

Odvodnja suvišnih voda važna je zbog načina upotrebe zemljišta. Na području Hrvatske potrebno je izgraditi, dograditi i održavati već postojeće objekte za odvodnju zemljišta na površini od 1789 070 ha (v. *Melioracija*, TE 8, str. 360). Podzemna odvodnja ostvarena je na 161 540 ha, što je 19,6% od potrebnih 822 350 ha cijevnih drenaža (tabl. 8).

Zaštita voda od zagađivanja obuhvaća niz mjera i postupaka kojima se prirodno vodno bogatstvo štiti od daljeg zagađivanja te poboljšava sadašnje nepovoljno stanje voda. Temeljni su ciljevi zaštite voda osiguranje zdrave pitke vode za opskrbu stanovnika i industrije koja treba čistu vodu, za proizvodnju hrane i za biološku raznolikost vodnih ekosustava. Mjere za sprječavanje i ograničenje unošenja opasnih i štetnih tvari u vode jesu primjena sustava za motrenje izvora zagađenja i kakvoće voda, primjena (nadzor) pravnih propisa, te primjena uređaja za sakupljanje, čišćenje i ispuštanje otpadnih voda (v. *Otpadne vode*, TE10, str. 64) i čvrstog otpada.

Zaštita voda u Hrvatskoj ima dugu tradiciju u zakonskim osnovama. Međutim, izgradnja sustava za prikupljanje, a osobito za čišćenje otpadnih voda, ne odgovara stvarnim zahtjevima (tabl. 8), jer se pročišćava nešto manje od 20% ukupnih otpadnih voda. Procijenjene količine otpadnih voda u 1990. iznosile su 860 milijuna kubičnih metara vode različitog stupnja onečišćenja. Od toga je bilo 540 milijuna kubičnih metara vode iz kućanstava, a 320 milijuna iz industrije. Stanje kakvoće vode u Hrvatskoj i dalje nije zadovoljavajuće, iako je pogoršanje zaustavljeno.

Osiguranje vodnih zaliha za opskrbu stanovnika i industrije, proizvodnju hrane, energetiku i plovidbu zahtijeva primjenu svih propisa o gospodarenju vodama. Zbog ograničenih zaliha vodnog bogatstva i različitih interesa taj je dio vodoprivrede najsloženiji u ukupnom gospodarenju vodama.

Za vodoopskrbu stanovnika i industrije grade se vodoopskrbni sustavi (v. *Vodoopskrba*). U Republici Hrvatskoj 63% stanovnika opskrbljuje se iz javnih vodoopskrbnih sustava, a preostalih 37% stanovnika iz individualnih vodoopskrbnih objekata vodom koja većim dijelom ne zadovoljava norme za pitku vodu. Opskrbljenost je nejednolična. Tako je, npr., opskrbljenost Istre, Hrvatskog primorja i Gorskog kotara 75%, Dalmacije i otoka 73% (Lastovo 100%), a slijeva Save samo 51% te slijeva Drave, Dunava i Mure 53%. Za potrebe različitih industrijskih djelatnosti ukupna je količina utrošene vode 1990. iznosila 281 463 000 m³, a bila je različite kakvoće s obzirom na podrijetlo i potrebe odgovarajućih tehnoloških procesa.

Voda za proizvodnju hrane troši se u ribnjacima, stočarstvu i ratarstvu (v. *Melioracija*, TE 8, str. 375). Ribnjaci imaju dugu tradiciju, ali je razvoj iskorištavanja vode za proizvodnju ribe veoma ekstenzivan. Na ukupno tridesetak ribnjaka u području Save, Drave i Dunava, ukupne površine 13 110 ha, troši se 400 milijuna kubičnih metara vode godišnje.

U Hrvatskoj se navodnjuje 6 000 ha obradivog zemljišta. Organizirani sustavi za navodnjavanje nalaze se na Neretvi, Imotskom polju, Dalmatinskom rastoku, kraj Zadra i Vukovara. U upotrebi su gotovo svi poznati tehnički sustavi za navodnjavanje. Hidromelioracijski objekti sagrađeni su za navodnjavanje 5 420 ha, a ukupne su povoljne prirodne mogućnosti na 680 000 ha. Prosječna je norma navodnjavanja 1 600...4 200 m³/ha, a ukupna je godišnja potreba 15 718 000 m³ vrsne vode za površine koje se sada navodnjuje.

U proizvodnji energije voda služi kao vodna snaga u hidroelektranama (v. *Hidroelektrana*, TE 6, str. 370) te kao tehnološka i rashladna voda u termoelektranama (v. *Parni kotao*, TE10, str. 164) i nuklearnim elektranama (v. *Nuklearni reaktori*, TE 9, str. 464). Do kraja 1990. u Hrvatskoj je izgrađeno 17 hidroelektrana snage 2 032 MW i prosječne godišnje proizvodnje 6 600 GWh. Hidroenergetski potencijal naših rijeka iznosi 20 000 GWh, a tehnički je iskoristivo 12 600 GWh godišnje, te je, prema tome, iskorišteno samo 55% potencijala. Vjerojatno će se u budućnosti podatak o tehničkoj iskoristivosti, zahvaljujući tehnološkom razvoju i novom vrednovanju čiste, obnovljive hidroenergije, povećavati. Do sada su objekti izgrađeni za iskorištavanje vodne snage bili uglavnom jednonamjenski. Objekti u pripremi obično se projektiraju kao višenamjenski, jer je, osim proizvodnje električne energije, predviđena i obrana od poplava, vodoopskrba stanovnika i industrije te upotreba u poljoprivredi.

Unutrašnja plovidba obavlja se na obalnom moru i na nekim rijekama dunavskog slijeva (v. *Plovni putovi*, TE10, str. 427). Pomorski promet u Hrvatskoj, s obzirom na geoprometni položaj, bitna je gospodarska grana. Na jadranskoj je obali izgrađeno 350 većih i manjih luka. Poseban su oblik luka marine namijenjene turizmu. Riječni je promet u Hrvatskoj nedovoljno razvijen. Promet se odvija Savom, Kupom, Dravom i Dunavom. Sava je plovna do Rugvice, ali se zasad prometuje do ušća Kupe na duljini od 583 km. Plovni put na Dravi u duljini od 198 km različite je klase. Na Dunavu je plovidba moguća cijelom duljinom na području Hrvatske, a na Kupi od Siska do Karlovca (137 km). Moguća je i plovidba na Neretvi do Metkovića.

M. Picer

LIT.: W. H. Gehm, J. I. Bregman (Eds.), *Water Resources and Pollution Control*. Van Nostrand, New York 1976. – F. N. Kemmer, J. Mc Callion (Eds.), *The NALCO Water Handbook*. Mc Graw-Hill, New York 1979. – *Water Treatment Handbook*. Degremont, Rueil-Malmaison 1979. – N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988. – *Vode Hrvatske*. Ministarstvo vodoprivrede Republike Hrvatske i J.V.P. Hrvatska vodoprivreda, Zagreb 1991.

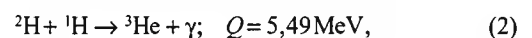
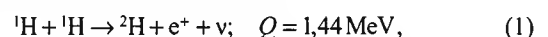
M. Picer S. Tedeschi

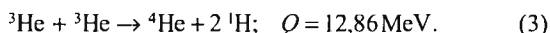
VODIK (Hydrogenium, H), kemijski element s atomnim brojem 1 i relativnom atomnom masom 1,0079. Prvi je u nizu elemenata periodnog sustava. Vodikov je atom najjednostavnije građe među atomima svih poznatih elemenata jer sadrži samo jedan proton i jedan elektron te u klasifikaciji elemenata zauzima poseban položaj. Vodik je najrasprostranjeniji element u svemiru, gdje nuklearnim reakcijama fuzije, koje se zbivaju u zvijezdama, od vodika nastaju helij i energija (v. *Kemijski elementi*, TE 7, str. 50). U svemirskom su prostoru osim elementarnog vodika otkriveni i neki jednostavni spojevi koji sadrže vodik. Na Zemlji se vodik pojavljuje u cijelom nizu spojeva: u prvom redu vezan s kisikom u vodi, u mnogim anorganskim spojevima te vezan s ugljikom u mnoštvu organskih spojeva.

Otkriće vodika pripisuje se H. Cavendishu (1766) iako su već prije njega Paracelsus u XVI. i R. Boyle u XVII. stoljeću utvrdili da djelovanjem kiseline na željezo nastaje zapaljiv »zrak«. Cavendish je 1781. kvantitativno dokazao da eksplozivnom reakcijom vodika i kisika nastaje voda. Ime hidrogen (od grčkog *hidros* voda i *genao* stvoriti) dao je vodiku A. L. Lavoisier 1783. godine, koji ga je pripremio reakcijom vodene pare i užarenog željeza. W. Nicholson i A. Carlisle 1800. rastavljaju vodu elektrolizom na vodik i kisik, a dobivene plinove eksplozivom ponovno spajaju u vodu. Deset je godina poslije H. Davy ustanovio da je vodik, a ne kisik, kako se dotada smatralo, bitan element u kiselinama. Polagana je difuzija vodika kroz paladij i željezo, ugrijanih do crvena žara, otkrivena 1863. a tri godine poslije ustanovljena je i njegova dobra topljivost u paladiju. Nazočnost vodika u Suncu otkrivena je spektroskopski 1878. godine, a nedugo zatim, 1885., J. J. Balmer ustanovio je empirijsku zakonitost u redosljedu apsorpcijskih linija vodika koje se javljaju u vidljivom području Sunčeva spektra. Tumačenje linijskog spektra užarenog vodika zauzima važno mjesto u razvoju kvantne teorije (Bohrov model vodika atoma, 1912). Vodik je prvi put ukapljen 1895. godine. Postojanje orto- i para-vodika otkriveno je 1924. a razlike u njihovim svojstvima objasnio je 1927. godine W. Heisenberg primjenom kvantnomehaničke teorije. Vodikovi izotopi deuterij, ²H (D), i tritij, ³H (T), otkriveni su 1932. odnosno 1934. godine. Deuterij je otkriven spektroskopski u uzorku vodika preostalog nakon isparivanja velike količine ukapljenog vodika, dok je tritij dobiven bombardiranjem deuterija brzim deuterionima (E. Rutherford, 1934.). Radioaktivnost tritija dokazana je 1939. godine. Zbog vrlo malena udjela tritij je u atmosferi otkriven tek 1950. godine.

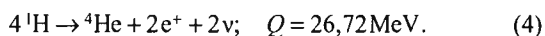
Otkrićem katalitičke sinteze amonijaka od molekularnog vodika i dušika 1909. godine (F. Haber i C. Bosch) započinjte industrijska proizvodnja golemih količina vodika koje se danas, osim za amonijak, troše i u sintezama drugih spojeva, za hidrogenaciju organskih spojeva i proizvoda, kao redukcijsko sredstvo, gorivo, energent za pogon raketa itd.

