

ХЕМИЈСКИ ПРЕГЛЕД

Годиште 39.

број 1-2

Издаје

СРПСКО ХЕМИЈСКО ДРУШТВО

Телефон 3370-467

Карнегијева 4

излази двомесечно

ОДГОВОРНИ И ГЛАВНИ УРЕДНИК

Станимир Р. Арсенијевић

Издавање часописа „ХЕМИЈСКИ ПРЕГЛЕД“ помажу: Технолошко-металуршки факултет, Хемијски факултет и Факултет за физичку хемију у Београду.

УРЕЂИВАЧКИ ОДБОР

Никола Благојевић, Драгомир Виторовић, Иван Гутман, Милосав Драгојевић, Војислав Илић, Јован Јовановић, Славко Нешић, Владимир Павловић, Владимир Рекалић, Слободан Рибникар, Момчило Ристић (председник), Љубиша Ристовић, Миленко Ђелап, Живорад Чековић, Миленко Шушић.

Годишња претплата за студенте и ученике који нису чланови СХД 30 дин, за појединце који нису чланови СХД 50 дин, за радне организације 200 дин., за иностранство 30 US\$. Претплату прима Српско хемијско друштво, Београд, Карнегијева 4/II. Жиро рачун 40803-678-0-5738.

Штампа: Завод за графичку технику Технолошко-металуршког факултета Београд, Карнегијева 4

САДРЖАЈ

1. **Александар Деспић**, Стара и нова електрохемија - првих 150 и потоњих 50 година развоја _____ 3
2. **Слободан В. Рибникар**, На четрдесетогодишњицу од смрти Милутин Миланковић и астрономска теорија климе _____ 15
3. **Глен Т. Сиборг**, Трансурански елементи: прошлост, садашњост и будућност _____ 22
4. **Зденко Диздар и Станимир Константиновић**, Нобелова награда за хемију за 1969. годину додељена је Норвежанину Оду Хаселу и Енглезу Сер Дереку Бартону _____ 31
5. **Бранко Коларић, Ивана Коларић и Александра Пејчић**, Молекулски кристали и утицај адитива на њихов облик _____ 37
6. **Зоран М. Милићевић**, Одређивање садржаја и састава “битумена” угља Косовског басена _____ 44

БЕЛЕШКЕ

1. **Радерфордијум, дубнијум, сиборгијум, боријум, хасијум, мајгнеријум - коначна имена елемената 104-109** _____ 49
2. **Занимљивости из хемије** _____ 30

CHEMICAL REVIEW

Volume 39

NUMBER 1-2

Editor in chief

STANIMIR ARSENIJEVIĆ

SERBIAN CHEMICAL SOCIETY

Karnegijeva 4

Belgrade/Yugoslavia

ХИМИЧЕСКИЙ ОБЗОР

Том 39

№ 1-2

Ответственный редактор

СТАНИМИР АРСЕНИЕВИЧ

СЕРБСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО

Карнегиева 4

Белград/Югослав

CONTENTS

1. **Aleksandar Despić**, Old and New Electrochemistry _____ 3
2. **Slobodan V. Ribnikar**, Milutin Milankovitch and the Astronomical Theory of Climatic Changes _____ 15
3. **Glenn T. Seaborg**, Transuranium Elements: Past, Present and Future _____ 22
4. **Zdenko Dizdar and Stanimir Konstantinović**, Nobel Prize in Chemistry 1969: Odd Hassel and Sir Derek H.R. Barton _____ 31
5. **Branko Kolarić, Ivana Kolaric and Aleksandra Pejčić**, Molecular Crystals and Influence of Additives on their Shape _____ 37
6. **Zoran M. Milićević**, Content and Composition Determination of Bitumen in Kosovo Basin in Coal _____ 44

NOTES

1. **Rutherfordium, Dubnium, Seaborgium, Bohrium, Hassium, Meitnerium - the Final Names for Elements 104-109** _____ 49
2. **Interesting Items in Chemistry** _____ 30

СОДЕРЖАНИЕ

1. **Александр Деспич**, Старая и новая электрохимия - первых 150 и последних 50 лет развития _____ 3
2. **Слободан В. Рибникар**, Милутин Миланкович и астрономическая теория климата _____ 15
3. **Глен Т. Сиборг**, Трансурановые элементы: прошлое, настоящее время и будущее _____ 22
4. **Зденко Диздар и Станимир Константинович**, Нобелевская премия за достижения в химии за 1969 год присуждена норвежцу Оду Хаселу и англичанину сер Дереку Бартону _____ 31
5. **Бранко Коларич, Ивана Коларич и Александра Пейчич**, Молекулярные кристаллы и влияние добавок на их форму _____ 37
6. **Зоран М. Миличевич**, Определение содержания и состава "битума" угля Косовского бассейна _____ 44

ЗАМЕТКИ

1. **Радерфордий, дубний, сиборгий, борий, гасий и майтнерий - конечные названия элементов от 104 до 109** _____ 49
2. **Занимательная химия** _____ 30

СТАРА И НОВА ЕЛЕКТРОХЕМИЈА - ПРВИХ 150 И ПОТОЊИХ 50 ГОДИНА РАЗВОЈА

ПРЕДАВАЊЕ ОДРЖАНО НА НАУЧНОМ СКУПУ ПОВОДОМ СТОГОДИШЊИЦЕ СРПСКОГ ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА, БЕОГРАД, 25. СЕПТЕМБАР 1997.

Електрохемија данас изучава и користи све појаве у којима на границама двеју различитих фаза долази до размене електрона или, нешто шире, до размене наелектрисаних честица. У класичној електрохемији то се односило на интеракције метала и електролита у који је уроне и процесе који у таквом систему могу да се одигравају, као што је то схематски приказано на сл. 1. То су процеси уласка електрона, као основне честице електричне струје, у раствор у коме реагује са неком од супстанци које га сачињавају, редукујући је (катодни процес), као и остајања електрона на металу док истовремено атом метала прелази у раствор у виду јона, или изласка електрона из раствора на метал, тј. преласка електрона са молекула неке супстанце која се налази у раствору, која се том приликом оксидише (анодни процес) на електроду (сл. 1).

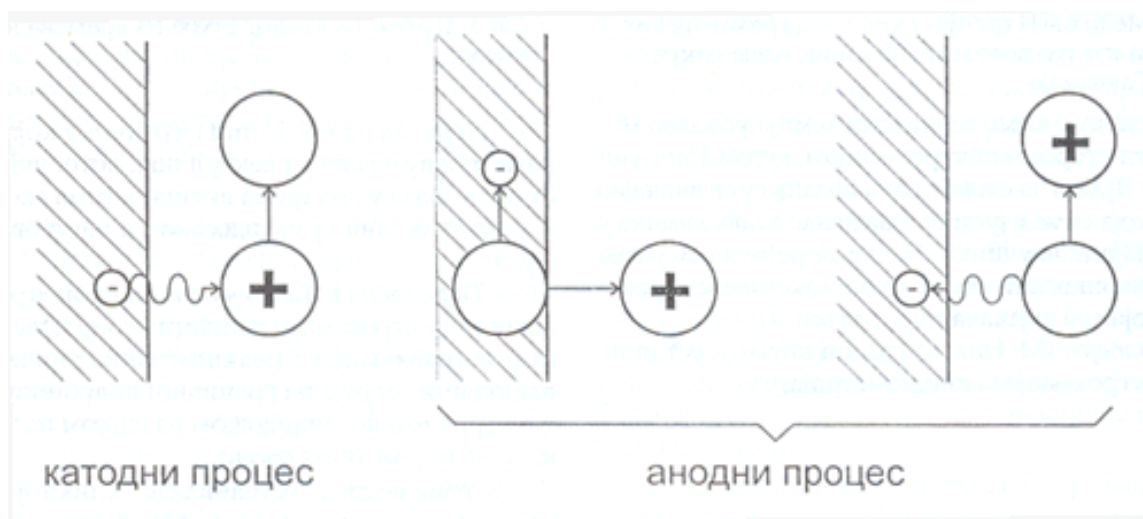
Данас електрохемија обухвата и процесе на површинама полупроводника, изолатора, па и на додиру две течне фазе које се не мешају, односно на мембранама које деле две течности. Мада се електрохемија у ужем смислу речи задржала на хетерогеним процесима, теорија преласка електрона односи се и на честице у хомогеној фази, што значи на све редокс реакције.

Две значајне погодности карактеришу електрохемијске процесе у ужем смислу у поређењу са хемијским процесима. Прво: хемијским процесима може да се манипулише само на три начина: променом

концентрације реактаната (или променом притиска у гасним реакцијама што је то исто), променом температуре и коришћењем катализатора. Електрохемијски процеси могу се манипулисати и помоћу четврте променљиве: електричне потенцијалне разлике на граници фаза.

Друго: док је брзина хемијске реакције изведена величина, као промена концентрације реагујуће супстанце са временом, чије одређивање представља сложен експериментални захват, јачина електричне струје која пролази кроз границу фаза директно је мерило брзине електрохемијске реакције. Ове погодности знатно олакшавају рад експериментаторима.

Електрохемија је данас стара тачно два века. Мада неки приписују њено рођење *Галванијевом ојџкрићу* из 1786. (L. Galvani) (сл. 2) који је нашао да се жабли батак трза на истовремен додир два различита метала (бакра и гвожђа) и схватио значење те појаве, право рођење ипак се узима за стварање првог хемијског извора струје од стране *Алесандра Волте* (A. Volta) у виду стуба састављеног од плочица сребра и цинка раздвојених филтер-хартијом натопљеном раствором соли (сл. 3). Тиме је створен први релативно стабилан извор једносмерне струје, који је Николсону и Карлајлу (W. Nicholson, A. Carlisle) омогућио да изведу прву електролизу 1800-те године, разлажући воду на водоник и кисеоник.



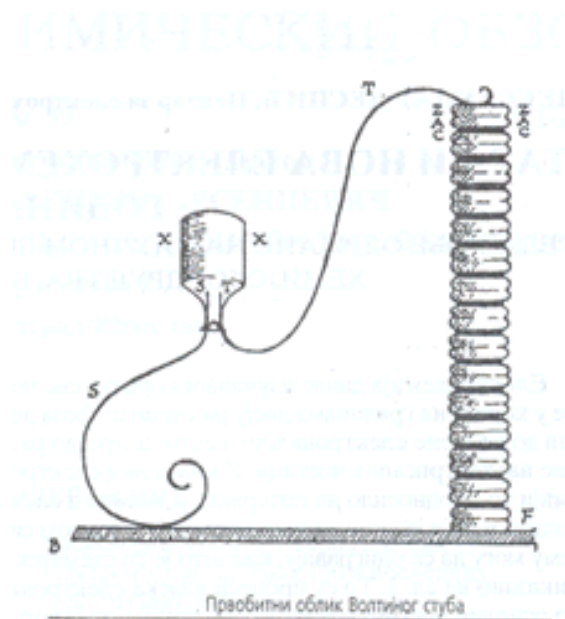
Сл. 1. Схема електрохемијских процеса редукције и оксидације



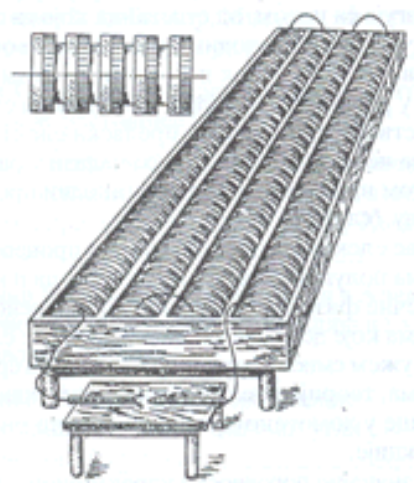
Сл. 2. Медаља Италијанског електрохемијског друштва издата поводом 200-годишњице открића Луиџи Галванија

У периоду у коме се електрохемија условно може назвати старом електрохемијом, дугом 150 година, све до Другог светског рата низала су се значајна открића која се везују за бројна данас славна имена у плејади сјајних научника. Може се рећи да су у том периоду дефинисани сви основни закони електрохемије од којих су најзначајнија три (сл. 4).

