	
Ksenon	0,25	

U Jugoslaviji se proizvodi samo argon. Najveći jugoslavenski proizvođači argona jesu Tehnogas Beograd, Montkemija Zagreb, Željezara Sisak i Željezarna Jesenice. Projektirani kapaciteti za proizvodnju argona iznose $2540 \cdot 10^3 \text{ m}^3$, dok je cjelokupna proizvodnja u zemlji u 1984. iznosila $1650 \cdot 10^3 \text{ m}^3$, odnosno 2940 t, od toga 2500 t ukapljenog i 440 t plinovitog argona. Potrošnja argona u Jugoslaviji bila je sljedeća: 250 t potrošeno je za crnu metalurgiju, 2680 t u tehnologiji zavaranja, a 10 t u ostale svrhe. Potrošnja argona u Jugoslaviji u stalnom je porastu, tako da je za 1990. godinu, prema podacima YU-GAS iz Beograda, predviđena proizvodnja 12050 t, odnosno $6750 \cdot 10^3 \text{ m}^3$ argona.

LIT.: G. A. Cook (Ed.), Argon, Helium and Rare Gases. Interscience, New York 1961. — Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bd. 1, Edelgasverbindungen. Verlag Chemie, Weinheim 1970. — N. Bartlett, F. O. Sladky, The Chemistry of Krypton, Xenon and Radon, u djelu: A. T. Trotman-Dickenson (Ed.), Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 1. Pergamon Press, Oxford 1973. — Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Bd. 10. Verlag Chemie, Weinheim 1975. — B. S. Kirk, A. H. Taylor, Helium-Group Gases; L. Stein, Helium-Group Gases, Compounds, u djelu: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 12. Wiley-Interscience, New York 1980.

A. Šmalc, B. Žemva

PLETENJE I ČIPKANJE, izradba očica od niti i povezivanje tih očica u *pletivo*, koje je konačan proizvod ili se dalje prerađuje. Čarape su tipičan gotovi proizvod pletenja, pa je odavno proizvodnja čarapa usko povezana s pletenjem. Preradbom pletiva dobivaju se raznovrsni gotovi tekstilni proizvodi, npr. odjevni predmeti, umjetna krzna, zavjese, čipke, ribarske mreže, proizvodi za različite tehničke i medicinske svrhe.

PLETENJE

Najstarije poznate pletene izradbe potječu iz Egipta. Engleski egiptolog W. Mathew, poznat kao P. Flinders, našao je par ručno pletenih vuninih čarapa u grobu koji vjerojatno potječe iz IV stoljeća.

Po svemu sudeći, vještina ručnog pletenja nije bila poznata širem krugu pučanstva sve do XIII stoljeća. Tad se u Španjolskoj i Italiji počelo pletiti ravno, na dvije igle, i počeli su se osnivati čehovi pletača. U ostale se evropske zemlje pletenje počelo širiti u XVI stoljeću. Tada se u Švicarskoj pojavilo i ručno kružno pletenje sa pet igala, a čehovi su se pletača počeli osnivati i u Engleskoj, Francuskoj i Njemačkoj oko 1560. god., kad su se i počele prodavati prve bešavne čarape.

Prvi odlučni korak u mehanizaciji izradbe čarapa, a poslije i pletenja za druge svrhe, napravio je engleski svećenik W. Lee (1589). On je konstruirao ravni, ručni kulirni stan (sl. 1; kulirni prema franc. *coulter* teći, oblikovati svijanjem), kojim su se proizvodila *desno-lijeva kulirna pletiva*, i *kukastu iglu*. I. Strutt (1758) konstruirao je za taj stan dopunski uređaj koji je omogućio izradbu tzv. *desno-desnoga kulirnog pletiva*. U drugoj polovici XVIII stoljeća u taj je stan ugrađeno glavno pogonsko vratilo, što je omogućilo konstrukciju stroja za kulirno pletenje. S. Wise (1767) konstruirao je prvi kružni kulirni stan, a J. Crane (1768) konstruirao je i patentirao ručni stan za prepletanje iz osnovne. Mehanizaciju tog stana započeo je Dawson (1791) ugradnjom uređaja za pomak polagala. C. Ch. Langsdorf i J. M. Wassermann prvi su u Njemačkoj (1805) objavili puni opis *čaraparskog pletačeg stana* i izradbe čarapa.

Dalji krupan korak u razvoju pletenja omogućili su M. Townsend, konstrukcijom *jezičaste igle* (1847), i W. Lamb, u SAD (1863), upotrebom te igle