Brojevni je udio vodikovih atoma u svemiru 88,6%, a najveći se njegov dio nalazi u zvijezdama. Zvijezde nastaju gravitacijskom kontrakcijom oblaka vodika i helija uz veliki porast temperature. Kada temperatura zvijezde dosegne 10⁷ K, započinje niz najjednostavnijih nuklearnih reakcija (v. *Nuklearno zračenje*, TE 9, str. 535), od kojih su najvažnije



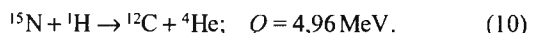
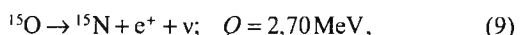
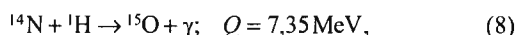
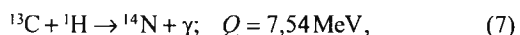
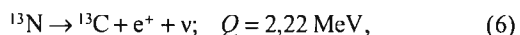
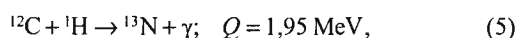


U zbirnoj reakciji od četiri protona nastaje helijeva jezgra, dva pozitrona i dva neutrina:



Kako je zbroj molarnih masa helijeve jezgre i dvaju pozitrona (4,0037 g/mol) manji od zbroja molarnih masa četiriju protona (4,0313 g/mol), slijedi da se tijekom te termonuklearne reakcije približno 0,7% mase pretvara u energiju (tzv. *defekt mase*). Ako se odbije energija koju odnose dva neutrina ($2 \cdot 0,25 \text{ MeV}$), u toj se reakciji u obliku γ -zračenja po atomu helija oslobada energija od 26,22 MeV, tj. 4,2 pJ, odnosno $2,53 \cdot 10^9 \text{ kJ/mol}$.

Oko 10% od ukupno nastale energije na Suncu nastaje nuklearnim pretvorbama kojima je mehanizam drukčiji, a katalizirane su ugljikom i dušikom (tzv. nuklearni ciklus CN). Niz jednostavnih nuklearnih reakcija tog ciklusa prikazuju sljedeće jednadžbe:



Zbirna je reakcija jednaka reakciji (4). Kako su energijske barijere u tim reakcijama mnogo veće, potrebna je i viša temperatura, $1,6 \cdot 10^7 \text{ K}$, da bi se reakcije odvijale. Vodik se pretvara u helij samo u jezgri zvijezda, jer samo tamo postoji dovoljno visoka temperatura. Kada se potroši oko 10% ukupnog vodika, razvijena energija više nije dovoljna da nastali tlak bude u ravnoteži s gravitacijskom silom. Zbog toga se zvijezde kontrahiraju, a temperatura raste, pa u jezgri započinje pretvorba helija u ugljik i kisik (v. *Kemijski elementi*, TE 7, str. 50).

Smanjenje je mase zbog nuklearnih reakcija maleno te se i ukupna masa zvijezde vrlo malo mijenja. Na Suncu se svake sekunde u energiju pretvara $4,5 \cdot 10^6 \text{ t}$ njegove mase, a ukupni je gubitak mase Sunca od njegova postanka do danas procijenjen na svega 3 promila. Visokoenergijsko γ -zračenje iz dubine Sunca postupno se, u interakciji s materijom od koje je Sunce građeno, pretvara u zračenje nižih energija. Najveću jakost ima zračenje Sunca u žutozelenom području elektromagnetskog spektra pri valnoj duljini 468 nm.

Kontrolirana se fuzija već dulje vrijeme pokušava ostvariti u svrhu dobivanja tzv. čiste nuklearne energije (v. *Nuklearna energija*, TE 9, str. 431), no zasad su ti pokušaji bez većih praktičnih rezultata.

Brojevni udio vodikovih atoma u Zemljinoj kori, oceanima i atmosferi iznosi 15,4%, pa je vodik po zastupljenosti kemijskih elemenata na Zemlji na trećem mjestu, iza kisika i silicija. Odgovarajući je maseni udio 0,9%, te je na toj ljestvici vodik deveti element po redu. Po zastupljenosti u stijenama Zemljine kore vodik je deseti, s masenim udjelom od 0,15%. Obujamni je udio elementarnog vodika u atmosferi malen, $5 \cdot 10^{-5}\%$, a potječe od vulkanskih plinova, prirodnog plina te od djelovanja anaerobnih bakterija kao što je npr. *B. subtilis*. Vodik se iz atmosfere gubi u svemirski prostor jer njegove molekule zbog male mase imaju veliku difuzijsku brzinu. Prosječna brzina molekule vodika pri 0°C iznosi 1,84 km/s, a dio molekula na granici atmosfere ima brzinu koja je veća od 11,2 km/s, što je dovoljno za svladavanje Zemljine gravitacije. U atmosferi je najviše vodika vezano u vodenoj pari, no vodik se nalazi i u ostalim spojevima kao što su metan ($1,5 \cdot 10^{-5}\%$), amonijak ($10^{-6}\%$) i sumporovodik ($2 \cdot 10^{-8}\%$).

Elektronska je konfiguracija vodikova atoma $1s^1$. Prema elektronskoj konfiguraciji i nekim značajkama (tabl. 1) vodik nema određen položaj u periodnom sustavu elemenata. Mogao bi se svrstati u alkalijske elemente, no od njih se razlikuje po većoj ionizacijskoj energiji, većoj elektronegativnosti i pozitivnijem re-

dukcijskom elektrodnom potencijalu. Mogao bi se smatrati i halogenim elementom jer mu nedostaje jedan elektron do stabilne elektronske konfiguracije plemenitog plina helija. Međutim, kako su mu vrijednosti ionizacijske energije, relativnih koeficijenata elektronegativnosti i redukcijskog elektrodnog potencijala mnogo niže od odgovarajućih vrijednosti koje imaju halogeni elementi, vodik po svojim svojstvima ne pripada ni u tu skupinu. Posebna su svojstva vodika posljedica vrlo male veličine njegovog atoma.

Tablica 1
ZNAČAJKE VODIKOVA ATOMA

Svojstvena veličina	Vrijednost
Ionizacijska energija	1311 kJ/mol
Elektronski afinitet	-72 kJ/mol
Kovalentni polumjer	0,037 nm
Van der Waalsov polumjer	0,12 nm
Ionski polumjer (ion H^-)	0,28 nm (teorijski) 0,13...0,15 nm (u spojevima)
Ionski polumjer (ion H^+)	$1,5 \cdot 10^{-3} \text{ pm}$
Elektronegativnost	2,1

Unatoč najjednostavnijoj elektronskoj konfiguraciji vodik može postojati u čak četrdesetak različitih oblika, od atomnog vodika H, do raznih iona, izotopa i molekula kao što su npr. H^+ , H^- , HD, DT, H_2 , H_2^+ , H_3^+ itd. Vodik se spaja sa svim elementima osim s plemenitim plinovima i nekim prijelaznim elementima. U tim je spojevima vodik s ostalim elementima povezan na različite načine, koji se mogu svrstati u čak pet skupina, što nije uobičajeno za ostale elemente. Vodikov atom može primiti ili otpustiti elektron, pri čemu se s drugim atomima veže vezom s manje ili više izraženim ionskim karakterom. S nekim se atomima veže kovalentnom vezom, a ponekad i delokaliziranom trocentričnom vezom, koja je prvi put otkrivena u spoju B_2H_6 . U kovinskim se hidridima vodik veže kovinskom (metalnom) vezom. Vodikova veza dodatno utječe na svojstva vodikovih spojeva.

ELEMENTARNI VODIK

Vodikovi izotopi. Prirodni se vodik sastoji od tri izotopa: protija (${}^1\text{H}$), deuterija (${}^2\text{H}$, D) i tritija (${}^3\text{H}$, T). Svi oni imaju u jezgri po jedan proton, a razlikuju se po broju neutrona. Deuterij sadrži jedan, a tritij dva neutrona u jezgri. Prisutnost drugog neutrona uzrokuje nestabilnost jezgre pa je tritij radioaktivan, s vremenom poluraspada 12,35 godina. Brojevni udio deuterijevih atoma u prirodnoj smjesi vodikovih izotopa iznosi 0,0156%, dok je brojevni udio tritija vrlo malen; na 10^{17} atoma protija dolazi jedan atom tritija. Zbog razlike u masama jezgara, koja je upravo za vodik zbog najjednostavnije građe jezgre razmjerno najveća, vodikovi se izotopi po svojim fizikalnim i kemijskim svojstvima međusobno najviše razlikuju (tabl. 2). Tako je npr. talište tritija više od vrelišta protija.

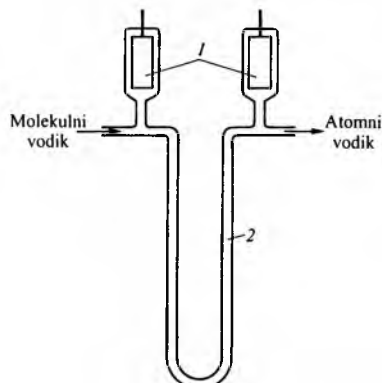
Tablica 2
FIZIKALNA SVOJSTVA VODIKOVIH IZOTOPA

Svojstvo	Jedinica	Protij	Deuterij	Tritij
Relativna atomna masa		1,007 825	2,014 102	3,016 049
Energija veze (298,2 K)	kJ/mol	435,88	443,35	446,9
Kritična temperatura	K	33,19	38,35	40,6*
Kritični tlak	bar	13,15	16,65	18,34*
Talište	K	13,957	18,73	20,62
Vrelište	K	20,39	23,67	25,04
Toplina taljenja	kJ/mol	0,117	0,197	0,250
Toplina isparivanja	kJ/mol	0,904	1,226	1,397

*izračunane vrijednosti

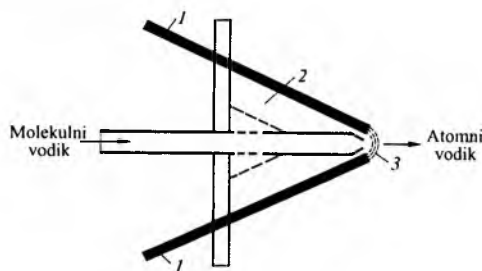
Atomni vodik. Atomni se vodik dobiva dosta teško jer su dva vodikova atoma povezana u molekuli vodika vrlo jakom kovalentnom vezom, najjačom jednostrukom vezom između dvaju istovrsnih atoma. Molekule vodika raspadaju se na atome tek zagrijavanjem vodika na temperaturu višu od 2000 K, no i tada nastaje

samo 0,08% atomnog vodika. S daljim porastom temperature raste i udio atomnog vodika te pri 5 000 K iznosi 95,5%. Praktički se jednako iskorištenje od 95% postiže pri niskim tlakovima vodika (66 Pa) u jakom električnom polju pri tinjajućem električnom izbijanju u Woodovu uređaju (sl. 1). Posuda u kojoj nastaje atomni vodik staklena je U-cijev promjera 2 cm i duljine 2 m.



Sl. 1. Woodov uređaj za dobivanje atomnog vodika. 1 elektrode od aluminijskog lima, 2 cijev za električno izbijanje

Vrijeme je života atomnog vodika razmjerno dugo i iznosi 0,5 s, što je dovoljno za reakciju s nekim reaktantom. Rekombinaciju atoma u molekulu kataliziraju mnoge kovine. Toplina koja se pritom oslobađa vrlo je velika te se kovina u struji atomnog vodika lokalno zagrije i do 4 000 °C. Tako visoke temperature omogućuju zavarivanje kovina koje imaju vrlo visoka tališta kao npr. volfram. U uređajima koji se upotrebljavaju u tu svrhu (npr. Langmuirov uređaj, sl. 2) atomni se vodik dobiva strujanjem vodika kroz električni luk.