- *Фарадејев* (M. Faraday) закон којим је установљена електрохемијска стехиометрија;



Првобитни облик Волтиног стуба



Шема батерије В. В. Петрова из 1803. године, састављене од 4 200 Волтиних ћелија

Сл. 3. Цртеж Волтиног стуба из времена његовог открића

- *Нернст*ова (W. Nernst) *једначина* која повезује равнотежну разлику електричних потенцијала између двеју фаза у додиру са активностима (концентрацијама) супстанци у оксидисаном и редукованом стању, и

- *Тафел*ова (J. Tafel) *једначина* која представља основу електрохемијске кинетике, јер повезује брзину електрохемијске реакције (што значи густину електричне струје на граничној површини фаза) са електричном потенцијалном разликом на тој граници, која је наметнута споља.

У томе периоду установљено је постојање електричног двослоја на граничној површини фаза и уг-

$$n(b) = \frac{Q}{z_b F} \quad \text{Фарадејев закон}$$

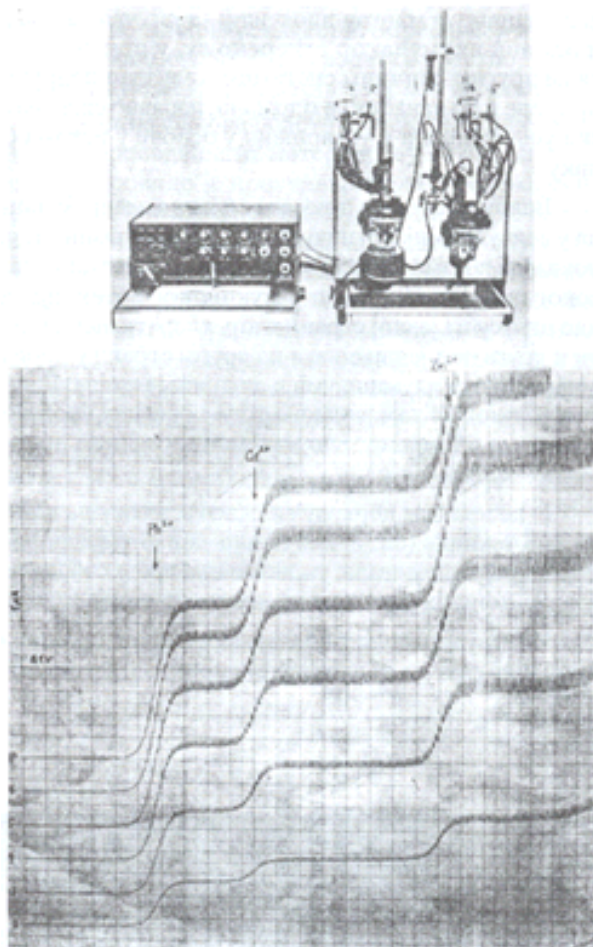
$n(b)$ - количина супстанце b (mol),
 Q - количина електрицитета (coul),
 z_b - број измењених електрона по сваком молекулу супстанце b ,
 F - Фарадејева константа (coul mol⁻¹).

$$E = E^\theta + \frac{RT}{z_b F} \ln \frac{c_{ox}(b)}{c_{red}(b)} \quad \text{Нернстова једначина}$$

E - електрична потенцијална разлика на граничној површини фаза,
 E^θ - стандардна потенцијална разлика за оксидо-редукцију супстанце b ,
 $c_{ox}(b)$ - концентрација оксидованог облика супстанце b ,
 $c_{red}(b)$ - концентрација редукваног облика супстанце b ,
 R - универзална гасна константа,
 T - апсолутна температура.

$$\eta = E - E_r = a + b \ln j \quad \text{Тафелова једначина}$$

E_r - равнотежни потенцијал дат Нернстовом једначином,
 j - густина струје,
 a, b - константе.



Сл. 5. Оригин ални поларограф Хејровског и поларографски записи

Сл. 4. Основни закони (једначине) електрохемије-врђене су његове особине, што је имало посебан значај за разумевање појава у колоидној хемији. Посебан значај за ове и друге особине ове границе, нарочито са становишта електрохемијских процеса, има појава адсорпције супстанци из раствора која је описана низом адсорпционих изотерми.

У првој половини овога века постављене су основе за разумевање електрокристализације метала после катодне редукције њихових јона, а такође и електрохемијске корозије као локалног споја два електрохемијска процеса - оксидације метала и редукције кисеоника или воде, односно водоничних јона.

У томе периоду, међутим, изостало је право разумевање кинетике електроодних процеса, а посебно њена веза са сложеним реакционим путевима (механизмима) којима ти процеси могу да се одигравају. Ипак, схваћен је значај једног ступња карактеристичног за сваки хетерогени процес, па и за електрохемијске процесе - то је ступањ транспорта реагујуће супстанце до површине на којој треба да реагује. Тако се увидело да је могућа струја коју обезбеђује један процес, ограничена брзином доласка реактаната

механизмом молекулске дифузије, те је уведен појам дифузионе граничне струје. Пошто је схваћено да она зависи од концентрације реактанта у раствору, чешки научник *Јан Хејровски* (J. Heyrovsky) је на тој основи развио квантитативну аналитичку методу којој је дао назив поларографија (сл. 5) и за коју је добио Нобелову награду 1959. године - једину Нобелову награду додељену за открића у електрохемији.

Практична примена електрохемије текла је паралелно или је чак предначила развоју право разумевања електрохемијских збивања. Убрзо после Волгиног стуба дошло је до развоја бројних хемијских извора струје знатно бољих могућности производње струје. Посебан значај на томе путу има проналазак *Гаспона Планијеа* (G. Plante) из 1856. године који је на примеру хелије са оловним електродама уроњеним у раствор сумпорне киселине показао да се увођењем струје у тај систем може сачувати електрична енергија и добити назад када је то потребно. Тако је створен први акумулатор најквалитетнијег облика енергије.

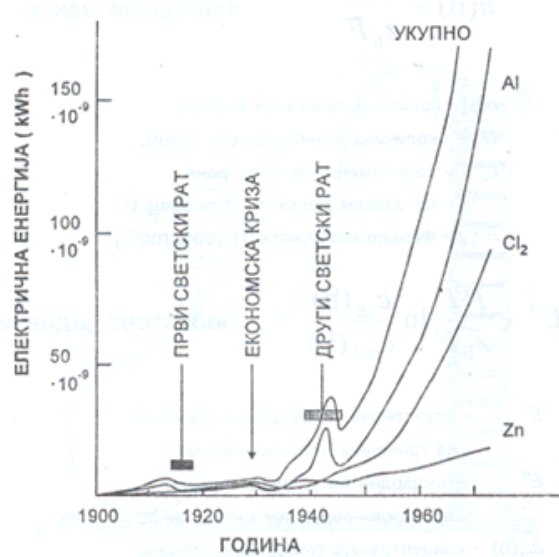
Један од хемијских извора струје развијених у то време - *Лекланишеов* (G. Leclanché) *елемант* (засно-

ван на цинку и манган-диоксиду) - тзв. сува батерија и оловни акумулатор суверено су, у поређењу са свим другим сличним системима, заузели подручје примене и до данас су се одржали, наравно систематски усавршавани и усавршени у основи у истом облику.

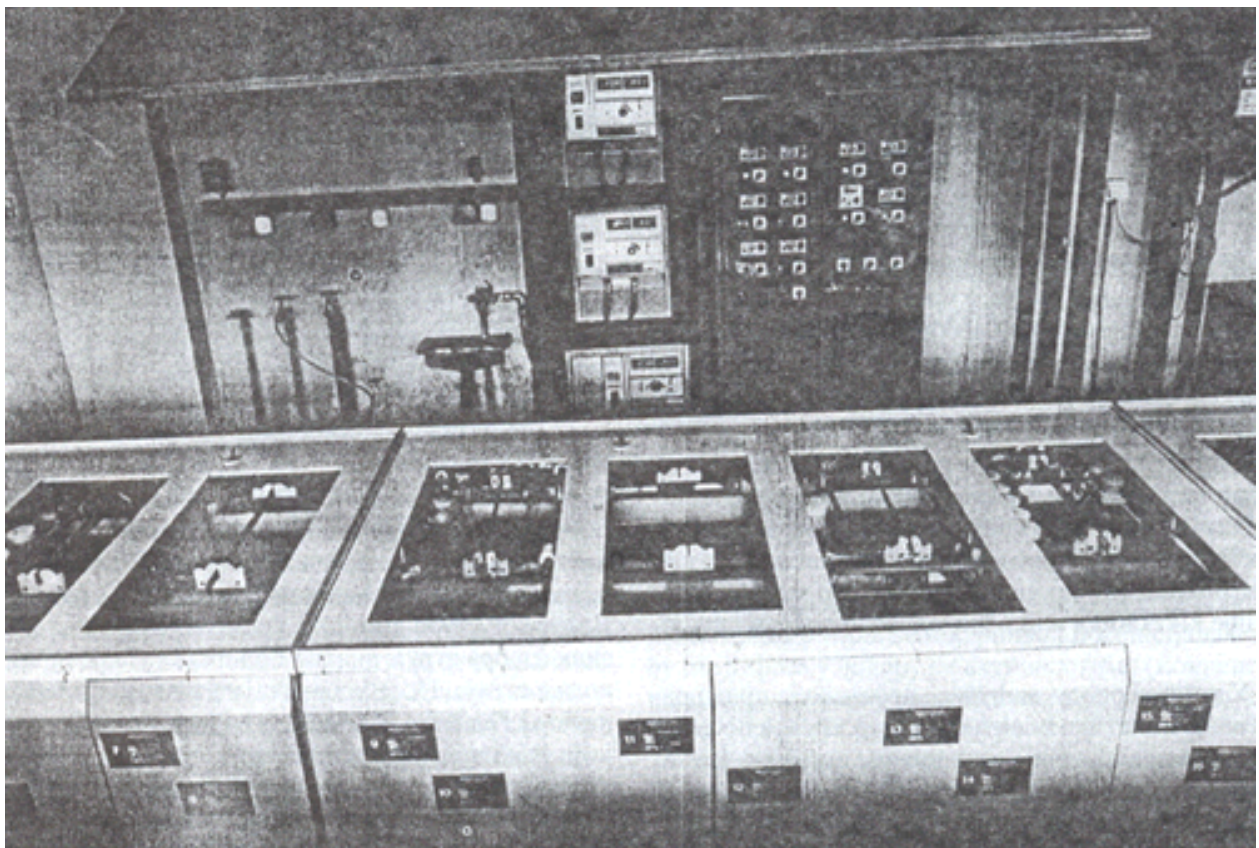
Велико подручје примене електрохемија је наша у великохемијској индустрији и металургији где се показала незаменљивом у производњи супстанци високог оксидационог или редукционог потенцијала, као што су на једној страни хлор, хлорати, перхлорати и друга пер-једињења, а на другој страни у производњи цинка, алуминијума и алкалних метала. Данас та производња даје милионе тона корисних производа, а само алуминијум по волумену домашује производњу челика (сл. 6).