Sl. 2. Langmuirov uređaj za dobivanje atomnog vodika. 1 volframne elektrode, 2 sapnice za stvaranje atmosfere vodika, 3 električni luk

Orto-vodik i para-vodik. Dva su izomera vodika, tzv. orto- i para-vodik, koji se međusobno razlikuju po spinovima protona u dvoatomnoj molekuli. Kada su spinovi dvaju protona paralelni (orto-vodik), kvantni broj spina jezgre iznosi 1, a stanje je trostruko degenerirano. Ako su spinovi protona antiparalelni (para-vodik), kvantni je broj spina jezgre nula, a stanje je nede-generirano. Kako zbog antiparalelnih spinova para-vodik ima nižu energiju, to u protiju taj oblik prevladava na nižim temperaturama. Analogno se ponaša i tritij, dok se deuterij ponaša obrnuto, jer kvantni broj spina deuterona iznosi 1, a ne 1/2 kao za proton. Prijelaz je iz para-oblika u orto-oblik spor, a kataliziraju ga aktivni ugljen ili paramagnetne tvari kao dušikov(II) oksid, kromni(III) oksid i druge. Udjeli orto-protija, orto-deuterija i orto-tritija ovise o temperaturi. Tako udio orto-protija i orto-tritija s početnih 0% pri 0 K raste s porastom temperature i dostiže stalnu vrijednost od 75%. Porast je sporiji za orto-protij te se npr. pri 100 K u pripadnim smjesama nalazi 61,5% orto-protija, ali 74,9% orto-tritija. Za deuterij ta je ovisnost obrnuta, tj. pri 0 K udio orto-oblika iznosi 100% i opada s porastom temperature na stalnu vrijednost od 66,67%.

Orto-vodik i para-vodik razlikuju se i u mnogim fizikalnim svojstvima. Toplinska je provodnost para-oblika oko 50% veća nego orto-oblika. U većine su ostalih svojstava razlike mnogo manje, pa je npr. ekstrapolacijom dobivena vrijednost za talište čistog orto-vodika samo 0,24 K viša od tališta para-vodika.

Fizikalna svojstva molekularnog vodika. Vodik je kao elementarna tvar pri sobnoj temperaturi dvoatomni plin, H₂, bez

boje, mirisa i okusa. Najlakši je od svih plinova i 14,4 puta lakši od zraka. Ukapljeni je vodik najlakša kapljevinna. Slabo je topljiv u vodi, a nešto bolje u organskim otapalima. Dobro se otapa u kovinama kojima se pri otapanju vodika ne mijenja kristalna rešetka, npr. kovine V.A skupine periodnog sustava i paladij. Topljivost je vodika u paladiju pri temperaturi crvenog žara vrlo velika, obujam je apsorbiranog vodika 935 puta veći od obujma paladija pa se gustoća tako apsorbiranog vodika približava gustoći ukapljenog vodika. Najvažnija fizikalna svojstva prirodnog vodika dana su u tablici 3.

Tablica 3
FIZIKALNA SVOJSTVA MOLEKULARNOG VODIKA

Svojstvo	Vrijednost
Kritična temperatura	33,19 K
Kritični tlak	13,15 bar
Kritična gustoća	31,91 g/dm ³
Talište (u trojnoj točki)	13,957 K
Vrelište	20,39 K
Gustoća: plin	0,089 95 g/dm ³
kapljevinna (pri vrelištu)	0,0700 g/cm ³
čvrsta tvar (13 K)	0,0763 g/cm ³
Viskoznost plina	1,093 · 10 ⁻⁶ Pas
Toplina taljenja	0,117 kJ/mol
Toplina isparivanja	0,904 kJ/mol
Toplina sublimacije (pri talištu)	1,028 kJ/mol
Toplinska provodnost (20 K)	1,448 · 10 ⁻⁴ J/(cm s K)
Konstanta dielektričnosti: plin	1,000 265 (pri 20 °C i 1,013 bar)
kapljevinna (20,33 K)	1,225
čvrsta tvar (~14 K)	1,2188

Kemijska svojstva vodika. Na temelju elektronske konfiguracije (1s¹) može se očekivati da će vodik graditi spojeve u kojima će imati negativan (-1) ili pozitivan (+1) oksidacijski broj. Primanjem jednog elektrona nastaje ion H⁻ sa stabilnom elektronskom konfiguracijom helija. Gubitkom jedinog elektrona ostaje samo hidron (proton), H⁺, koji slobodan ne može postojati te se povezuje s drugim molekulama ili atomima. (Prema najnovijoj preporuci Međunarodne unije za čistu i primijenjenu kemiju (IUPAC) *hidron* je ime za kation vodika u prirodnoj izotopnoj smjesi, dok je *proton* ime za kation protija).

Od svih elemenata, uključujući i ugljik, vodik gradi najveći broj spojeva, pri čemu se spaja s većinom elemenata. Zbog vrlo jake veze među atomima u molekuli vodika, molekularni je vodik razmjerno inertan. Na sobnoj temperaturi reagira samo s fluorom. Reakcija je vrlo burna, a vodik i fluor reagiraju spontano do -250 °C. Pri sobnoj temperaturi vodik može reducirati samo nekoliko spojeva, a najpoznatija je redukcija vodene otopine paladijeva(II) klorida koja služi za kvantitativno određivanje vodika:



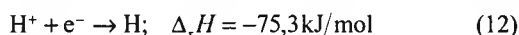
Neke vrlo čiste kovine u finom razdjeljenju, npr. vanadijski prah pripremljen raspadom hidrida u vakuumu, također spontano reagiraju s vodikom pri sobnoj temperaturi. Atomni je vodik mnogo reaktivniji i pri sobnoj temperaturi reagira s klorom, bromom, jodom, kisikom, sumporom itd. Prilikom dobivanja vodika kemijskim ili elektrokemijskim putem od vode ili kiselina nastaje u prvom trenutku atomni vodik koji se brzo spaja u dvoatomni molekularni vodik. Takav je vodik u stanju nastajanja (*in statu nascendi*) reaktivniji od običnog vodika.

Karakteristično je svojstvo vodika njegova zapaljivost. Zapaljen na zraku spaja se s kisikom izgarajući blijedoplavim plamenom, pri čemu nastaje voda, a oslobađa se i velika količina topline. Vodik praktički ne reagira s kisikom pri sobnoj temperaturi jer je brzina reakcije zanemarljivo malena. Dodatkom pogodna katalizatora, npr. fino razdjeljene platine ili paladija, reakcija se s kisikom zbiva i pri sobnoj temperaturi i kvantitativno se stvara voda, što može biti popraćeno i eksplozijom. Pri povišenoj temperaturi katalizator nije potreban, a reakcija je eksplozivna. Eksplozija je najžešća kada je obujamni omjer vodika i kisika 2:1. Smjesa je vodika sa zrakom također eksplozivna. Vodik

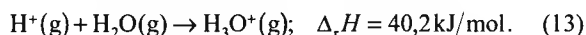
reagira eksplozivno i s klorom pri temperaturi višoj od 500 °C, a za pokretanje reakcije pri sobnoj temperaturi dovoljno je smjesa jako osvijetliti. Obje reakcije kataliziraju mnoge tvari pa se one mogu zbivati i pri nižim temperaturama. Kontrolirano se izgaranje vodika u kisiku primjenjuje za postizanje visokih temperatura, jer temperatura plamena dostiže i 2 700 °C. Takvi plamenici (npr. *Daniellov plamenik*) služe za autogeno rezanje i zavarivanje, taljenje teškotaljivih tvari i u druge svrhe.

Vodik ne reagira samo sa slobodnim kisikom nego oduzima kisik i mnogim oksidima, reducira ih u oksid nižeg oksidacijskog stupnja ili u elementarnu tvar, pri čemu nastaje i voda. Redukcija oksida vodikom provodi se pri povišenoj temperaturi, a primjenjuje se u metalurgiji za dobivanje kovina. Pri povišenoj temperaturi vodik reagira i s mnogim kovinama i nekovinama uz nastajanje pripadnih hidrida. Jedna je od industrijski važnih reakcija hidrogenacija organskih spojeva, njihova redukcija ili hidrogenoliza.

Mnogi spojevi koji sadrže vodik daju disocijacijom u vodenim otopinama hidronijev ion, H_3O^+ . Takvi se spojevi nazivaju kiselinama (v. *Kiseline, baze i soli*, TE 7, str. 114). Zbog pomanjkanja elektrona hidron ima veliki elektronski afinitet:

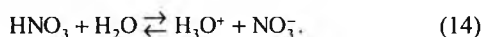


i ne može slobodan postojati u otopinama te se lako veže na slobodni elektronski par molekule otapala. Vežanje molekule vode na hidron, *hidratacija*, egzotermna je reakcija:



Postojanje hidronijeva iona dokazano je u koncentriranim otopinama jakih kiselina i monohidratima jakih okso-kiselina u čvrstom stanju ($H_3O^+ClO_4^-$). U razrijeđenim otopinama kiselina i hidronijev ion je hidratiziran, najvjerojatnije s tri molekule vode povezane vodikovom vezom ($H_9O_4^+$). Utvrđeno je da takav ion nastaje hidratacijom hidrona i u plinovitoj fazi.

Razrijeđene otopine jakih kiselina, kao što je to dušična kiselina, u vodenim su otopinama praktično potpuno disocirane, a koncentracija je hidronijeva iona jednaka koncentraciji kiseline:



Jakost kiselina općenito ovisi o jakosti veze između atoma vodika i elementa kada se radi o jednostavnijim spojevima vodika s halogenim ili halkogenim elementima, odnosno o jakosti veze vodika i kisika kada se radi o okso-kiselinama. Tako je među hidridima elemenata VI. B i VII. B podskupine periodnog sustava najjača jodovodična kiselina (HI), jer je od spojeva vodika s tim elementima najslabija veza vodika s jodom. Od okso-kiselina najjača je perkloratna (perkloratna) kiselina ($HClO_4$). U okso-kiselinama jakost veze vodik–kisik ovisi o broju slobodnih kisikovih atoma, tj. kisikovih atoma na koje nije vezan vodikov atom. U nizu kiselina $HClO$, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$ jakost kiselina raste tim redom, jer u istom smjeru raste i broj slobodnih kisikovih atoma, dok su u nizu HPH_2O_2 , H_2PHO_3 i H_3PO_4 sve kiseline podjednake jakosti jer sadrže jednak broj slobodnih kisikovih atoma. Povećavanjem broja kisikovih atoma negativni se naboj raspodjeljuje na više atoma kisika (rezonantne strukture). To smanjuje privlačenje iona nastalih disocijacijom, pa je disocijacija dodatno olakšana. Osim spomenutog, na jakost kiselina utječe i energija hidratacije aniona i njegov naboj.

S obzirom na velike razlike u vrijednostima koncentracije hidronijeva iona u različitim otopinama, S. P. L. Sørensen je 1909. predložio logaritamski način njezina iskazivanja pomoću tzv. pH-skale:

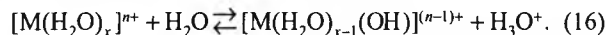
$$pH = -\lg(c_{H^+}/\text{mol L}^{-1}); \quad c_{H^+} = 10^{-pH} \text{ mol L}^{-1}. \quad (15)$$

Prema tome, vrijednost pH negativni je logaritam koncentracije vodikova iona, c_{H^+} .

Znak pH potječe od francuskog *la puissance d'hydrogene*, vodikov eksponent. Jednadžbe (15) vrijede uz nesigurnost od $\pm 0,02$ jedinice pH unutar područja $2 < pH < 14$ za elektrolite 1 : 1. Suvremena se definicija vrijednosti pH temelji na mjernom po-

stupku (v. *Kiseline, baze i soli*, TE 7, str. 114) te stoga nema točno i jednoznačno fizikalno značenje. Zbog nesigurnosti mjerenih vrijednosti uzrokovanih difuzijskim potencijalima tijekom mjerjenja, definicijom su utvrđene vrijednosti pH niza normiranih (standardnih) puferskih otopina. Uporabom tih otopina kao kalibracijskih (baždarnih) određuje se vrijednost pH ispitivane otopine uz praktički zanemarljivo odstupanje.

Osim kiselina, i otopine su mnogih kovinskih soli kisele. Svaki hidratizirani kation može djelovati kao kiselina:



Jakost kiselinskog djelovanja ovisi o naboju i veličini kovinskog atoma M i ono je to jače što je njegov naboj veći, a promjer manji. Tako je otopina željeznog(III) iona mnogo kiselija od otopine željeznog(II) iona. Zbog mnogo manjeg kationa otopina je berilijeva klorida kiselina, dok je otopina barijeva klorida neutralna. Vrijednosti konstanta kiselina kiselih kationa, izražene kao pK_A , jesu 3...14.

U organskim otapalima i drugim kapljevinama koje imaju sposobnost vezanja protona jakost se kiselina u različitim otapalima uspoređuje *Hammettovom funkcijom* H_0 . Za ravnotežu između kiseline BH^+ i konjugirane baze B vrijedi



te ta jednadžba ujedno prikazuje i sposobnost davanja protona nekog protogenog otapala bazi B. Kada su u razrijeđenim vodenim otopinama koncentracije B i BH^+ jednake, tada je pH otopine jednak pK_A kiseline BH^+ :

$$pH = pK_A + \lg([B]/[BH^+]). \quad (18)$$

U nevodenim se otopinama konstanta te ravnoteže treba izraziti aktivitetima, odnosno umnošcima koeficijentata aktiviteta i koncentracija. U tako izraženoj konstanti Hammettovom se funkcijom H_0 označuju sljedeći članovi:

$$H_0 = \lg \frac{1}{a(H^+)} \cdot \frac{\gamma(BH^+)}{\gamma(B)}, \quad (19)$$

gdje su $\gamma(BH^+)$ i $\gamma(B)$ odgovarajući koeficijenti aktiviteta, a $a(H^+)$ aktivitet solvatiziranog hidrona, pa se dobiva

$$pK_A = H_0 - \lg([B]/[BH^+]). \quad (20)$$

U razrijeđenim vodenim otopinama koeficijenti aktiviteta teže jedinici te se vrijednost Hammettove funkcije H_0 izjednačuje s vrijednošću pH. Što je kiselost otapala veća, to je H_0 manji. Izvanredno kiselina otapala nazivaju se i *superkiselinama*, a najjača dosad poznata superkiselina jest smjesa bezvodne fluorovodične (fluoriđne) kiseline i antimonova(III) fluorida (SbF_3) ($H_0 < -21$). Vrijednosti Hammettovih funkcija H_0 za neke čiste kiseline prikazane su u tablici 4.

Tablica 4
HAMMETTOVE FUNKCIJE NEKIH ČISTIH KISELINA

Kiselina	Hammettova funkcija H_0
HSO_3F	-15,1
HF	-15,1
$H_2S_2O_7$	-14,1
H_2SO_4	-11,9
H_3PO_4	-5,0

Vodne otopine karboksilnih kiselina također su kisele zbog reakcije:

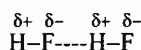


Dvostruka veza, kojom je jedan od kisikovih atoma vezan na ugljik, slabi jakost veze vodik–kisik i olakšava njezino kidanje. Na nastalom se anionu negativni naboj podjednako raspodjeljuje na oba kisikova atoma, što ga znatno stabilizira (v. *Karboksilne*

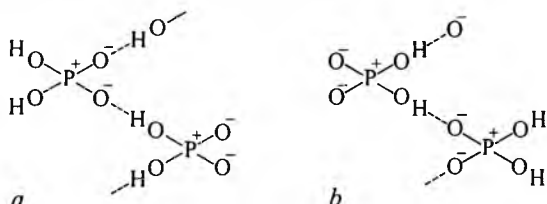
kiseline, TE 6, str. 661). Karboksilne su kiseline većinom slabe kiseline. Tako je npr. vodena otopina octene kiseline s koncentracijom $c=0,1$ mol/L disocirana samo 0,4%.

Hidronijev ion je i vrlo važan katalizator u mnogim organskim reakcijama (v. *Kataliza*, TE 6, str. 708), a važnu ulogu ima i u metabolizmu organskih spojeva. Krv sisavaca ima vrijednosti pH $7,0 \cdots 7,9$. Normalna vrijednost pH krvi čovjeka iznosi 7,4, a zbog puferskog je djelovanja razlika vrijednosti pH krvi u venama i arterijama vrlo malena ($0,02 \cdots 0,04$ jedinica pH). Višak se hidronijeva iona izlučuje kroz bubrege, što je važno u održavanju stalne vrijednosti pH krvi. Stanice sluznice želuca, iako se opskrbljuju elektrolitima iz krvi, izlučuju u želudac otopinu klorovodične (solne) kiseline s vrijednosti pH $1 \cdots 2$.

Vodikova veza. Svojstva nekih spojeva koji sadrže vodik pokazuju da između dviju ili više atomnih skupina može postojati dodatna veza ako se između njih nalazi vodikov atom. Takva se veza javlja u spojevima u kojima je vodik kovalentno povezan s jako elektronegativnim elementima, npr. s fluorom, kisikom ili dušikom. Ona ima jako izražen dipolni karakter te hidron, koji se nalazi na pozitivnijem dijelu takva dipola, elektrostatički privlači negativniji dio druge molekule, što se vidi na primjeru povezivanja dviju molekula fluorovodika:



Tako nastaje vodikova veza, najjača od svih međumolekulnih veza. Ona je od van der Waalsove veze jača za ~ 4 kJ/mol, ali je slabija od kovalentne veze za ~ 40 kJ/mol. Zbog vodikove se veze molekule asociraju ili polimeriziraju u veće molekule vrste te je npr. u plinovitom fluorovodiku ustanovljena molekula H_6F_6 . Vodikova je veza jaka i u vodi, vodikovu peroksidu i amonijaku, gdje uzrokuje neočekivano visoka tališta, vrelišta i topline isparivanja. Ona utječe i na druga svojstva kapljevine i čvrstih tvari. Velika pokretljivost iona H_3O^+ i OH^- u vodenim otopinama te visoka dielektrična konstanta vode, fluorovodika, amonijaka i drugih spojeva posljedice su vodikove veze. Ona je važna u strukturi leda, gdje je svaka molekula vode povezana vodikovim vezama sa četiri susjedne molekule vode. Kisikov je atom u središtu tetraedra kojom se u uglovima nalaze vodikovi atomi. Dva su vodikova atoma sa središnjim kisikovim atomom povezana kovalentnom vezom, a druga dva vodikovom vezom. Zahvaljujući takvoj pravilnoj strukturi s praznim heksagonskim kanalima, led ima manju gustoću od vode (v. *Kapljevine*, TE 6, str. 653).



Sl. 3. Raspodjela kovalentnih i vodikovih veza u dihidrogenfosfatnom ionu

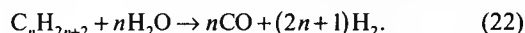
Poznate su i druge strukturne asocijacije vode i leda. U mnogim su kristalnim spojevima molekule vode vezane vodikovom vezom na anion. Tako je npr. u bakrenom(II) sulfatu pentahidratu jedna od molekula vode vezana na sulfatni ion. Feroelektrična su svojstva mnogih kristala posljedica vodikove veze. Najpoznatiji su takvi spojevi Rochellova sol, $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, i kalijev dihidrogenfosfat, KH_2PO_4 . U kalijevu dihidrogenfosfatu vodikovi su atomi povezani kovalentnom vezom s kisikovim atomima na istoj strani PO_4 -tetraedra, a vodikovom vezom s kisikovim atomima susjednih tetraedara. Kristal je polariziran jer je usmjerenje električnih dipola jednako kroz cijeli kristal (sl. 3 a). U električnom se polju polarizacija kristala može promijeniti (sl. 3 b), a nova će se polarizacija zadržati i nakon što se polje isključi. Zagrijavanjem iznad Curieove temperature feroelektričnost se gubi zbog termičkog gibanja. Vodikova veza postoji i u mnogim organskim spojevima kao što su alkoholi, karboksilne kiseline, proteini i dr. Tako su u dezoksiribonukleinskoj kiselini dva polinukleotidna lanca međusobno povezana vodikovim vezama $N-H \cdots O$ i $O-H \cdots N$ između adenina jednog i timina drugog lanca, odnosno između guanina jednog i citozina drugog lanca.

Proizvodnja vodika

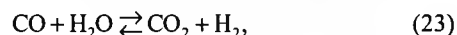
Industrijska se proizvodnja vodika naglo razvila zahvaljujući sintezi amonijaka. Za proizvodnju vodika pogodne su mnoge reakcije i postupci, a izbor ovisi o potrebnoj količini vodika, traženoj čistoći, raspoloživim sirovinama i energiji. Vodik je i sporedni proizvod u proizvodnji klora i natrijeva hidroksida elektrolizom vodene otopine natrijeva klorida (v. *Elektroliza alkaliskih klorida*, TE 4, str. 405).

Sirovine za veliku industrijsku proizvodnju vodika danas su uglavnom ugljikovodici i voda. Iz ugljikovodika vodik se proizvodi oksidacijom vodenom parom, pri čemu manji dio dobivenog vodika potječe iz vode. U proizvodnji vodika iz vode redukcija se provodi elektrokemijski ili koksom. Vodik se izdvaja i iz rafinerijskih plinova, a manje se količine mogu dobiti iz metanola. Ti su proizvodni postupci dijelom već opisani (v. *Dušik*, TE 3, str. 490; v. *Plinski generatori*, TE 10, str. 387).

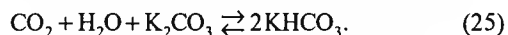
Proizvodnja vodika katalitičkom oksidacijom ugljikovodika iz prirodnog ili rafinerijskih plinova najvažniji je proizvodni postupak. Nakon desulfurizacije radi zaštite katalizatora od trovanja ugljikovodik se miješa s vodenom parom, a dobivena se smjesa prevodi preko katalizatora na bazi nikla zagrijanog na $700 \cdots 1000$ °C i ireverzibilno pretvara u ugljični(II) oksid i vodik:



Reakcija je endotermna pa se potrebna temperatura održava dovođenjem topline nastale izgaranjem ugljikovodika. Pri toj se temperaturi u reaktoru zbivaju dvije ravnotežne reakcije:



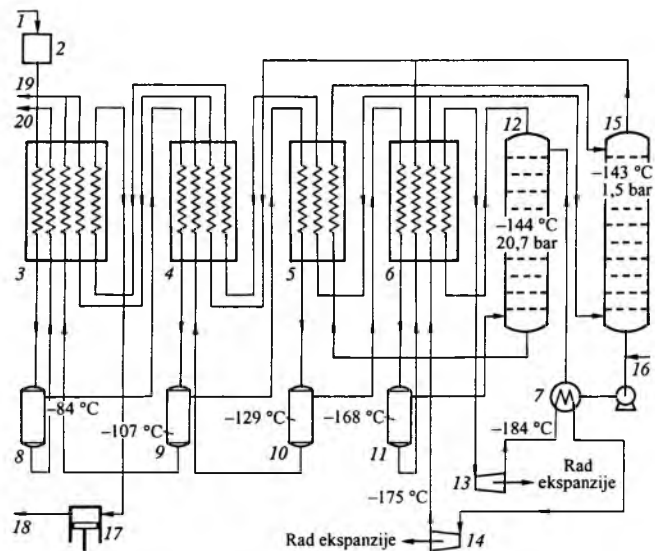
Dobivena smjesa plinova sadrži vodik, ugljični(II) oksid, ugljični(IV) oksid, vodu i metan. Smjesa se zatim hladi na ~ 350 °C i uvodi u reaktor za egzotermnu katalitičku oksidaciju ugljičnog(II) oksida vodenom parom (23). Ostatak se ugljičnog(II) oksida uklanja istom reakcijom u sljedećem reaktoru, ali pri nižoj temperaturi (200 °C), jer je tada zbog egzotermnosti reakcije ravnoteža pomaknuta nadesno. Obujamni udio ugljičnog(II) oksida nakon izlaska iz reaktora iznosi oko 0,2%. Ugljični(IV) oksid uklanja se hlađenjem ili otapanjem u vodenoj otopini kalijeva karbonata:



Ostatak se ugljičnog(II) oksida prevodi u metan (24) pri temperaturi od ~ 350 °C, nakon čega njegov obujamni udio u plinu iznosi maksimalno 10 ppm. Ponegdje se taj postupak zamjenjuje apsorpcijom vodika molekulnim sitima. Desorpcija apsorbitanog vodika provodi se pri atmosferskom tlaku i sobnoj temperaturi. Čistoća je tako dobivenog vodika veća od 99,9%. Industrijska postrojenja za proizvodnju vodika opisanim postupkom imaju kapacitet i do 10^5 m³/h.