У целом том периоду снажно се развијала и галванска техника (сл. 7) као начин заштите површина кородирајућих метала, украшавања предмета и производње финих украсних предмета (накита).

За тај период треба узети и формулисање принципа галванског горивног спрега од стране Гро-



Сл. 6. Развој производње најважнијих електрохемијских производа



Сл. 7. Постројење за испитивање галванских поступака који треба да се примене у индустрији на Технолошко-металуршком факултету у Београду

ува (W. R. Grove) још 1839. године, у коме се гориво континуално електрохемијски “сагорева”, односно оксидише на једној електроди уз редукцију кисеоника на другој, дајући електричну струју са бољим енергетским учинком од Карноове машине. Међутим, велике тешкоће у техничком остварењу овог принципа, а пре свега кинетичка инертност горива и кисеоника, одложила су његов развој за период “нове електрохемије”. Сличну судбину доживела је и органска електрохемија која се зачала радovima Колбеа (Н. Kolbe) још 1845. на разлагању трихлорометил-сулфонске киселине и анодној оксидацији алифатских киселина 1849. године, али се на томе и зауставила за дужи временски период.

Мада се у освит Другог светског рата чинило да су сви електрохемијски феномени већ уочени и схваћена њихова суштина, ипак је општи нагли развој науке од рата до данашњег дана, донео на једној страни много квалитетнију и квантитативнију интерпретацију тих феномена, а на другој уочавање множине нових појава за које се схватило да спадају у домен електрохемије.

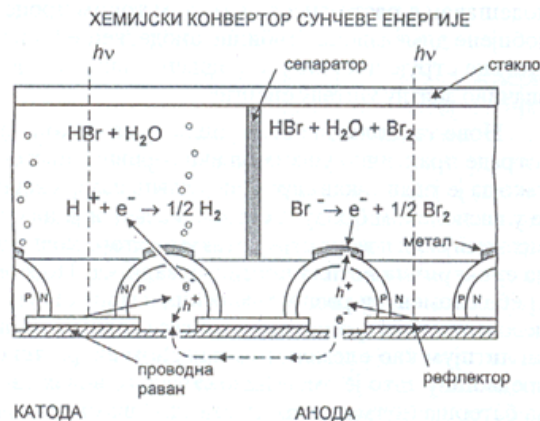
У прву групу спада нагли развој кинетике електродних процеса, односно ослобађање од тежње да се све појаве очигледно ирверсибилног карактера објасне на основу Нернстових схватања заснованих на равнотежној термодинамици. Те тежње, које су дуже времена блокирале могућност праве интерпретације појава, један од бардова нове електрохемије *Дон Бокрис* (J. O'M. Bockris), назвао је нернстовским хијатусом. Истине ради, ваља рећи да су и у првој половини века нека велика имена науке, као што су *Герни* (Gurney), *Ердеј-Груз* (G. Erdey-Gruz), *Фолмер* (M. Volmer), *Хоријући* (J. Horvut) и *Полани* (M. Polanyi), установили основе кинетике електрохемијских процеса у ирверсибилном домену односа струје и потенцијала. Она се у пуној мери развила тек после рата, када се разумело да се не само катодно развијање водоника, коме је била окренута пажња наведених научника, већ и сви електрохемијски процеси у некој области услова понашају по законитостима ирверсибилне електродне кинетике засноване на моделу хемијских реакција развијеном од стране *Ајринга* и сарадника у виду “теорије о апсолутним вредностима брзина реакције”. Ово је праћено и разумевањем сложености реакционих механизма разних електрохемијских реакција чије повезивање са експериментално установљеном кинетиком процеса и до данас представља преокупацију основних истраживања у електрохемији.

Посебну вредност у оквирима нове електрохемије представљало је уочавање различитог утицаја материјала електрода на кинетику процеса, које је отворило широко подручје електрокатализе.

У овом периоду знатно је напредовало и разумевање феномена у електрокристализацији метала, као што су појаве дво- и тродимензионалне нуклеације, слојевитог или зрнастог раста металног депо-

зита, појаве дендрита, вискера, поравнавајућег дејства појединих супстанци по додатку у раствор из кога се депонује метал, електрополирања и сличних.

Отворена су нова подручја електрохемије. Улазак полупроводничких материјала у научну свакодневицу условило је проучавање електрохемијских процеса на полупроводницима, а с обзиром на познате интеракције ових материјала са светлосћу, створена је и фотоелектрохемија као посебно занимљив део електрохемије. Од разних могућих примена фотоелектрохемије треба истаћи напоре да се у фотоелектрохемијским системима оствари директна конверзија сунчеве енергије у електричну. Пример представља истовремено генерисање брома и водоника из воденог раствора бромоводоника на р- односно п- типу полупроводника и њихово поновно електрохемијско спајање у ћелији типа горивног спрега, уз производњу електричне енергије (сл. 8). Широко коришћење овог и сличних система спречавају више економски него технички проблеме.



Сл. 8. Фотоелектрохемијски генератор електричне енергије

У овом периоду развила се још једна нова област од изузетног значаја. Било је потребно да прође целих 150 година да се научници врате појавама запаженим од стране Галванија, те да се упусте у систематско проучавање електрохемијских процеса у живим организмима. Прво мерење *Хоџкина* (A. L. Hodgkin) и *Хакслија* (A. F. Huxley) непосредно по завршетку Другог светског рата убедљиво је показало да нервни импулси, који чине основну функционисања свих сложених организама као начин комуникације и преношења порука од једних делова до других, настају као последица промена мембранских потенцијала на зидовима нервних ћелија. Ове промене условљене су променама у пропустљивости тих мембрана за различите јоне који чине електролитички садржај ћелија. Тако је створена биоелектрохемија која испитује и тумачи разне емпиријски запажене појаве од стране биолога и доприноси бољем разумевању резултата метода иначе широко коришћених у медицинској пракси као што су електрокарди-

ографија, електроенцефалографија и друге. Сам процес дисања који чини основу живота обезбеђујући животну енергију, има за основу електрохемијско реаговање кисеоника и органских супстанци преносом електрона на зидовима мембрана одговарајућих ћелија.

У практичној примени електрохемије дошло је, такође, до значајних усавршавања постојећих и увођења нових технологија и производа. Треба споменути повећања енергетске ефикасности у највећим електрохемијским индустријама. Утрошак енергије у процесу добијања алуминијума смањен је од 43 kWh по kg на почетку века на 14 Wh/kg седамдесетих година, са тежњом да се достигне 12 kWh/kg.

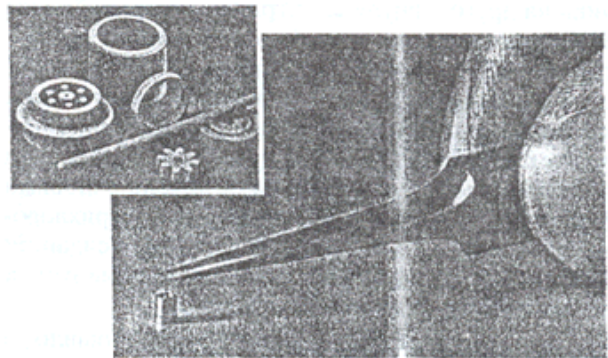
У индустрији хлора, односно хлоралкалној електролизи дошло је до скоковитог унапређења шездесетих година, када је класична графитна анода замењена анодама на основи од титана са каталитичком превлаком од смеше оксида титана и рутенијума. Не само да су уместо потрошних анода које су тражиле подешавање растојања са катодом током процеса добијене димензионо стабилне аноде, већ је за исте густине струје постигнуто смањење напона које је значило знатну уштеду енергије.

Нове технологије омогућиле су да се коначно изграде практично употребљиви горивни спрегови, тако да је један такав спрег био главни извор енергије у васионском броду “Аполо”. Развијен је низ нових хемијских извора струје и акумулатора који чине да електрична возила постају стварност. Посебно треба споменути развој хемијских извора струје са неводеним електролитом у којима се користи метални литијум као елеменат са највећом енергетском вредношћу, што је омогућило стварање нових типова батерија (дугметастих, листастих) високе поузданости и огромне специфичне снаге које се данас масовно користе за ручне сатове, флеш уграђен у фотоапарате, а без којих се не могу замислити бројни електронски уређаји. У Јапану се предвиђа да ће кроз три године бити спремне за тржиште литијумске батерије за електрична возила које ће обезбеђивати домет од 500 km.

Развијено је електрохемијско машинство у коме се метали обрађују на жељени профил анодним растварањем огромним густинама струје. То омогућује и бушење дубоких рупа које нису кружног већ било каквог жељеног облика.

Област галванске технике веома је напредовала у смислу повећања броја поступака, метала и легура који се наносе овим путем и квалитета превлаке. Развијен је један низ такозваних безелектродних поступака у којима се користи редуција јона из раствора помоћу хемијског агенса, а метал се ипак таложи само на површини одређеног предмета због разлике у кинетици хетерогене и хомогене нуклеације. Посебан успех постигнут је у области микрогалванопластике, којом се остварују предмети тако

малих димензија какви се никако не би могли добити механичким (машинским) операцијама (сл. 9).



Електромагнетни микро мотор

Спецификација:

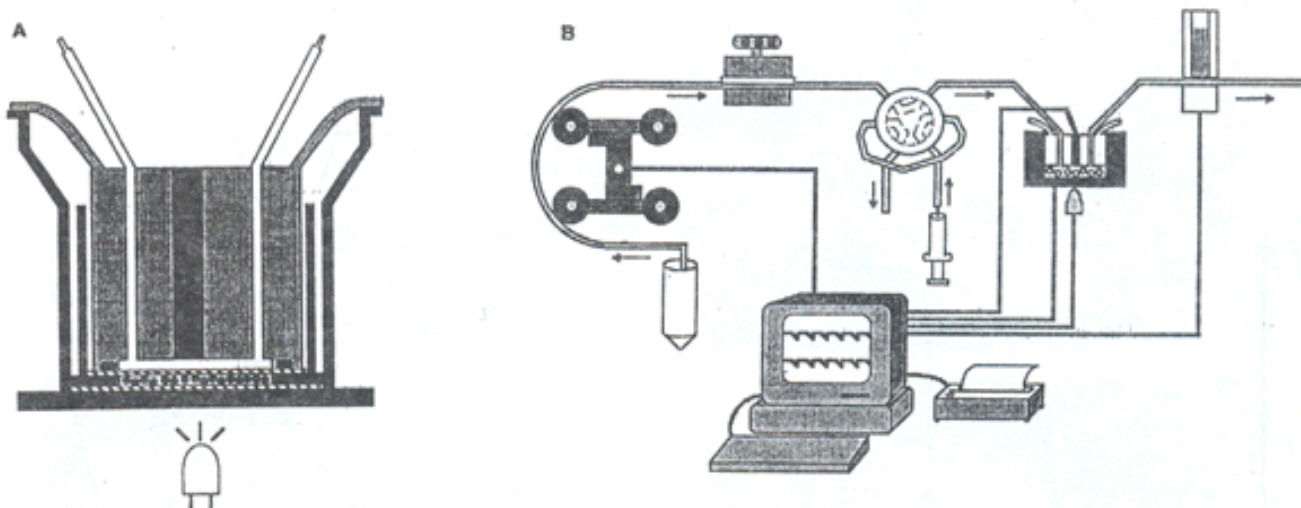
- Електромагнетна машина;
- пречник око 2 mm;
- обртна сила око 0.1 μ Nm;
- може се уметнути планетарни редуктор;
- примена:
 - погон за микрохируршке инструменте;
 - микропозиционирање система;
 - погон за дисплеје, сатове, камкордере и сл.