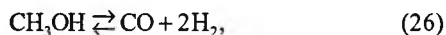
Proizvodnja vodika iz rafinerijskih plinova. U rafinerijskim plinovima nastalima procesom katalitičkog reformiranja obujamni je udio vodika $60 \cdots 95\%$. Nečistoće su vodena para i laki ugljikovodici: metan, etan, acetilen, propan i butan. Razvijeni su mnogi postupci dobivanja čistog vodika iz takvih plinova, a većina ih se osniva na uklanjanju ugljikovodika ukapljivanjem pri niskim temperaturama (sl. 4). Rafinerijski se plin s obujamnim udjelom vodika od najmanje 65% pri tlaku od 22 bar suši aktivnim aluminijevim oksidom i uvodi u protustrujni izmjenjivač topline, gdje se pri temperaturi -84 °C ukapljaju teži ugljikovodici propan i butan. Neukapljeni se plin iz prvog izmjenjivača provodi kroz sljedeća tri izmjenjivača, gdje se hladi na temperaturu -107 °C, -129 °C i -168 °C. Na izlazu svakog izmjenjivača nalaze se odjeljivači kapljevine u kojima se ukapljeni ugljikovodici odvajaju od plina te se vraćaju kroz izmjenjivače topline. Iz plina koji izlazi iz posljednjeg odjeljivača preostali se metan u apsorpcijskom tornju uklanja protustrujnom apsorpcijom u ukapljenom propanu. Time se obujamni udio metana u vodik u smanjuje na približno 0,05%. Dobiveni se vodik vodi iz apsorbera na

dvostupanjski ekspander, pri čemu se temperatura plina smanjuje i do -184°C . Tako ohlađenim vodikom u posebnom se izmjenjivaču ukapljuje propan isparen u apsorpcijskom tornju. Nakon druge ekspanzije temperatura se vodika snizuje te se tako ohlađen vodik provodi natrag kroz izmjenjivače do kompresora kojim se komprimira na željeni tlak na izlazu iz postrojenja. Dio se vodika koji izlazi iz četvrtog izmjenjivača primjenjuje za uklanjanje metana iz propana u posebnom tornju. Desorbirani metan i vodik koji je utrošen za njegovu desorpciju vode se natrag kroz izmjenjivače i spajaju se s plinovima koji nastaju isparivanjem kapljevine u izmjenjivačima. Plin koji izlazi iz postrojenja smjesa je vodika i metana s nešto etana i vrlo malo propana.

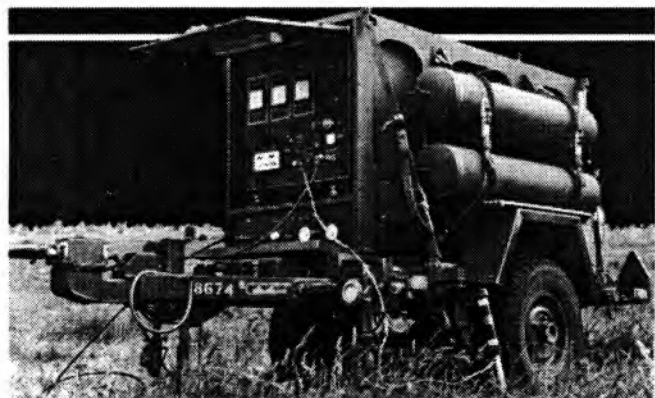


Sl. 4. Shema uređaja za proizvodnju vodika iz rafinerijskih plinova. 1 ulaz plina, 2 sušenje, 3...7 izmjenjivači topline, 8...11 odjeljivači kapljevine, 12 apsorpcijski toranj, 13 i 14 ekspanderi, 15 desorpcijski toranj, 16 dovod kapljevito gopropana, 17 kompresor vodika, 18 vodik, 19 plinoviti ugljikovodici i vodik, 20 kapljeviti ugljikovodici

Proizvodnja vodika iz metanola. Manje se količine vodika za punjenje meteoroloških balona i slične svrhe proizvode posebnim pokretnim generatorima (sl. 5), kapaciteta $1 \cdot 17 \text{ m}^3/\text{h}$. Sirovina je smjesa metanola i vode u množinskom omjeru 1:1. Otopina se isparuje zagrijavanjem, a pare se uvode u reaktor s katalizatorom na bazi kroma. Pri temperaturi od 400°C metanol se raspada:



a nastali ugljični(II) oksid reagira s vodenom parom, pri čemu se stvara dodatna količina vodika i ugljični(IV) oksid (23). Plinovi se zatim uvode u difuzijski odjeljivač plinova s mnoštvom tankih cijevi od slitine paladija i srebra koje prolaze kroz spremnik vodika. Srebro se paladiju dodaje radi produljenja vijeka trajanja odjeljivača. Odvajanje se vodika temelji na njegovoj sposobnosti difundirati kroz paladij. Da bi se ubrzala difuzija, temperatura se cijevi



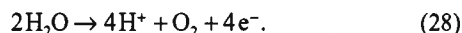
Sl. 5. Pokretni generator za proizvodnju vodika

održava na više od 200°C , za što je dovoljna temperatura koju ima plin na izlazu iz reaktora. Ugljični(IV) oksid ne difundira kroz paladij te izlazi na krajevima cijevi i ispušta se u atmosferu.

Proizvodnja vodika elektrolizom vode najjednostavniji je kontinuirani proizvodni postupak, no na cijenu tako proizvedena vodika jako utječe cijena električne energije. Za pripremu 1 m^3 vodika, mjenenog pri normiranom tlaku i temperaturi (101325 Pa i 0°C), teorijski je potreban $2,35 \text{ kA h}$. Napon potreban za elektrolizu vode pri 25°C i 1 bar iznosi $1,23 \text{ V}$, a ovisi o temperaturi i tlaku vodika i kisika u ravnoteži s elektrolitom. Zbog ireverzibilnosti reakcija na elektrodama napon razlaganja uvijek je viši i ovisi o gustoći struje i prirodi elektroda. Elektroliza se provodi u lužnatim otopinama, a elektrolit je vodena otopina natrijeva hidroksida masenog udjela 20%, koja ima dobru električnu provodnost. Pritom se na katodi razvija vodik:



a na anodi kisik:



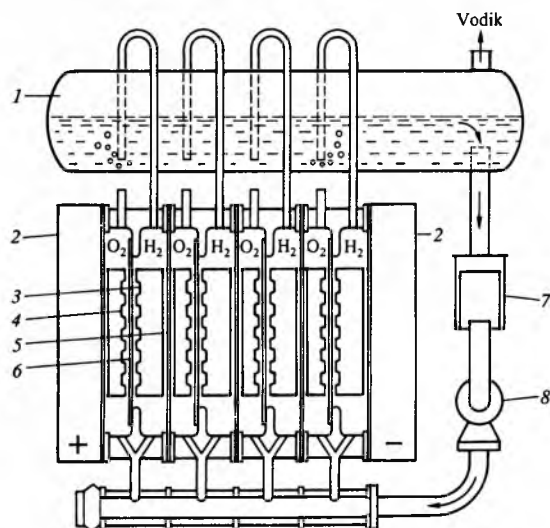
Elektrode se najčešće izrađuju od kobalta, nikla ili poniklanog čelika, na kojima je, s iznimkom plemenitih kovina, najmanji aktivacijski prenapon vodika i kisika. Te su kovine vrlo otporne prema koroziji alkalijskim hidroksidima i anodičkoj obradbi. Da bi se smanjio otpor elektrolita i aktivacijski prenaponi na elektrodama, elektroliza se provodi pri temperaturi od $\sim 60^{\circ}\text{C}$, pri kojoj gubitak vode isparivanjem nije prevelik, a zadovoljavajuća je i korozijska otpornost. Elektrode se ujedno postavljaju na najmanji mogući razmak (nekoliko centimetara), a katodni i anodni prostor odvajaju se azbestnim odjeljivačima ili finim kovinskim mrežicama. Tako se sprečava miješanje plinova i omogućuje nesmetan prolaz elektrolita. Pri velikim gustoćama struje elektrolit se uz elektrode jako pjenu, što povećava otpor čelije i smanjuje iskorištenje električne energije. Zbog toga su konstruirane čelije za rad pod tlakom i do 150 bar , jer su tada mjehurići plina mnogo manji. Iako se reverzibilni napon razlaganja vode povećava s tlakom, ukupni je napon čelije manji zbog manjeg utjecaja mjehurića na otpor elektrolita i manjih aktivacijskih prenapona. Zbog gubitaka u elektrolitskoj čeliji, ispravljaju i transformatoru potroši se $\sim 53 \text{ kWh}$ električne energije za 1 kg vodika. Elektrolizom pripremljen vodik vrlo je čist, a obujamni udio vodika može biti i $99,75\%$.

Komercijalne čelije za proizvodnju vodika i kisika proizvode se od čelika, polimernih materijala (Teflon, polietersulfon, poli-arilsulfon) ili s dijelovima od betona. Odjeljivači katodnog i anodnog prostora izrađuju se uglavnom od azbestnih tkanina. Nastoji se da konstrukcija čelije bude jednostavna, jeftina i lagana za održavanje. Konstrukcije se međusobno razlikuju prema načinu ugradbe elektroda, odjeljivača i plinskih ispusta, načinu spajanja u baterije i radnom tlaku. Najpoznatije su Knowlesove čelije i čelije na načelu filtarskih preša.

Knowlesova čelija sastoji se od spremnika izrađena od tankoga čeličnog lima u kojem se nalazi elektrolit. U elektrolit su urojnene debele čelične ploče, anoda i katoda, svaka izolirano učvršćena na svoje zvono za skupljanje plinova. Površina je anode prevučena debelim slojem nikla. Elektrode su naizmjenice okružene azbestnim odjeljivačima koji sprečavaju miješanje plinova razvijanih na elektrodama. Zvona, na kojima su elektrode i odjeljivači, učvršćena su na rubovima spremnika, a vodik i kisik odvođeni su cijevima s vrhova zvonâ. Elektrolit je vodena otopina natrijeva hidroksida masenog udjela 20% u kojoj je trajnost odjeljivača i izolatora veća nego u otopini kalijeva hidroksida, u kojoj je, međutim, otpor manji. Radna se temperatura čelije održava na $60 \cdot 65^{\circ}\text{C}$, a napon je čelije $2,00 \cdot 2,08 \text{ V}$. Čistoća je dobivenog vodika $99,75\%$, a kisika $99,5\%$. Potrošak električne energije iznosi oko 53 kWh po 1 kg vodika, a ovisi o izvedbi elektroda, upotrijebljenom elektrolitu, a donekle i o opterećenju.