Сл. 9. Електромагнетни микро мотор чији су делови добијени галванским поступком

Најзад, треба поменути низ нових електроаналитичких метода, а посебно развој електрохемијских сензора за детекцију најразличитијих супстанци у води, ваздуху, крви и другим медијима у изванредно малим концентрацијама.

Навешћу овде један такав пример врло софистицираног сензора који је развио професор *Меконел* (Н. М. McConnell) са сарадницима на Стенфорд универзитету у Калифорнији, под називом “*цијио-сензор микрофизиометар*” (сл. 10). Он служи за испитивање реаговања ћелија, еукариотских или прокариотских, на разне хемијске супстанце (потенцијалне лекове). Ћелије се налазе у слоју дебљине 50 микрона, између две полупропустљиве мембране од којих доња лежи на полупроводничком сензору који може да региструје промене од 1/100 дела pH јединице. Када супстанца изазива физиолошку реакцију ћелија, мења се pH и та промена се региструје на одговарајућим инструментима.

Или још један који је развио *Ивао Сугимото* (Iwao Sugimoto) из Токија са сарадницима, који је означен као “*иаметан гас-осетљив систем*” или “*електрични нос*”. То је осетљив (мање од ppm) и поуздан сензорски уређај који се састоји од плаз-



Сл. 10. Цитосензор за регистровање физиолошког реаговања ћелија на хемијске супстанце

ма-органског филма од биоматеријала или полиолефина нанетих на кварц, који омогућава тачну класификацију паре употребом алгорита који омогућује распознавање паре.

Напоменућу још само да су у овом часу врло актуелна истраживања електрохемијске примене фулерена C-60, па и нове супрамолекулске 3-D кристалне структуре хидрохинона која садржи C-70.

После овог прегледа општег напретка електрохемије у свету, поставља се питање какви су у целом томе развоју доприноси наших научних радника, он-ог што је данас већ у свету познато као Београдска електрохемијска школа?

Може се рећи да је зачетник те школе наш велики учитељ, професор *Панџа С. Тугунџић*, који се као млад доцент, на подстицај професора *Николаја Пуштина*, избеглог из Русије, већ афирмисаног физикохемичара, определио за електрохемију као перспективно поље науке. Главни научни допринос професора Тугунџића учињени су у области електроаналитике, посебно кулометрије у којој се, засновано на Фарадејевим законима, количина супстанце одређује количином електрицитета који прође кроз ћелију до њене потпуне редуције или оксидације. Професор Тугунџић је познат у свету и по томе што је врло аргументовано предлагао да се кулон усвоји као прамера за количину супстанце.

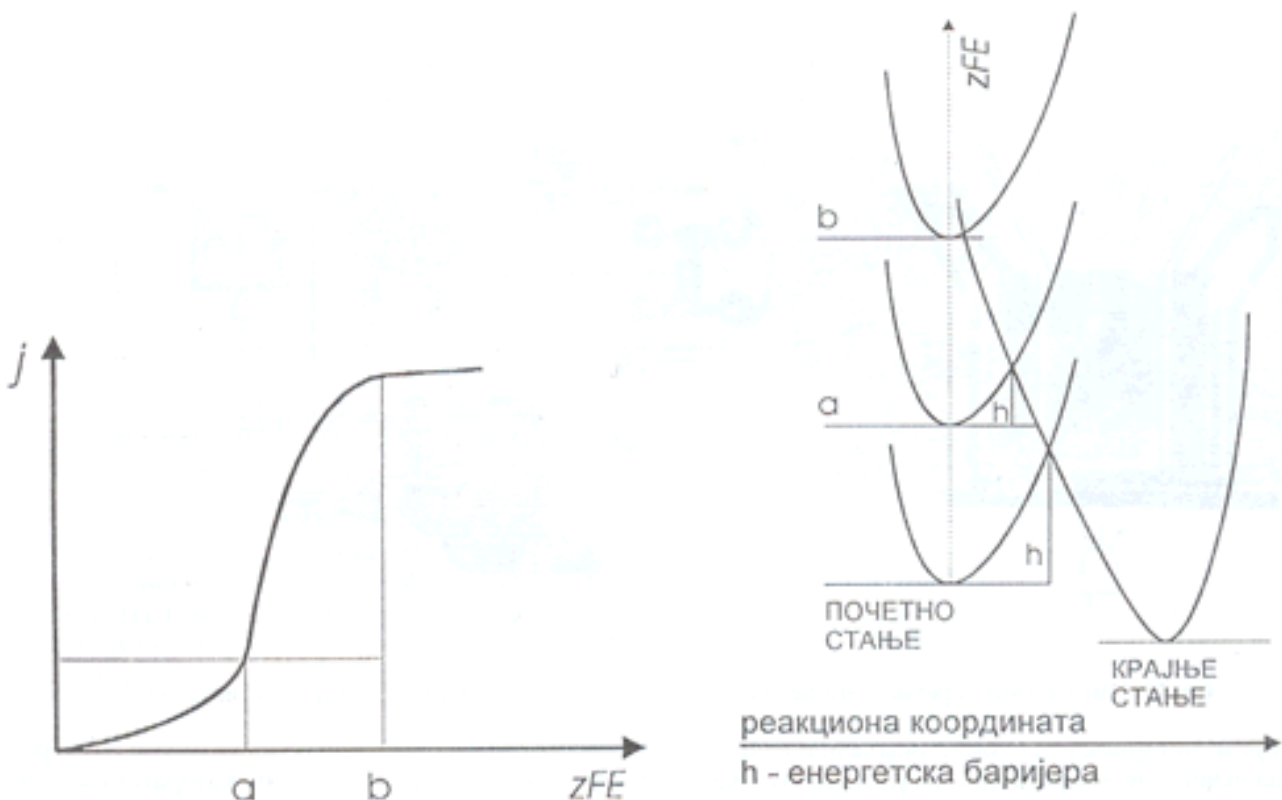
Међутим, његова занимања су много шире задирала у разне правце развоја електрохемије за које је анимирао своје бројне сараднике.

Када се данас баци поглед уназад на период нове електрохемије којој припада и Београдска школа, може се уочити низ доприноса који су стекли светско признање. Они покривају релативно широк спектар занимања за електрохемијске појаве.

Рани радови остварени од наших људи у Америци, у познатој електрохемијској лабораторији професора Бокриса, односили су се на фундаменталне проблеме кинетике и механизма разелектрисања металних јона. У томе склопу по први пут је уочено, да у домену тзв. активационе поларизације при којој се променом потенцијала мења енергетска баријера, подиже основни ниво криве потенцијалне енергије (сл. 11) и одговарајуће повећава брзина реакције, а може да се дође у област у којој та промена више не доводи до таквог повећања, те струја бива константна и независна од потенцијала. Другим речима, откривена је појава активационе граничне струје. Њу је готово истовремено у Москви уочио *Лев Исаевич Кришталник* који је појаву назвао безбаријерно разелектрисање, с обзиром да у таквој ситуацији нестaje енергетска баријера.

Проучавањем механизма катодне редуције јона гвожђа, показано је учешће једновалентног “субферо” јона као интермедијера који је адсорбован на површини електроде као неутрална честица у комплексу са хидроксилним јоном.

У раду у Београду, генерализован је проблем реакционих механизма и начињен је компјутерски програм, у времену када је компјутер заузимао читаву собу, којим је могуће из одређеног броја реактаната и интермедијера генерисати све могуће путеве којима може да се одигра једна хемијска реакција. Показало се на тај начин да је при иоле сложенијом реакцији са већим бројем могућих интермедијера, као што је на пример реакција редуције кисеоника, број могућих путева огроман већ и да могу постојати бројни нови типови путева које машта истраживача до тада није претпостављала. У томе склопу генерализован је и проблем вредности тзв. коефицијента



Сл. 11. Схематски приказ енергетске баријере која стоји на путу преласка електрона са електроде на честицу у раствору - случај активационе граничне струје (безбаријерног разелектрисања)

прелаза, који дефинише зависност енергетске баријере од потенцијала, и показано је на који начин он зависи од механизма реакције.

Бројни радови посвећени су проучавању електрохемијског понашања гвожђа у различитим условима у киселој, неутралној и базној средини, а посебно његовог анодног растварања, с обзиром на значај тога процеса за корозиону деградацију тога метала. Запажени резултати постигнути су у истраживању утицаја кинетике редукције кисеоника и водоник-пероксида на активном и пасивном гвожђу, адсорпције и адсорпционих изотерми инхибитора на кородирајућим површинама, као и слободних радикала насталих електросорпцијом (разелектрисањем) аниона. Посебно занимљив резултат представља налаз да се хлориди, чија је велика корозивност за све метале групе гвожђа добро позната, у извесним условима понашају и као инхибитори корозије.

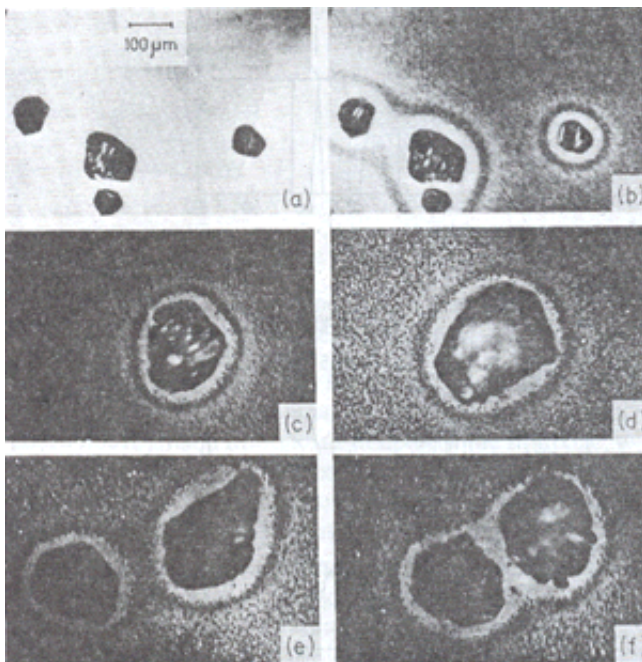
Јака група истраживача Београдске школе усмерила је своје интересовање на проблеме електрокристалације метала која следи катодну редукцију њихових јона, односно морфологије металних депозита који из тога проистичу. Посебно је проучавана појава дендритичног раста (сл. 12) и развијена је теорија те појаве која показује да је она условљена односом између активационе и транспортне контроле процеса разелектрисања јона. У тај домен спада и стварање прашкастих металних талоба чији облици

и дисперзност зависе од истих ових карактеристика процеса таложења.

Дат је извештај допринос познавању процеса нуклеације металних зрна на несродној подлози тиме што су разјашњени услови у којима долази до тзв. тренутног или постепеног стварања нуклеуса, као и значење критичне пренапетости неопходне да би до нуклеације уопште дошло, одн. њене везе са индук-



Сл. 12. Микроснимак типичног дендрита олова добијеног електрохемијским таложењем метала

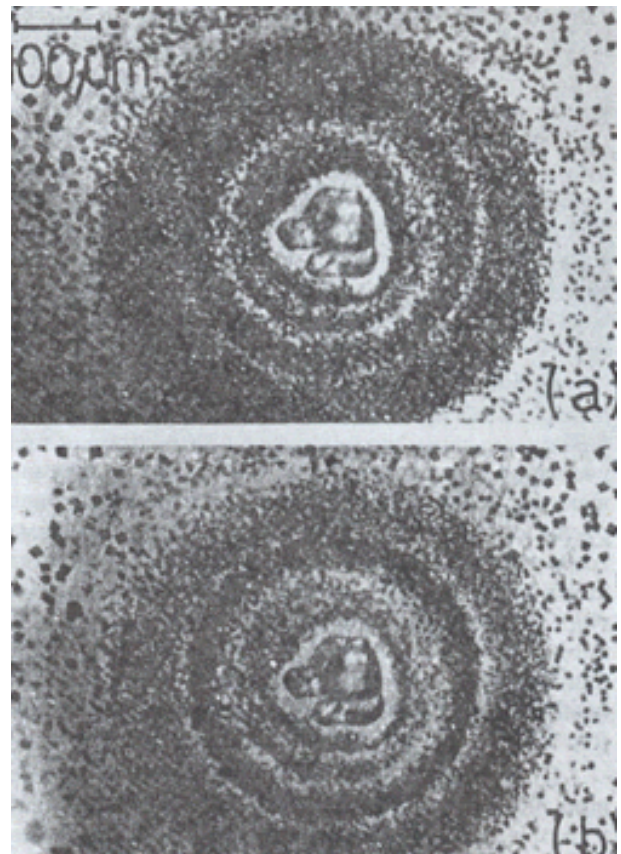


Сл. 13. Микроснимак зоне искључења при таложењу сребра на подлози од стакластог угљеника

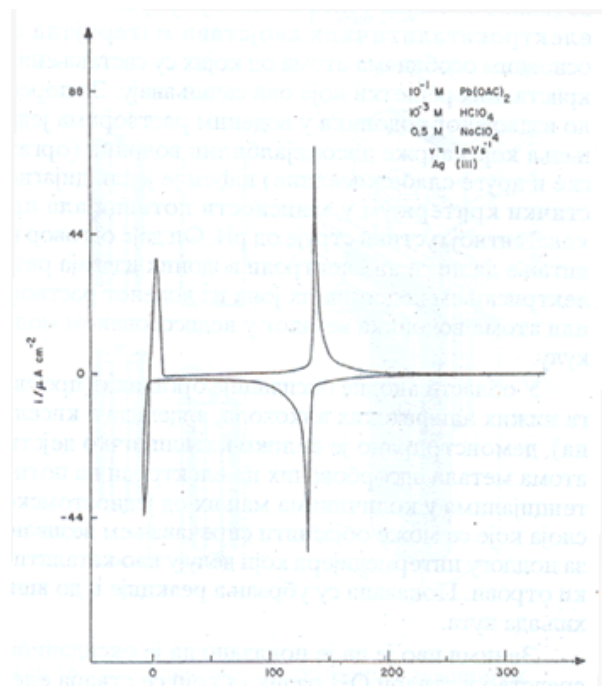
ционим временом као временом чекања да се појаве први нуклеуси када су за то већ створени услови. Експериментално је потврђено постојање зоне искључења око већ формираног нуклеуса у којој не може да дође до нове нуклеације (сл. 13), као и нуклеационим прстеновима који се шире око растућег кристала у виду таласа (сл. 13а).

У бројним радовима испитивано је тзв. таложeње метала у моноатомском слоју на “потенцијалима” одн. потенцијалима позитивнијим од термодинамички одређеног равнотежног потенцијала. За то је коришћена метода линеарне волтаметрије чија осетљивост при запису струје дозвољава одређивање веома малих покривености површине малим делом (1 %) једноатомског слоја (сл. 14). До те појаве долази када су силе адхезије између атома метала и несродне подлоге јаче него кохезионе силе које држе сродне атоме у кристалној решетки. Наша група показала је значајан утицај адсорпције анјона на тај процес.

Сл. 14. Волтамограм који указује на таложeње монослоја олова на сребру на потенцијалима знатно позитивнијим од равнотежног потенцијала олова у раствору оловних јона



Сл. 13а. Нуклеациони прстенови око растућег кристала



Током низа година истраживано је анодно понашање алуминијума и његових легура. Показано је да алуминијум који је познат као изванредно стабилан конструкциони материјал, када се легира са сасвим малим количинама неких елемената, показује велику електрохемијску активност, тако да боље од цинка може да служи као активан елемент у хемијским изворима струје или као протектор за заштиту гвоздених конструкција од корозије. И катодно понашање овога метала у води показује аномалије које доводе до његовог растварања, одн. тзв. катодне корозије.

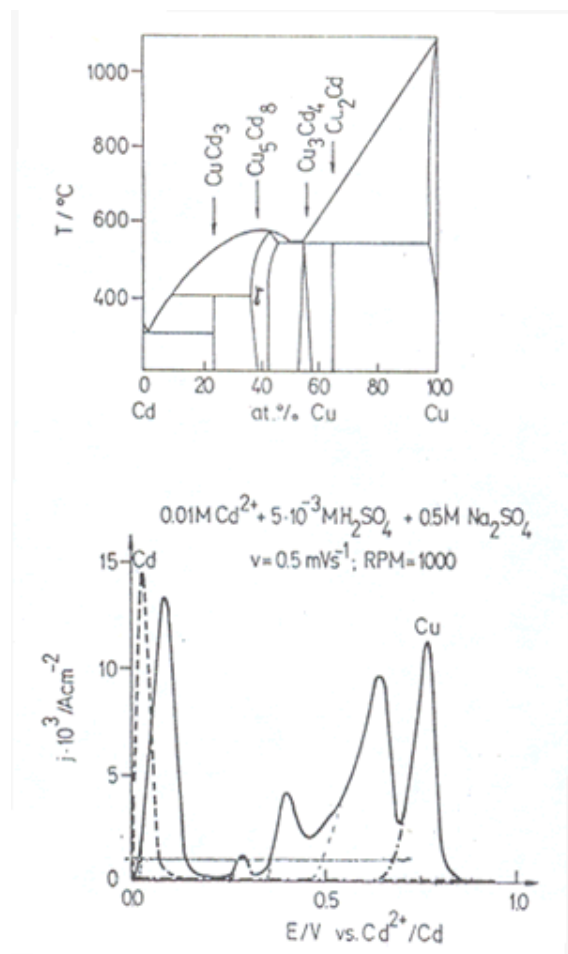
Последњих година истраживачи Београдске школе окренули су се и другим легурама као материјалима и изванредно широког спектра особина, проучавајући начине њиховог добијања катодним таложењем и њихове електрохемијске особине. У оквиру тих истраживања пронађена је и изванредна метода одређивања фазног састава легура, једноставнија и бржа од свих дотле познатих метода. То је метода анодне линеарне промене потенцијала, која продукује записе који су као отисак прста, карактеристични за сваку легуру, дајући и квалитативне и квантитативне податке о фазама из којих се састоји (сл. 15).

Друга велика област у којој је током многих година деловала београдска група електрохемичара и у којој је стекла светска признања јесте област електрокатализе у процесима катодне редукције водоничних јона и кисеоника, као и оксидације органских молекула који су потенцијална горива у галванским горивним спреговима.

У домену електрокатализе катодног издвајања водоника значајан успех постигнут је у повезивању електрокаталитичких својстава материјала са основним особинама атома од којих су састављени и кристалних решетки које ови сачињавају. За порекло издвојеног водоника у воденим растворима једињења која садрже дисоцијалбилни водоник (органике и друге слабе киселине) нађен је један дијагностички критеријум у зависности потенцијала при константној густини струје одрН. Он даје одговор на питање да ли се на електроди водоник издваја разелектрисањем водоничних јона из воденог раствора или атома водоника везаног у недисосованом молекулу.

У области анодне оксидације органика (пре свега нижих алифатских алкохола, алдехида и киселина), демонстрирано је велико каталитичко дејство атома метала адсорбованих на електроди на потпотијалима у количинама мањих од једноатомског слоја које се може објаснити спречавањем везивања за подлогу интермедијера који делују као каталитички отрови. Показана су убрзања реакције и до више хиљада пута.

Занимљиво је да је показано да је оксидационо средство у ствари ОН радикал који се ствара електросорпцијом ОН⁻ јона из раствора. Посебан допри-

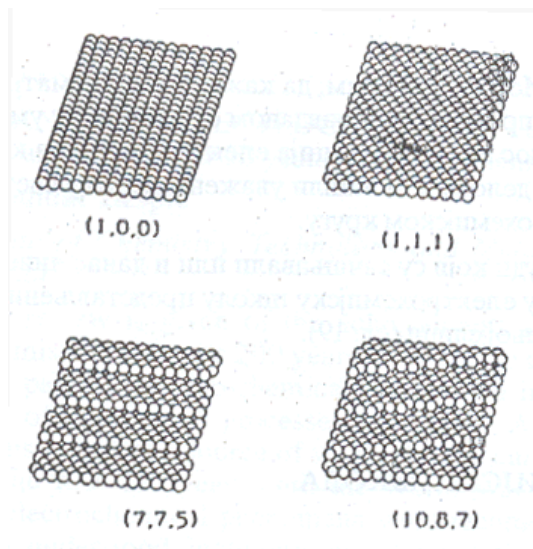


Сл. 15. Волтамограм анодног растварања галвански формиране легуре бакар-кадмијум који указује на постојање више различитих фаза
a - CuCd₃;
b - Cu₅Cd₈; c - Cu₃Cd₄; d - Cu₂Cd и e - Cu.

нос учињен је истраживањем каталитичког деловања одређених добро дефинисаних кристалних плjosни. Развијена је техника којом су монокристали платине били тако сечени да на њиховој површини раствору буду изложене разне било нискоиндексне плjosни или оне различитих виших индекса које представљају разне односе равни површина и степеница (сл. 16). Показане су значајне разлике у каталитичком деловању на оксидацију органика.

Као што се из овог кратког прегледа види, интересовања и постигнућа београдских електрохемичара покривају веома широк спектар проблема по чијој ширини је та група скоро јединствена у свету и упоредива само са институтом Фрумкина у Москви и лабораторијом Бокриса у Сједињеним Америчким Државама.