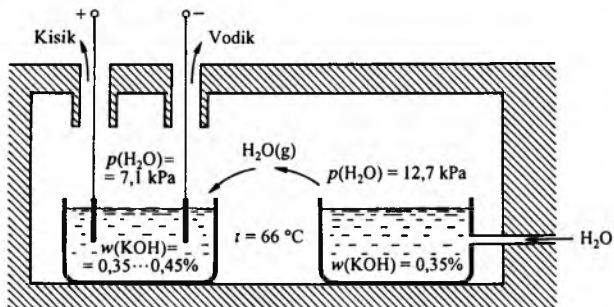
Bipolarna čelija Brown Boveri (sl. 6) sastavljena je po principu filtarske preše od dvije čelone ploče i do 80 serijski nanizanih čelija između njih. Svaka se čelija sastoji od pravokutnog okvira s azbestnim odjeljivačem i kovinske ploče s elektrodama. Između ploče i okvira nalazi se izolator koji ujedno i brtvi čelije. Tako su elektrode bipolarno spojene, a napon se priključuje samo na kraj-

nje čeonu ploče. Taj je napon jednak zbroju napona svih ćelija, a napon je svake pojedinačne ćelije oko 2 V. Strujanje elektrolita postiže se pumpom. Smjesa elektrolita i mjehurića vodika, odnosno kisika, vodi se iz katodnog, odnosno anodnog prostora u odgovarajuće spremnike gdje se plinovi odvajaju. Na slici je prikazan samo spremnik vodika. Radi izjednačenja tlakova u katodnom i anodnom prostoru spremnici vodika i kisika spojeni su s U-cijevi. U spremnicima se elektrolit ujedno i hladi, a iz U-cijevi vodi se preko filtra u cirkulacijsku pumpu.



Sl. 6. Ćelija Brown Boveri. 1 spremnik vodika i elektrolita, 2 čeonu ploče, 3 katoda, 4 anoda, 5 nosač elektroda, 6 odjeljivač, 7 filtar, 8 pumpa

Ćelija Life System razvijena je za dobivanje kisika u svemirskim letjelicama. U konvencionalnim su ćelijama elektrode urojnene u elektrolit, a voda koja se troši tijekom elektrolize nadoknađuje se dolijevanjem. Voda se može nadoknaditi i kondenzacijom vodene pare ako se ćelija i posuda s elektrolitom postave u zatvoreni prostor (sl. 7). Ravnotežni parcijalni tlak vodene pare iznad otopine opada s porastom koncentracije otopljenog tvari.



Sl. 7. Načelo rada ćelije Life System

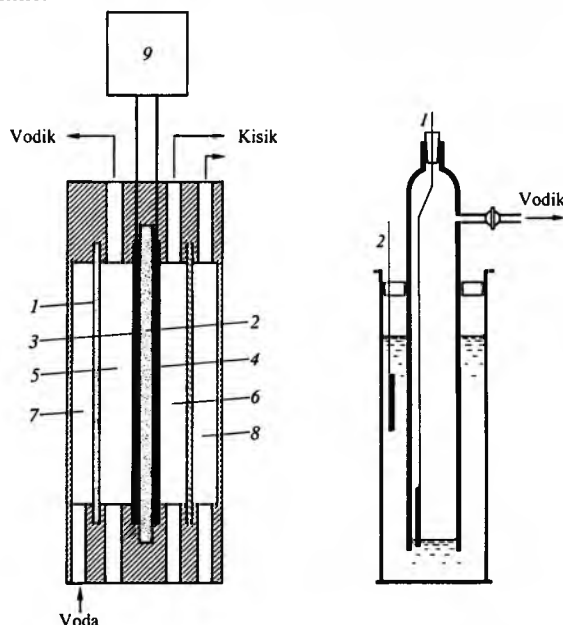
Kada se dvije otopine različitih koncentracija nalaze u zatvorenom prostoru, parcijalni tlak vodene pare u tom prostoru trebao bi biti jednak manjem parcijalnom tlaku iznad koncentriranije otopine, jer višak molekula vodene pare prelazi u koncentriraniju otopinu.

Ćelija Life System (sl. 8) upravo radi na tom načelu. U njoj je elektrolitom (otopina kalijeva hidroksida) natopljen samo azbestni odjeljivač. U jednom se odjeljku ćelije nalazi isti elektrolit manje koncentracije. Vodena para prolazi kroz poroznu stijenku i nadoknađuje vodu koja se troši elektrolizom u azbestnom odjeljivaču. Tako se uspostavlja ravnotežno stanje pa je koncentracija kalijeva hidroksida u odjeljivaču stalna. Kako se voda u odjeljivač dovodi u obliku vodene pare, to se elektrode i elektrolit u odjeljivaču ne onečišćuju. Razmak između elektroda može biti malen i nije ispunjen mjehurićima plinova pa je malen i električni otpor ćelije. Isparena se voda nadoknađuje iz spremnika. Potrošnja je električne energije ~49 kWh po kilogramu vodika.

Elektrolitička ćelija sa čvrstim polimernim elektrolitom razvijena je 1978. godine. Suština je tog postupka elektroliza vode u membrani od sulfoniranog perfluoriranog polietilena (Nafion).

Membrana debljine 0,25 mm metalizirana je s obje strane poroznim metalnim prevlakama, a voda se dovodi samo sa strane anode, gdje elektrolizom vode nastaje kisik. Membrana se u dodiru s vodom hidratira, a prijenos naboja kroz čvrsti elektrolit omogućuju hidratirane sulfonske skupine, pa se na katodi razvija vodik. Električna otpornost hidratirane membrane iznosi 15 Ω cm, što omogućuje rad uz gustoće struje i do 20 000 A/cm². U tim se ćelijama elektroliza provodi i pod tlakom do 200 bar. Utrošak električne energije po 1 kg vodika iznosi 37,3 kWh uz gustoću struje od 1500 A/m², odnosno 52,8 kWh uz gustoću struje od 20 000 A/m².

I u laboratoriju se manje količine vodika često dobivaju elektrolizom. Laboratorijska elektrolitička ćelija (sl. 9) izrađena je od stakla, elektrode su od nikla, a elektrolit je vodena otopina kalijeva hidroksida masenog udjela 25%. Razvijeni je vodik dovoljno čist, a tragovi se kisika lako uklanjaju provođenjem vodika kroz lužnatu otopinu pirogalola. Sitne kapljice lužine koje bi se nakon uklanjanja kisika mogle nalaziti u vodik u zadržavaju se prolaskom plina kroz vodu. Ako je izlazni ventil zatvoren, razina se elektrolita tijekom elektrolize snizuje dok se protok struje sam ne prekine.

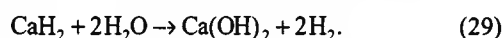


Sl. 8. Ćelija Life System. 1 porozna stijenka, 2 odjeljivač s elektrolitom, 3 katoda, 4 anoda, 5 odjeljak za vodik, 6 odjeljak za kisik, 7 elektrolit manje koncentracije, 8 voda za hlađenje, 9 izvor stalne struje

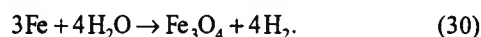
Sl. 9. Laboratorijska elektrolitička ćelija za dobivanje vodika. 1 katoda, 2 anoda

Vrlo čisti vodik (>99,95%) pripravlja se elektrolizom vruće vodene otopine barijeva hidroksida.

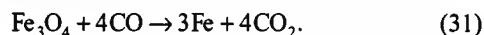
Ostali postupci dobivanja vodika. Manje se količine vodika u laboratoriju mogu pripremiti i reakcijom vode ili razrijeđenih kiselina s elementima negativnoga standardnog redukcijskog potencijala. Najčešće je to reakcija natrijskog amalgama ili kalcija s vodom ili reakcija cinka s razrijeđenom klorovodičnom (solnom) kiselinom u *Kippovu aparatu*. Ako cink sadrži arsena, nastaje i vrlo otrovan arsin, AsH₃, pa je pri radu potreban oprez. Veće se količine vodika pripravljaju reakcijom kalcijeva hidrida s vodom, a količina je nastalog vodika dvaput veća od količine vodika u hidridu:



Vodik se može pripremiti i reakcijom vodene pare sa željezom ugrijanim na ~500 °C:

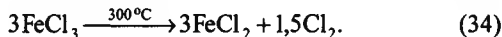
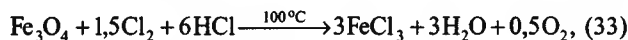
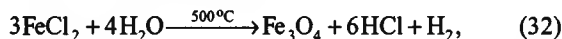


Tako se prije industrijski proizvodio vodik jer se nastali željezni oksid može redukcijom pomoću ugljičnog(II) oksida prevesti ponovno u elementarno željezo:



Potreban se ugljični(II) oksid proizvodio iz koksa u smjesi s dušikom kao generatorski plin ili u smjesi s vodikom kao vodeni plin. Kako se iz vodenog plina primjenom katalizatora vodik dobiva izravno (23, 24), njegovo dobivanje iz vodene pare i željeza nema veće važnosti.

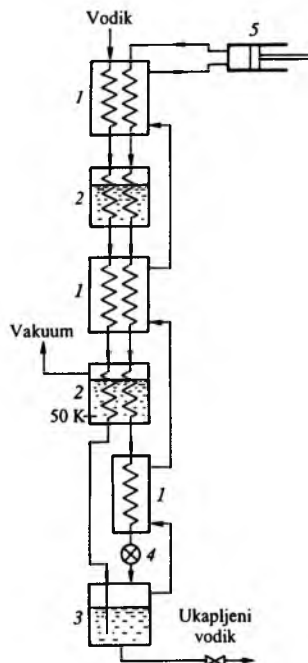
Do danas je istraženo na tisuće reakcija koje bi omogućile ekonomično termokemijsko razlaganje vode i dobivanje vodika. Jedna od mogućih reakcija, koja bi bila prikladna u tu svrhu zbog relativno niske temperature ($\sim 500^\circ\text{C}$) jest



Za reakcije (32...34) zbirna je reakcija



Proizvodnja ukapljenog vodika. Ukapljeni se vodik proizvodi Lindeovim rashladnim postupkom koji se temelji na Joule-Thomsonovu efektu, pojavi da se komprimirani plin ekspanzijom hladi ako mu je temperatura niža od tzv. temperature inverzije. (v. *Plemeniti plinovi*, TE 10, str. 364). Za vodik je temperatura inverzije oko 205 K te se vodik može ukapljiti ako se prije ekspanzije ohladi na temperaturu nižu od 205 K. To se može postići rashladnim uređajima s amonijakom, ali se zbog većeg iskorištenja za hlađenje komprimiranog vodika upotrebljava ukapljeni zrak. Pri ukapljivanju nečistog vodika česte su nečistoće kisik i dušik. Kisik se iz plinovitog vodika može djelotvorno ukloniti kemijskim putem, no uklanjanje dušika nije jednostavno. Zbog toga se vodik izravno ukapljuje, a nečistoće se naknadno uklanjaju. U uređaju za ukapljivanje prema konstruktoru Kapitzi (sl. 10) vodik iz spremnika hladi se u protustrujnim izmjenjivačima već ohlađenim vodikom i ukapljenim zrakom. U jednom se od njih prisilnim isparivanjem (u vakuumu) postiže temperatura od 50 K. Tako ohlađeni vodik ulazi izravno u spremnik ukapljenog vodika gdje se i dalje hladi. Dušik i kisik, kojima je talište više od vrelišta vodika, prelaze u čvrsto stanje. Kako je gustoća dušika i kisika mnogo veća od gustoće ukapljenog vodika, njihovo je odjeljivanje vrlo jednostavno. Vodik iz spremnika prolazi ponovno kroz izmjenjivače, u kompresoru se komprimira na ~ 150 bar, a ukapljuje se nakon prolaska kroz prigušni ventil.