Група која данас делује углавном у оквиру четири установе - у Центру за електрохемију ИХТМ, на Технолошко-металуршком факултету, Институту



Сл. 16. Кристалне пљосни на површини платине различитих Милерових индекса

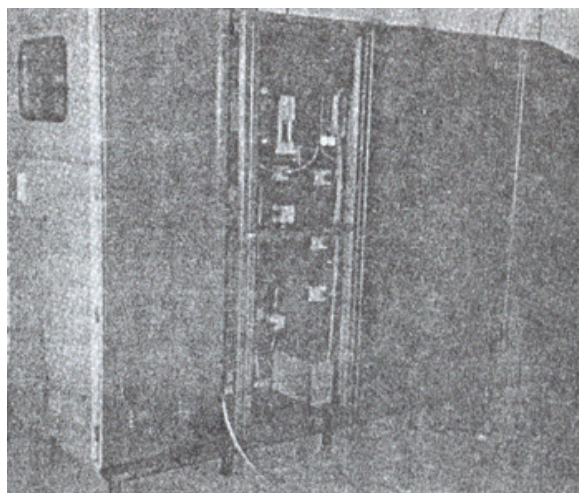
техничких наука САНУ и Институту за хемијске изворе струје, бавила се, наравно, током целог времена свога постојања и проблемима практичне природе, у настојању да даје своје доприносе нашем привредном развоју. У томе склопу поменућу данас само шест постигнућа која се чине најзначајнијим.

Пре више од две деценије извршен је трансфер технологије производње калијумових једињења за предузеће “Жупа” - Крушевац, засноване на електролизи воденог раствора калијум-хлорида. Конструисана је и стављена у погон у истом предузећу индустријска ћелија за производњу хлората. Затим, развијен је поступак за повремену регенерацију титанских анода за хлоралкалну електролизу превлачењем каталитичком превлаком високе активности и стабилности, које данас користи цела наша хлорна индустрија. То представља значајну уштеду девиза, с обзиром да су пре тога аноде редовно слате у иностранство на регенерацију.

Са каталитичким превлакама електрода оствареним од стране наших истраживача развијена је потпуно домаћа високо аутоматизована технологија пречишћавања воде, која је комерцијализована у виду постројења под називом “Хлороген” (сл. 17).

Развијен је и доведен до малосеријске производње већи број примарних и секундарних хемијских извора струје који је задовољио строге захтеве за квалитетом које поставља наменска индустрија.

Најзад, свакако најоригиналнија практична примена електрохемије остварена је коришћењем система алуминијум-ваздух са неутралним воденим раствором натријум-хлорида као електролитом, за примарни хемијски извор струје или за акумулатор електричне енергије са механичким пуњењем. Први пут у свету високи енергетски потенцијал нисколегираног електроактивног алуминијума искоришћен је у комбинацији са ваздушним кисеоником као оксидансом и раствором обичне кухињске соли за извор електричне енергије великог специфичног капа-



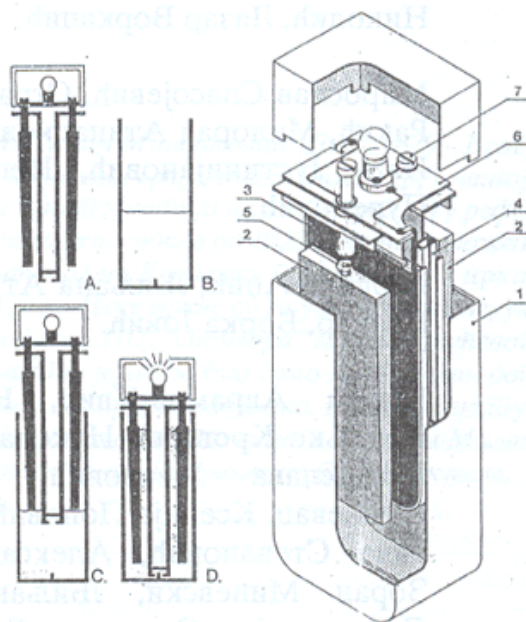
Сл. 17. Аутоматско постројење за пречишћавање воде конструисано од стране Крстајића, Јовића, Пуцара и сарадника.

цитета. Овај извор има предности у односу на друге хемијске изворе струје у томе да је еколошки беспрекоран, јер су производи његове евентуалне дезинтеграције алуминијум-оксид и слана вода. Пример таквог извора представља тзв. метална свећа (сл. 18) за коју је довољна чаша слане воде да током

МЕТАЛНА СВЕЋА

ОСНОВНА СТРУКТУРА И КОРИШЋЕЊЕ

- | | |
|-------------------------|-------------------------|
| А. Активно језгро | 1. Посуда за електролит |
| Б. Посуда за електролит | 2. Алуминијумска анода |
| Ц. Светло угашено | 3. Ваздушна катода |
| Д. Светло уапљено | 4. Заптивка |
| | 5. Прстенаста заптивка |
| | 6. Штамповано коло |
| | 7. Завртњак |



Сл. 18. “Метална свећа” - батерија алуминијум ваздух за дуготрајно, непрекидно осветљење

многих сати даје добро осветљење кадгод то затреба у стану или на степеништу кад нестане струја, на путу у мрклој ноћи или у бројним сличним ситуацијама.

Поштоване госпође и господо, може се учинити да моје излагање у делу у коме сам представио рад Београдске електрохемијске школе током пола века нове електрохемије не одликује велика скром-

ност. Морам, међутим, да кажем да сам сматрао да немам право да неоправданом скромношћу умањим допринос више генерација електрохемичара који су својим деловањем нашли уважено место у светском електрохемијском кругу.

Људи који су сачињавали или и данас чине Београдску електрохемијску школу представљени су на последњој слици (сл. 19).

БЕОГРАДСКА ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКА ШКОЛА

1937-1997

Панта С. Тутунџић

Даринка Стојковић, Спасоје Ђорђевић, Озра Татић-Јањић, Иван Дорословачки, Александар Дамјановић.

Александар Деспић, Сретен Младеновић, Паула Путанов, Милица Лилер, Ђура Косановић, Драгутин Дражић.

Дарко Шепа, Милан Војновић, Слободан Јовановић, Константин Попов, Вера Дражић, Данка Јовановић, Михаљ Халаи, Нада Јаковљевић-Халаи, Десанка Сужњевић, Драган Веселиновић.

Гордана Савић-Маглић, Игор Кадија, Петар Ракин, Оливера Павловић, Владимир Вујичић, Душан Кеча, Драгица Овџин, Милан Јакшић.

Радослав Аџић, Радослав Атанасоски, Миленија Рокнић, Бранислав Николић, Лазар Воркапић.

Мирослав Спасојевић, Страхиња Зечевић, Вјекослав Накић, Татјана Ракић, Милорад Атанацковић, Амалија Трипковић, Владимир Јовић, Иван Јустинијановић, Ненад Томов, Јован Јовићевић, Милован Пуреновић.

Гордана Аџић, Љиљана Атанасоска, Миодраг Максимовић, Љиљана Врачар, Борка Јовић.

Милка Аврамов-Ивић, Ненад Марковић, Миомир Павловић, Недељко Крстајић, Никола Анастасијевић, Љиљана Гајић-Крстајић, Владислава Јовановић, Весна Мишковић-Станковић, Часлав Лачњевац, Ксенија Поповић, Ведрана Мариновић, Светлана Штрбац, Раде Стевановић, Александар Декански, Небојша Маринковић, Зоран Миневски, Љиљана Миневски, Јован Попић, Јасмина Стевановић, Снежана Гојковић, Томислав Тришовић, Јелена Зотовић, Бранимир Гргур, Тања Видаковић, Невенка Тошић, Небојша Николић, Јелена Момчиловић.

Сл. 19. Београдска електрохемијска школа

Abstract

OLD AND NEW ELECTROCHEMISTRY - the first 150 years and the last 50 years of development

Aleksandar Despić

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

A review is given of the achievements in electrochemistry during its 200 years of existence as a separate part of physico-chemical penetration into the nature of matter and processes, ever since A. Volta built his "pile" as a source of stable electric current. It is in the first 150 years until the World War II that most electrochemical phenomena were recorded and largely understood, including some quantitative interpretation. Examples are found in three most funda-

mental relationships as are the Faraday Laws, the Nernst equation and the Tafel equation.

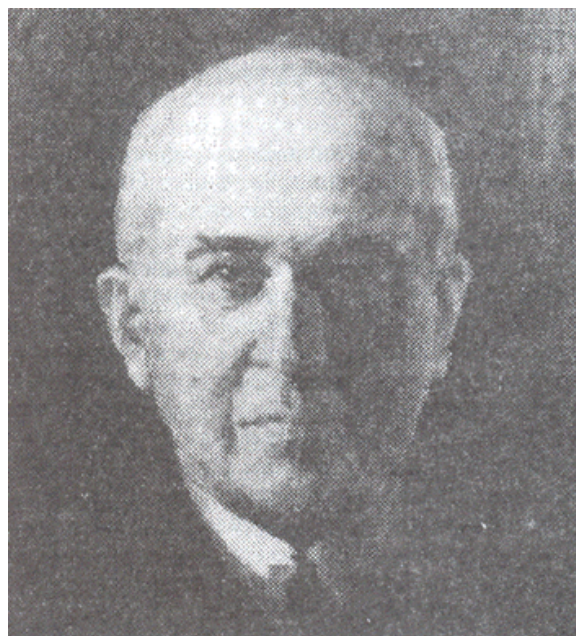
In the last 50 years, important contributions enabled understanding of the electrochemical kinetics governing the rates of electrochemical reactions, as equally, or even more, important knowledge, as that of electrochemical thermodynamics established in the previous period. A number of new phenomena were recorded or their electrochemical nature realized. Thus, semiconductor and insulator electrochemistry, photoelectrochemistry and bioelectrochemistry were born as special fields.

Contributions of the Belgrade electrochemical school acting throughout this period are extensively reviewed.

Аутор дугује захвалност др Владимиру Јовићу, Невенки Тошић, др Радету Стевновићу и Бранки Поповић на помоћи у техничкој припреми овог рукописа.

СЛОБОДАН В. РИБНИКАР, Факултет за физичку хемију, Београд

НА ЧЕТРЕДЕСЕТОГОДИШЊИЦУ ОД СМРТИ МИЛУТИН МИЛАНКОВИЋ И АСТРОНОМСКА ТЕОРИЈА КЛИМЕ



Портрет Милутина Миланковића који је урадио Паја Јовановић 1943. године

Милутиин Миланковић (Даљ, 1879 - Београд, 1958), по школи грађевински инжењер, у нашој јавности је најпознатији по свом предлогу реформе јулијанског календара од 1923. године, изложеног и прихваћеног на Конгресу православних цркава у Цариграду. Неке цркве су га увеле а неке не, укључивши иу и СПЦ, "сионзора" Миланковићевог рачунања. Ово је, ипак, био само маргиналан допринос овог свестраног научника. У овом тексту желимо да кажемо нешто више о главном Миланковићевом делу, о астрономској теорији климе.

Милутин Миланковић је рођен 28. маја 1879. године у Даљу, источна Славонија. Изданак је српске породице која се тамо населила после Велике сеобе Србаља под Арсенијем Чарнојевићем у 17. веку. Постоји детаљан родослов за шест генерација које потичу од њиховог зачетника Миланка.

У добротстојећој трговачкој и земљопоседничкој породици Милутин је основну школу учио приватно, код куће. Средњу школу је учио у оближњем Осијеку. Завршио је седам разреда реалке, школе која је усмерена на егзактне науке, за разлику од класичних гимназија. (Таква школа је постојала и у Београду до Другог светског рата). Настава је одржавана на хрватском и немачком језику. У свом разреду је био без конкуренције најбољи ђак. Нарочито му је ишла одруке математика.

По завршетку гимназије уписује се 1896. године на студије грађевинске технике на Техничкој високој школи у Бечу. Иако је прижељкивао да студира на неком другом факултету, то није могао, јер га је реалка квалификовала у Аустрији само за техничке науке (није учио латински и грчки). Веома је прилежно студирао и дипломирао 1902. године с оценом "врло способан". Потом је годину дана служио војни рок у школи резервних официра аустроугарске војске.

На свом факултету ради на докторској дисертацији [1], па је 1904. године промовисан за доктора техничких наука. Иако је желео да остане на Факултету, то није било могућно једном Србину, и поред подршке наставника. (У неку руку, то је за нас била и срећа).

Тако се убрзо запошљава у малој грађевинској фирми у Бечу, где показује изузетне успехе. Из овог периода потичу његови први научни радови и патенти у области грађевинске статике армирано-бетонских конструкција, што је тада било у зачетку и веома актуелно.

Београд је за већину Срба у Аустроугарској имао магнетну привлачност, па је Миланковић 1909. године радо прихватио понуду Филозофског факултета у Београду да преузме предмет Примењена математика, занемарујући перспективу добро плаћеног аустријског грађевинског инжењера. На Београдском универзитету је тада постојао *numerus clausus* (ограничење броја) на број редовних професора. Миланковић је као ванредни професор морао да причека десет година на напредовање све до укидања овог ограничења 1919. године. (То је имало и практичних последица: плата редовног професора је тада била два пута већа од оне ванредног!).

Убрзо по доласку у Београд и примања српског држављанства, избили су балкански ратови. Миланковић је мобилисан 1912. године и учествовао је у ослобађању српских крајева од Турака, у славној Кумановској бици. Није био у првим редовима фронта, већ више уз позадинске јединице, о чему је оставио врло сликовите записе. Да ли су га поштедели зато

што је био професор Универзитета или нису веровали домобранском часнику? Вероватан је први разлог.

По свршетку рата се враћа у Београд и жени се 1914. године шапчанком Христином-Тинком Топузовић. Најлогичније место за свадбени пут је била кућа Миланковића у Даљу. Ово је очигледно био врло лош избор. Иако су Миланковића у Београду убеђивали да никакве опасности од рата с Аустроугарском нема, он је ипак избио. Тако је Миланковић убрзо интерниран да доспе до логора смрти Нежидер у Мађарској, заједно с многим Србима. Супруга Тинка се изузетно активирала и преко "веза" у Загребу и Миланковићевих професора у Бечу успела је да га извуче из логора. Добио је неупоредиво блажи степен интернације, тако да је морао боравити у Будимпешти, с тим да се недељно јавља полицији. Слободно време је користио за научни рад, о којем ће ниже бити више речи. У Пешти му је рођен и син-јединац Василије-Васко. После рата се враћа у Београд, где је на Филозофском одн. Природно-математичком факултету дочекао пензију.

За дописног члана Српске академије наука је без проблема био изабран 1920. године а за редовног (тада "правог") члана 1924. У Академији је оставио дубок траг.

Увид у живот и размишљања Милутина Миланковића може се добити из његове аутобиографије под насловом "Успомене, доживљаји и сазнања", коју је у три књиге издала САНУ у периоду 1952 - 1979. године а као јединствена публикација је штампана у "Изабраним делима Милутина Миланковића" 1997. године [8].

МИЛАНКОВИЋЕВА АСТРОНОМСКА ТЕОРИЈА КЛИМЕ

Миланковић је на Филозофском факултету предавао предмете Рационалну механику, Небеску механику и Теоријску физику. Као врстан математичар тражио је практичну примену овог знања. Један од нерешених проблема онога доба је била појава ледених доба на Земљи, за које су постојали непобитни геолошки докази. У неким периодима геолошке историје се ледени покривач са полова знатно ширио и на топлије делове земаљске кугле. Северна и средња Европа, Руска равница, Сибир, као и знатан део северноамеричког континента су бивали прекривани километрима дебелим слојевима леда у више махова. Шта су узроци овим појавама? Постојећа објашњења нису задовољила Миланковића.

Главни узрок загревања или хлађења свео је на неједнако *осунчавање*, што је сасвим логично. Максимално загревање се дешава ако зрачење пада управно на површину а смањује се са смањивањем упадног угла. Ово зависи од чисто астрономских параметара, нагиба осе планете према равни еклиптике, ексцентричности њене орбите и прецесије осе њене ротације¹. Поред овога је потребно познавати

и квалитет површине (рефлективност или алbedo), особине атмосфере, тј. њену апсорптивност, итд. До изражаја долазе и законитости топлотног зрачења, Винов и Стефан-Болцманов закон.

Тестови овог рачуна изведени су релативно рано, 1914-1916. године. Прво за површину Месеца који нема атмосфере. Показано је да нешто после Месечевог поднева температура достиже 100°C , да је температура ујутру $-53,8^{\circ}$ итд.² Ове цифре су у веома доброј сагласности и са савременим мерењима, са одступањима мањим од 10° . На невидљивој страни Месеца један кратер носи од 1970. године име Миланковића.

Планета Марс је била такође обрађена. Телескопска осматрања Марса су јасно показивала да он, као и Земља, има две беле ледене капе, чије се простирање мења с годишњим добима. Ондашња преовлађујућа гледишта су била да је Марс изобразан праволинијским каналима са зеленим оазама на њиховим обалама, која су заступали славни астрономи с краја 19. и почетка 20. века, Фламарион (С. Flammarion), Схјапарели (G. V. Schiaparelli) и Лауел (P. Lowell). Каналима је наводно довођена вода из поларних области, покривених ледом. Значи нека напредна цивилизација на делу! Миланковићеви рачуни су били поразни за ову узбудљиву слику. Показао је да средња температура Марса може износити само -17° , на екватору -3° , на умереним "географским" ширинама -12° , а на половима -52° . Течна вода, дакле, под овим условима не може опстати. И ови резултати су у релативно доброј сагласности с данашњим сазнањима о Марсу. Васионске летелице су детаљно истражиле Марсову површину где никаквих "канала" није нађено. Прошарана је метеоритским кратерима и личи на камену пустињу. Виде се додуше сува речна корита, што би значило да је некад давно, пре више милијарди година, Марс имао атмосферу, али је она временом углавном ишчилела у васионски простор јер је слаба гравитација планете није могла задржати. (Данашњи атмосферски притисак је у просеку $5,9\text{ mbar}$ ³ а атмосфера се састоји поглавито од тежих гасних молекула угљен-диоксида (95%), азота (2,7%) и аргона (1,6%) с траговима кисеоника (0,13%), угљен-монооксида (0,07%), водене паре (0,03%) и осталих инертних гасова [7]).

Извесна одступања у рачунању Марсових температура ипак се јављају за поларне пределе. Миланковић је сасвим логично за репер температуре узео појасеве дуж поларних капа (које назива "арнаутским кечићима") где се лед топи и температура

мора износити 0° . Ово је ипак била грешка, јер данас знамо да "кечићи" углавном нису обичан лед, већ замрзнути угљен-диоксид, "суви лед", чија је температура сублимације -78° . Ово тада никоме није падало на памет, па се ни Миланковићу не може замерити. Најновија мерења Марсове температуре показују распон од $+17$ до -87° . Ипак, један повелики кратер на Марсу од 1973. године носи име Миланковића.

Површина планете Венере, која је по димензијама и маси најближа Земљи, није видљива јер постоји непрекинути облачни омотач око ње. Слика стања испод облака се некада изједначавала с раним периодима Земљиног развоја: претпостављане су густе зелене шуме у топлој, влажној атмосфери и остало што овом периоду следује.

У Миланковићево време се због сталне облачности није чак знало да ли планета ротира, у ком смеру и којом брзином, а није се знао ни нагиб осе њене ротације према еклиптици, два важна елемента за обрачун у математичкој теорији климе. Миланковић је "загризао" и овај проблем и поред недовољно дефинисаних параметара. Израчунао је да испод облака температура износи између 25 и 97° са средњом вредношћу од 61° , дакле погодној за живот. Данас је планета картирана радарима с васионских летелица и знају јој се недостајући астрономски параметри. Ипак, велико изненађење (и разочарање) настало је после спуштања летелица кроз Венерину атмосферу и њиховим "приземљавањем". Састав атмосфере је претежно угљен-диоксид (96%) и азот (3,5%) с траговима водене паре (0,02%), аргона, угљен-монооксида, неона, сумпор-диоксида и можда хлороводоника⁴. Атмосферски притисак је огроман и при тлу износи 90 атмосфера. И још страшније: температура тла износи око 460° , што је температура почетног црвеног усијања [7]. Послате фотографије показују пејзаж камене пустиње а бели облаци нису настали од водене паре, већ од капљица концентроване сумпорне киселине! Пакао у својим најбољим данима. Да је ово млади Миланковић знао, не би начињао проблем с непознатим улазним параметрима. Тешимо се, јер није једини који се затрчао.

Вратимо се Земљи и горе постављеним питањима о узроцима појава ледених доба.

Миланковић је искористио постојеће астрономске рачуне који кажу да сва три параметра Земљине ротације и револуције нису стална у дугом времену, тј. да показују цикличне промене. Варијације у ексцентричности имају период од око 100 000 година, нагиб осе ротације се мења с периодом од 41 000

1 Прецесија је особина ротирајућих тела да им се осовина ротације временом мења, описујући купасту површ. Изазвана је спољним силама (код Земље гравитацијом Сунца и Месеца). Прецесија је јасно видљива код чигре док се успорава.

2 Месечев дан траје 350 сати, колико и ноћ.

3 Дефинисање просечног атмосферског притиска је потребно у одсуству опипљивог репера. На Земљи је то морска површина. Поменути притисак се односи на средњу висину изнад тла. На Марсу постоје и дубоке долине (4 км), где притисак достиже $8,4\text{ mbar}$, док је на врху највише планине, Olympus Mons ($+27\text{ км}$), он само $0,5\text{ mbar}$ [7]. Као поређење, треба имати на уму да је средњи атмосферски притисак на морској површини Земље 1000 mbar .

4 Доминација угљен-диоксида у атмосферама Марса и Венере може изгледати необична у поређењу са Земљиним атмосфером где га има само 0,03%. Ипак, тај угљен-диоксид на Земљи постоји, али је везан у карбонатним стенама.