Sl. 10. Shema uređaja za ukapljivanje vodika prema Kapitzi. 1 izmjenjivač toplote, 2 izmjenjivač s ukapljenim zrakom, 3 spremnik ukapljenog vodika, 4 prigušni ventil, 5 kompresor

Za dobivanje ukapljenog vodika primjenjuje se i metoda vanjskog rada s ekspanzijskim strojem, a uređaji su slični komercijalnim ukapljivačima helija.

Čuvanje i transport vodika

Vodik se čuva u niskotlačnim ili visokotlačnim čeličnim spremnicima. Za skladištenje se upotrebljavaju i podzemna prirodna ili umjetna skladišta. Velik je problem sigurnost spremnika jer je smjesa vodika i zraka zapaljiva ako je obujamni udio vodika $4\cdots 74,2\%$, a eksplozivna je ako je obujamni udio vodika $18\cdots 59\%$. Plinoviti se vodik transportira u čeličnim bocama obujma 50 L, pod tlakom od 200 bar, uz najveće mjere opreza. Vodik se transportira i cjevovodima, a najdulji se nalazi u Njemačkoj (208 km), u kojem je vodik pod tlakom od 25 bar.

Ukapljeni vodik (temperatura 20,3 K) čuva se i transportira u spremnicima koji su identični onima za ukapljeni helij (v. *Plemeniti plinovi*, TE 10, str. 364.). Upotrebljavaju se spremnici obujma i do 75 m³. Izolaciju čine slojevi staklenih vlakana i aluminijske folije u vakuumu. Za izolacijski sloj debljine 23 cm dnevni su gubici vodika 0,3%.

Vodik se može skladištiti i u obliku *hidrida*. Poznata je, naime, izražena sposobnost vodika da se vrlo dobro otapa u kovinama ili slitinama kovina kojima su unutrašnje elektronske ljuske djelomično popunjene. Vodik se otapa u atomnom obliku, a pritom nastaje spoj hidridnog karaktera koji može biti nestehiometrijski, stehiometrijski ili slitina. Parcijalni tlak vodika iznad hidrida raste s porastom temperature i udjela vodika u hidridu, pa se vodik iz takva hidrida može regenerirati zagrijavanjem.

Za otapanje vodika kao najpogodnija se pokazala slitina željeza i titana, FeTi, a zatim slitine LaNi₅ i Mg₂Ni te magnezij, titan i vanadij (tabl. 5).

Tablica 5
HIDRIDNI SUSTAVI ZA SKLADIŠTENJE VODIKA

Hidridni sustav	Maseni udio vodika %	Masena koncentracija vodika g/mL	Uskladištena energija* kJ/g
Mg/MgH ₂	7	0,101	9,9
Ti/TiH ₂	4,0	0,15	5,7
V/VH ₂	2,07	0,09	2,95
Mg ₂ Ni/Mg ₂ NiH ₄	3,16	0,08	4,5
FeTi/FeTiH _{1,95}	1,75	0,096	1,85
LaNi ₅ /LaNi ₅ H _{5,9}	1,37	0,09	1,95

*ogrijevna moć uskladištenog vodika

S obzirom na spremnik stlačenog vodika, spremnik s hidridom ima mnogo manji obujam za jednaku količinu vodika, a povoljniji je i omjer mase spremljenog vodika i mase spremnika unatoč tome što je spremnik na bazi hidrida ispunjen slitinom (tabl. 6). Čistoća je vodika regeneriranog iz hidrida vrlo velika. Hidridi koji visok parcijalni tlak vodika postižu blagim zagrijavanjem, mogu pohraniti energiju od 0,6 kW h/kg, a hidridi kao što su Mg₂NiH₄ i MgH₂, kojima je za jednak parcijalni tlak vodika potrebna mnogo viša temperatura, mogu pohraniti energiju od 1,2...2,4 kW h/kg.

Tablica 6
USPOREDBA RAZLIČITIH SPREMNIKA VODIKA

Značajka spremnika	Boca sa stlačenim vodikom	Spremnik s hidridom
Obujam spremnika	10 L	1,7 L
Masa spremnika	18 kg	7,5 kg (masa slitine) + 3,5 kg (masa boce)
Tlak	200 bar	5...30 bar (25 °C) 100 bar (75 °C)
Masa vodika	0,178 kg	0,14 kg
Čistoća vodika*	99,9%	99,9999%

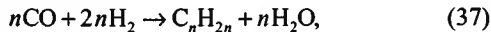
*ako se boca ili spremnik pune vodikom čistoće 99,9%

Upotreba vodika

Osim u proizvodnji amonijaka (v. *Dušik*, TE 3, str. 494), za što se troši većina proizvedenog vodika, smjesa vodika i ugljičnog(II) oksida troši se u velikim količinama za sintezu metanola (v. *Alkoholi*, TE 1, str. 215):



za Fischer-Tropschovu sintezu zasićenih i nezasićenih ugljikovodika:



te alkohola i aldehida uz povoljne uvjete i prikladan katalizator. Tako se uz rodij kao katalizator pri 150–400 °C i uz tlak >1500 bar dobiva glikol i glicerol, a uz rutenij kao katalizator i druge uvjete i viši polialkoholi.

Katalitičkom adicijom ugljičnog(II) oksida i vodika na dvostrukom vezu dobivaju se aldehidi. Mnogi se organski katalitički procesi provode u atmosferi vodika: hidrogenoliza ugljikovodika, njihova rafinacija radi uklanjanja dušika i sumpora, pri čemu nastaju amonijak i sumporovodik, hidroizomerizacija i hidrodealkilacija i dr. Važna je i reakcija metanacije kojom se iz plinova uklanja ugljični(II) oksid.

Vodik služi za hidrogenaciju nezasićenih ugljikovodika i aromatskih spojeva, redukciju organskih oksido-spojeva, pri čemu nastaju alkoholi, a ako se redukcija provodi uz prisutnost amonijaka, nastaju primarni amini. Upotrebljava se i za hidrogenaciju prirodnih ili životinjskih ulja i masti da bi se dobio margarin, povisilo talište masti, dobile sirovine za tekstilnu industriju te sapuni i maziva (v. *Hidrogenacija*, TE 6, str. 386). Vodik je sastavni dio nekih gorivih plinova (v. *Plinski generatori*, TE 10, str. 387), a čisti vodik služi za postizanje visokih temperatura, jer temperatura plamena od izgaranja vodika u kisiku dostiže 2700 °C, što je potrebno za pripremu sintetskih rubina, taljenje kremenca i dr. (v. *Drago kamenje, umjetno*, TE 3, str. 392). Vodik gori i u kloru, što se iskorištava za izravnu sintezu klorovodika (v. *Klor*, TE 7, str. 163). Visokotemperaturna vodikova plazma intenzivno se istražuje radi primjene u nuklearnoj fizici, a ispituje se i njezina primjena za redukciju spojeva. U metalurgiji se vodik upotrebljava za redukciju oksida i pripremu željeza, bakra, nikla, kobalta, molibdena, volframa i tantala (v. *Metallurgija*, TE 8, str. 433; v. *Volfram*). Jedna je od primjena vodika u metalurgiji i izravna redukcija željeznih oksida u elementarno željezo u fluidiziranom sloju.

Ukapljeni se vodik upotrebljava kao gorivo za pogon raketa, a oksidans je ukapljeni kisik ili fluor. U tu je svrhu u početku svemirskog programa u SAD (1964. godine) izgrađeno postrojenje za dnevnu proizvodnju od 160 t ukapljenog vodika. Tako se pogon ukapljenim vodikom i kisikom upotrebljavao za 2. i 3. stupanj poznate rakete Saturn V kojom su ljudi krenuli na Mjesec, a danas služi za pogon letjelice Space shuttle. Ukapljeni se vodik upotrebljava i u mješurastim komorama za detekciju subatomnih čestica.

Vodik je potencijalno gorivo budućnosti za pogon motora s unutrašnjim izgaranjem, a u usporedbi s konvencionalnim gorivima, vodik je ekološki čisto gorivo jer je proizvod izgaranja voda uz nešto malo dušičnih oksida. Još je povoljnija primjena vodika za proizvodnju energije u gorivnim elementima zbog velike djelotvornosti tih naprava (v. *Gorivni elementi*, TE 6, str. 142).

Za zavarivanje volframa, molibdena i tantala upotrebljava se atomni vodik. Vrlo čisti vodik u smjesi sa silicijevim(IV) kloridom služi u poluvodičkoj tehnologiji za epitaksijalni rast silicij-skih kristala.

Dodatak malih količina vodika utječe na mehanička svojstva slitina, a povisuje kritičnu temperaturu supravodljivih materijala. Ukapljenim vodikom u spremnicima s prisilnim isparivanjem vodika postižu se niske temperature potrebne za supravodljivost. Vodik se upotrebljava i kao nosivi plin u plinskoj kromatografiji, za punjenje meteoroloških balona, izradbu termonuklearnog oružja (v. *Nuklearno oružje*, TE 9, str. 532) itd.

VODIKOVI SPOJEVI

Većina elemenata tvori s vodikom binarne spojeve u kojima je oksidacijski broj vodika +1 ili -1, a općenito se nazivaju hidridima. Po pravilima nomenklature anorganskih spojeva takav naziv pripada samo spojevima vodika s oksidacijskim brojem -1, no ima razloga da se to ime rabi i za binarne spojeve oksidacijskog stupnja +1. Hidride je teško klasificirati, jer se neki od njih ne ubrajaju ni u jednu od tih skupina. Podijeliti se mogu u hidride solnog karaktera, kovinske hidride, kovalentne molekularne hidride i kovalentne polimerne hidride.

Hidridi solnog karaktera (ionski hidridi) sadrže ion H^- u kristalnoj rešetki i općenito pokazuju svojstva ionskih spojeva. Dokaz da se u njihovoj kristalnoj rešetki zaista nalazi ion H^- jest činjenica da se pri elektrolizi alkalijskih hidrida otopljenih u talini alkalijskih halogenida vodik razvija na anodi. U tu se skupinu ubrajaju hidridi elemenata I. A i nekih elemenata II. A skupine periodnog sustava, opće formule MH , odnosno MH_2 . Međutim, berilijev hidrid i donekle magnezijev hidrid pripadaju, po svojoj građi i svojstvima, kovalentnim polimernim hidridima. Svi se ionski i neki kovinski hidridi pripremaju zagrijavanjem kovine u struji vodika pri temperaturi 500–700 °C i tlaku vodika do 100 kPa. Zbog stvaranja zbijenog sloja hidrida na površini upotrebljava se fino razdijeljena kovina, a reakcije su egzotermne. Tako npr. pri nastajanju hidrida elemenata I. A skupine toplina reakcije opada od lakših prema težim elementima u skupini, jer u istom smjeru opada energija kristalne rešetke nastalog hidrida zbog porasta promjera kationa.

Hidridi su bezbojne čvrste tvari koje se, s iznimkom litijeva hidrida, ne mogu rastaliti, jer se prije razgrađuju. Hidridi solnog karaktera jaka su redukcijska sredstva, reaktivnost im raste od litija do cezija i od kalcija do barija, a ovisi o čistoći i razdjeljenju. U reakciji s vodom nastaje vodik, ali reakcija svih hidrida nije jednako burna. Najburnije reagira cezijev hidrid, a već se reakcijom natrijeva hidrida s vodom osloboda dovoljno topline da se nastali vodik zapali. Svi su ionski hidridi u finom razdjeljenju vrlo reaktivni te u dodiru s jakim oksidansom mogu uzrokovati eksploziju. Eksplozivne reakcije hidrida kalija, rubidija i cezija može uzrokovati površinski sloj superoksida koji nastaje reakcijom s kisikom iz zraka.

Najvažniji ionski hidridi jesu hidridi kalcija, litija i natrija. Najjeftiniji je kalcijev hidrid koji se upotrebljava za dobivanje većih količina vodika. Litijev hidrid umjereno je topljiv u organskim otapalima (eter), pa se upotrebljava za redukciju organskih i anorganskih spojeva. Od litijeva hidrida priprema se u organskim otapalima topljivi litijev aluminijev hidrid:



Kovinski (metalni) hidridi nastaju od prijelaznih i unutrašnjih prijelaznih elemenata. Oni pokazuju elektronsku provodnost i druga svojstva kovina i polukovina, a mnogi su i nestehiometrijskog sastava. Vodik se u kovinskim hidridima može nalaziti kao atom u kristalnoj rešetki metala, kao ion H^+ tako da elektron prijeđe u vodljivu vrpču metala i kao ion H^- s elektronom dobivenim iz vodljive vrpce. U hidridima s vodikovim atomom smještenim u šupljini kristalne rešetke veza između kovine i vodika vrlo je slaba i kristalna se rešetka ne mijenja. Za objašnjenje strukturalnih, magnetnih, električnih i termodinamičkih svojstava istog hidrida primjenjuju se svi navedeni modeli.

Kovalentni molekularni hidridi nastaju od elemenata od IV. B do VII. B podskupine (tabl. 7). Tih je spojeva vrlo mnogo ako se u njih ubroje i ugljikovodici. Stabilnost kovalentnih molekularnih hidrida opada od lakših prema težim elementima u skupini, s iznimkom azidne kiseline HN_3 koja je vrlo eksplozivna. Silan (SiH_4) i fosfin (PH_3), ako nisu čisti i sadrže tragove difosfina (P_2H_6), spontano se zapale na zraku, dok su viši silani eksplozivni. Od ostalih molekularnih hidrida najmanje su stabilni hidridi kositra, olova, antimona i bizmuta. Fosfin (PH_3), arsin (AsH_3) i stibin (SbH_3) među najotrovnijim su plinovima, a otrovnost sumporovodika (H_2S), selenovodika (H_2Se) i stanana (SnH_4) tek je

Tablica 7

KOVALENTNI MOLEKULARNI HIDRIDNI

Podskupina periodnog sustava			
IV. B	V. B	VI. B	VII. B
C_nH_m	$\text{NH}_3, \text{N}_2\text{H}_4, \text{HN}_3$	$\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}_2$	HF
$\text{Si}_n\text{H}_{2n+2} (n=1 \dots 8)$	$\text{PH}_3, \text{P}_2\text{H}_4$	H_2S	HCl
$\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2} (n=1 \dots 5)$	$\text{AsH}_3, \text{As}_2\text{H}_4$	H_2Se	HBr
$\text{SnH}_4, \text{Sn}_2\text{H}_6$	$\text{SbH}_3, \text{Sb}_2\text{H}_4$	H_2Te	HI
PbH_4	BiH_3	(PoH_2)	AtH

nešto manja. U većim su koncentracijama otrovni i amonijak (NH_3) i halogenovodici. Sretna je okolnost da se prisutnost mnogih od navedenih hidrida može utvrditi mirisom i u vrlo malim koncentracijama.

Važna su tri načina pripreme kovalentnih molekulnih hidrida:

a) djelovanjem kiseline na soli koje se odvođe od odgovarajućeg hidrida, pri čemu mogu nastati i viši hidridi. Tako djelovanjem kiseline na magnezijev silicid, osim monosilana (SiH_4), nastaju i viši silani koji se nakon ukapljivanja odvajaju frakcijskom destilacijom;

b) redukcijom halogenida ili kojeg drugog prikladnog spoja pomoću litijeva hidrida, litijeva aluminijeva hidrida, natrijeva borog hidrida ili nascentnog vodik;

c) izravnom sintezom kojom se može pripremiti malen broj stabilnih hidrida kao što su npr. amonijak, voda, klorovodik i bromovodik.

Kovalentni polimerni hidridi tipa MH_2 mogu nastati od bora, berilija, aluminija, cinka, kadmija i žive, a tip MH nastaje od silicija, germanija, fosfora i arsena. Ti su hidridi najmanje istražena skupina hidrida. Najpoznatiji su hidridi bora zbog sposobnosti adicije na dvostruku vezu (v. *Bor*, TE2, str. 110).

LIT.: J. C. Bailar (Ed.), *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Pergamon Press, Oxford 1975. – P. Häussinger, R. Lohmüller, H.-J. Wernicke, Vodik, u djelu: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 24. Verlag Chemie, Weinheim 1983. – N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*. Pergamon Press, Oxford 1984. – I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija. Školska knjiga, Zagreb 1991.

M. Tkalčec

VODOOPSKRBA, dio hidrotehnike, djelatnost koja se bavi prikupljanjem, prijenosom i raspodjelom vode za potrebe stambenih naselja, industrije i poljoprivrede. Voda je prijeko potrebna za opstanak svih živih organizama i nezamjenjiva je u mnogim tehnološkim postupcima. Nedovoljna količina vode na širem geografskom području može biti zapreka razvoju društvenih i gospodarskih djelatnosti na tom prostoru. Proučavanjem količina i kretanja vode na površini Zemlje bavi se hidrologija (v. *Hidrologija*, TE 6, str. 396), a kretanjem vode u tlu hidrogeologija (v. *Geologija*, TE 6, str. 108). Osim dovoljne količine vode, za vodoopskrbu stambenih naselja bitna je i kakvoća vode, koja se pogoršava zbog sve većeg onečišćenja okoliša. Zaštitom vode od onečišćenja, osobito otpadnim vodama, bavi se zdravstvena hidrotehnika (v. *Otpadne vode*, TE10, str. 64). Vodoopskrbni sustav (vodovod) jest skup hidrotehničkih objekata, uređaja i instalacija kojima se voda zahvaća na izvorištu, poboljšava joj se kakvoća i prenosi se do mjesta gdje se neposredno upotrebljava. Planiranje, građenje, upravljanje i održavanje vodoopskrbnog sustava složeni su postupci tehničkih, gospodarskih i pravnih djelatnosti.

Početak gradnje vodoopskrbnih objekata povezan je s razvojem prvih stambenih naselja. Poznati su podaci o izgradnji vodovoda oko 3000. godine. U starom su Egiptu kopani zdenci promjera 3–4 m i dubine više od 200 m. Dizanje vode s velike dubine bilo je poznato u starom Egiptu, Babilonu i Kini. Upotrebljavani su uređaji s vedrima i vitlima, a za razvođenje služile su keramičke, drvene ili olovne cijevi. Građeni su vodovodi kojima se izvor nalazio daleko od naselja. U Jeruzalemu su sačuvani ostaci vodovoda izgrađenog oko 1000. godine. Izgradnja vodovoda osobito se razvila u grčkoj i rimskoj civilizaciji. U to su doba građeni tuneli i mostovi za provođenje vode (v. *Akvedukti*, TE1, str. 69). Poznat je vodovodni tunel, duljine 1 km, za vodovod grada Samosa (550. godine), te akvedukt preko rijeke Gard u Francuskoj, visok 48,77 m. U nas je izgrađen krajem III. i početkom IV. st. rimski vodovod duljine 9 km za opskrbu Dioklecijanove palače u današnjem Splitu. Akvedukti i tuneli rimskog vodovoda i danas se upotrebljavaju za opskrbu Splita. U srednjem vijeku nastaje zastoj u razvoju vodoopskrbe.

Počeci izgradnje vodovoda u europskim gradovima zabilježeni su krajem XII. i početkom XIII. stoljeća. Međutim, u velikim gradovima Europe i Sjeverne Amerike suvremeni su vodovodni sustavi izgrađeni tek tijekom XIX. stoljeća. U nas je značajna izgradnja vodovoda u Dubrovniku. Vodovod od izvora Šumet do grada, duljine oko 10 km, izgrađen je 1436/37. godine. Nakon vodovoda sagrađena je velika Onofrijeva česma u središtu Dubrovnika.

POTROŠNJA VODE

Voda iz vodoopskrbnih sustava upotrebljava se u kućanstvu (za piće, kuhanje, pranje, čišćenje i higijenske potrebe), u proizvodnim i neproizvodnim djelatnostima (za tehnološke postupke, pranje i čišćenje, te kao sredstvo za izmjenu topline), u poljoprivredi, te za komunalne potrebe.

Tablica 1

POTROŠNJA VODE ZA ODREĐENE NAMJENE

Namjena	Prosječna potrošnja L
Piće, priprema i kuhanje hrane (po stanovniku, dnevno)	5...10
Umivanje (po stanovniku, dnevno)	20...30
Kupanje u kadi	200...500
Kupanje pod tušem	40...80
Ispiranje zahoda	10...15
Pranje rublja, ručno (po stanovniku, dnevno)	10...15
Pranje rublja, strojno	130...200
Pranje posuda, čišćenje prostorija (po stanovniku, dnevno)	10...15
Pranje osobnog automobila	200...400
Polijevanje zelenila (po m^2)	2...3

Potrošnja vode u kućanstvu ovisi o načinu stanovanja, klimatskim uvjetima, količini, kakvoći i cijeni vode, načinu mjerenja potrošnje, izgrađenosti kanalizacijskog podsustava, te o životnom standardu i navikama stanovnika. Veća je potrošnja vode u manjim zgradama s vrtovima, u područjima s višom temperaturom ili s dovoljnom količinom kvalitetne vode, gdje je cijena vode razmjerno niska i mjeri se potrošnja pojedinih korisnika, zatim gdje je potpuno izgrađena kanalizacijska mreža i visok životni standard. Srednja dnevna potrošnja vode u kućanstvu može se procijeniti na temelju potrošnje vode za određene namjene (tabl. 1). Ona ovisi o veličini grada i standardu stanovanja i iznosi 70...200 L po stanovniku, uzevši u obzir i gubitke u kućnim instalacijama.

Tablica 2

POTROŠNJA VODE U INDUSTRIJI

Proizvod	Prosječna potrošnja m^3/t
Čelik	>10
Polimerni materijal	30...80
Papir	135...150
Visokokvalitetni papir	>800
Guma	12...13
Koža	70...80
Pekarski proizvodi	2
Tjestenina, keksi	8...15
Čokolada, marmelada	20
Zamrznuto povrće i perad	45...50
Konzervirano meso i povrće	30...35
Konzervirana riba	60
Proizvodi klaonice	40
Mljekarski proizvodi	3...10
Šećer od repe	45...50

Potrošnja vode u proizvodnim i neproizvodnim djelatnostima ovisi ne samo o vrsti i veličini potrošača već i o načinu opskrbe vodom (iz vodovoda, vlastitog izvorišta ili ponovnom upotrebom vode). Potrebna količina vode za veće industrijske potrošače može se odrediti prema jedinici proizvoda (tabl. 2). Za industriju koja ne troši veće količine vode može se računati s dnevnim potrošnjom 0,25...0,5 m^3 po radniku, uz pretpostavku da na površini od 1 ha radi 60...100 radnika. U potrošnji vode sudjeluju i neproizvodne djelatnosti: zanatske radnje, trgovine, ugostiteljstvo, školstvo, zdravstvo, uredi i ostali poslovni prostori. Potrošnja vode računa se prema broju zaposlenih ili broju posjetitelja (tabl. 3).