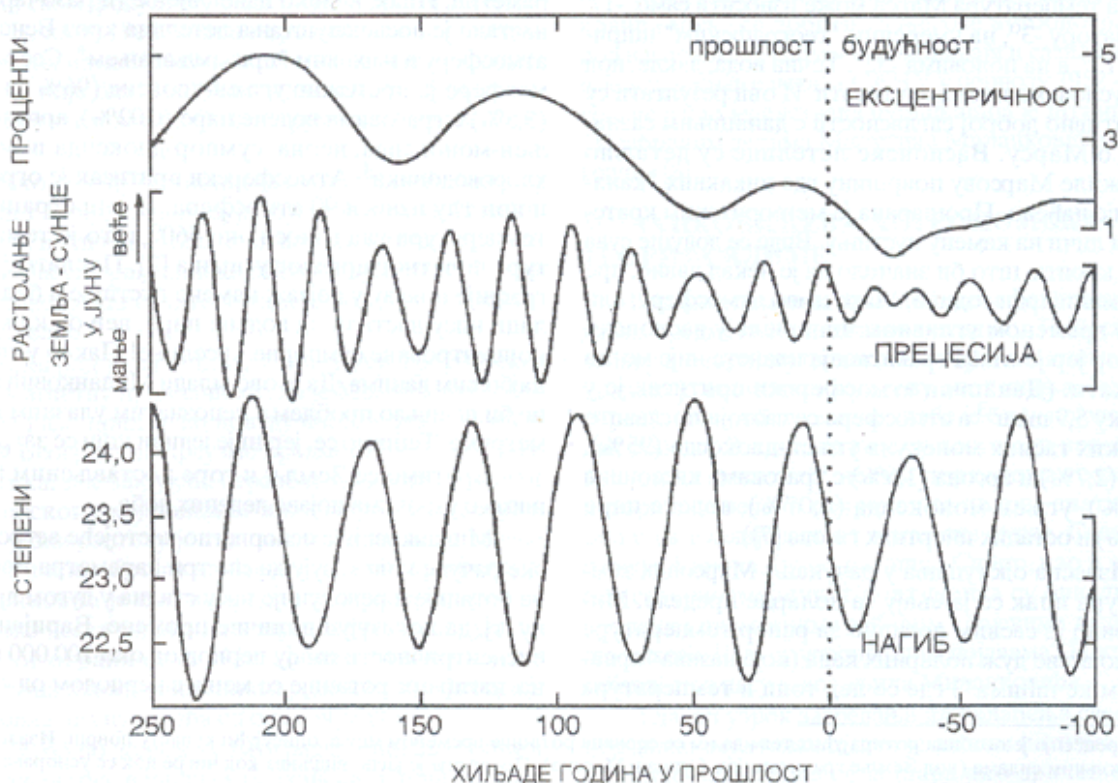
година (од 22 до 25°), док се прецесиони циклус понавља сваких 22 000 година (слика 1).

Мукотрпним рачунањем (само помоћу "шибера" и логаритамских таблица) Миланковић је дошао до низа кривих које су показивале температуре Земље у протеклих 600 000 година, суперпозицијом горе поменутих периода варијација. Једна од њих је показана слици 2а, б. Видни су јасни минимуми који би требало да се поклапају с леденим добима. Први опширнији рад о овим резултатима штампан је на француском 1920. године [2]. Написао је на веома добар пријем међу многим европским геолозима, климатолозима и глациолозима. Вишеструкост појединих ледених доба, које је теорија предвиђала, убрзо је нашла и потврде у талозима, моренама швајцарских глечера. Последње ледено доба, које је трајало око 100, и завршило се пре 10 хиљада година, требало би да има три одвојена периода глацијације, по Миланковићу названих Вирм I, II и III. Пажљивом анализом налаза на терену ови периоди су и идентификовани. Слично је било и са остала три ранија ледничка периода названа Рис, Миндел и Гинц, где је била предвиђена и касније нађена двострукост.

Миланковић постаје познато име. Од стране колега из Аустрије и Немачке био је замољен да рачу-

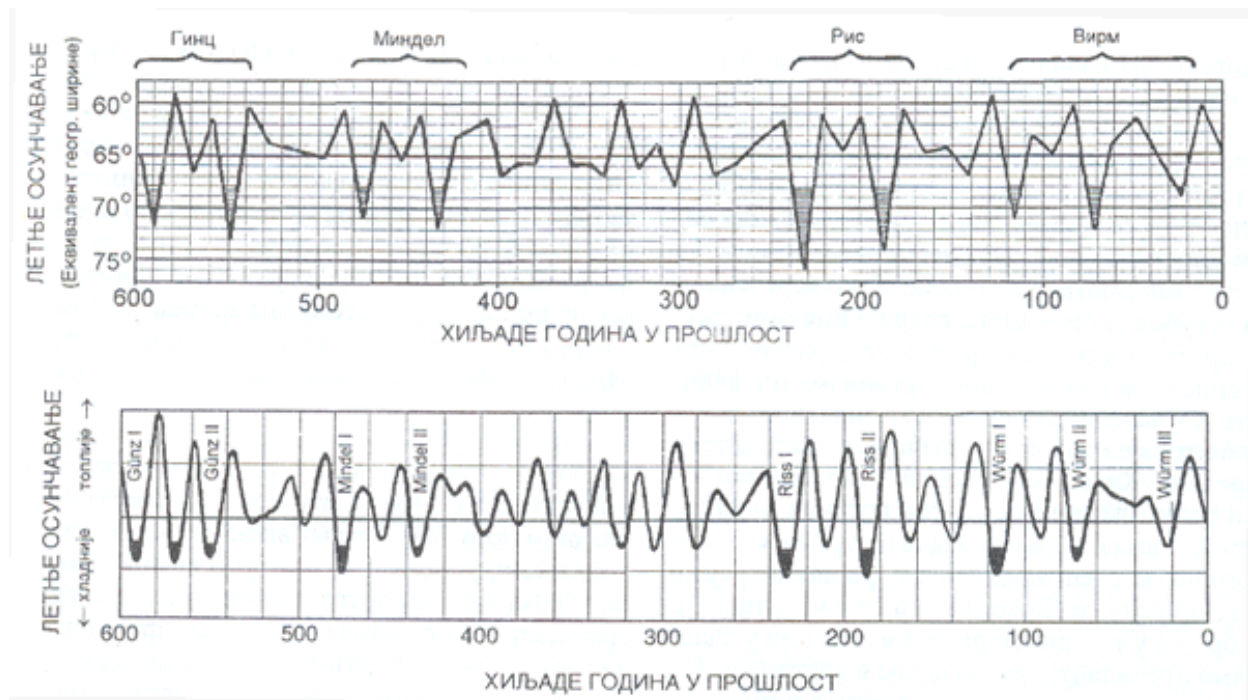
не прошири на последњих милион година, што је радио учинио⁵.

Да се појава ледених доба не може свести искључиво на осунчавање, тј. астрономске параметре, знао је добро и сам Миланковић. Ледена доба имају и своје значајне пропратне појаве. Нагомилавање огромних количина леда и снега на континентима доводи до знатног опадања нивоа океана. Према геолошким опажањима, у последњем леденом добу ниво мора је био око 40 метара испод данашњег. Ово је као последицу имало промене у циркулацији океанских вода и утицало на топлотну равнотежу Земље. (Као илустрација се може узети Берингов мореуз између Аљаске и Азије: он је тада био сув. Преко ове превлаке су наводно из Азије "дошетали" давни преци америчких Индијанаца). Друго је ефект повратне спреге између постојања ледених површина и загревања. Ледене површине, наиме, рефлектују највећи део упадног сунчевог зрачења натраг у васионски простор, па и кад настане период појачаног осунчавања, то се дуго не манифестује у порасту температуре ваздуха. Миланковић је сматрао да кашњење доласка топлијег периода може стога износити и 5000 година.



Сл. 1. Промене ексцентричности, нагиба осе обртања и прецесије Земље. (А. Бергер, 1977).

⁵ Период од 650 000 година одговарао је тадашњем гледишту да покрива целу геолошку епоху плеистоцена - епоху Номо сариелс - а. Распон ове епохе се временом проширује, тако да се данас сматра да је почела пре 2,5 милиона година.



Сл. 2. а. Једна од првих Миланковићевих кривих осунчавања Земље (1924) за географску ширину 65°N (ширина Осла или Санкт Петербурга). Промене у интензитету осунчавања су изражене у јединицама еквивалентна географске ширине. На пример, осунчавање пре 590 000 год. на ширини 65°N , еквивалентно је ономе које данас прима 72°N (средишњи део Гренланда). Шрафиране области указују на ледена доба. Изнад графика су називи ледених доба у Европи, који су названи у Алпима као Günz, Mindel, Riss и Würm. (На америчком континенту Вирм се назива Wisconsin Ice Age, Рис Illinoian Ice Age итд.). б. Аналогна крива за географску ширину 45°N (Београд) из каснијег периода (1941). Број израчунатих тачака је повећан, па се добијају континуалне криве

Као и свака научна новина, и Миланковићева теорија је наишла на опоненте код неких европских геолога и климатолога. Карактеристично је, ипак, да су многи временом променили гледишта и признали да нису били у праву.

Резиме свих својих достигнућа Миланковић је дао у публикацији *Канон осунчавања Земље* који је на немачком издала Српска академија наука 1941. године [3].

Каснија истраживања су, ипак, почела да доводе у сумњу резултате Миланковићевих рачуна. У Америци су такође идентификовани остаци ледених доба који се нису јављали истовремено с европским. Наводно значајну потврду ове несагласности су дала мерења радиоактивности угљеника ^{14}C , која дају апсолутну хронологију догађаја. Нађено је, на пример, да је у Канади био топао период када би по теорији требало да буде ледено доба⁶. Идентификовано је и више периода хладног доба на америчком континенту но што је теорија предвиђала. Ови и слични налази су довели дотле да су 1955. године Миланковићева израчунавања била практично одбачена, с тим што

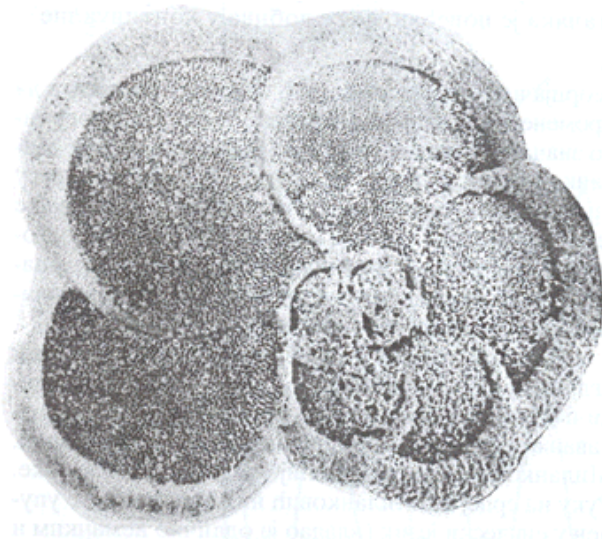
теорија није оповргавана, већ су изнета гледишта да промене трију астрономских параметара не могу тако значајно утицати на климу. Рачуни за које су Миланковићу биле потребне стотине дана рада, сада су предаги електронским рачунарима где за добивање једне криве требало пар минута. Почело је неодговорно прекрајање оригиналног математичког апарата, не би ли се добила сагласност с локалним налазима на терену, па је и то напуштено.

Пошто су Миланковићеве радови објављивани углавном на немачком, има јасних индикација да неки његови критичари из Америке, због слабог познавања тог језика, Теорију нису добро ни разумели. Миланковић се ниједном није упуштао у полемике. Руку на срце, ни Миланковић није био најбоље упућен у енглески језик (владао је одлично немачким и француским, што је типично за наше интелектуалце онога доба). Његова кореспонденција - иначе веома бројна - са Американцима је била минимална. То му се, можда, мало и осветило.

Ипак, помоћ је стигла с неочекиваних страна [5, 6]. Једно су истраживања састава муља с дна дубоких

6 Домашај одређивања старости радиоугљеником је ипак веома ограничен, ако се пореди с периодом који Миланковић обрађује. Само с највећим напором могу се мерити старости до 40 000 год., дакле само у најмлађем периоду. Миланковићев критичари су наводно измерили узорке са старостима од 70 до 80 хиљада година. Да је ово неодговорно показује прост рачун. Осамдесет хиљада година представља 14 периода полураспада радиоугљеника. За то време његова радиоактивност мора опасти за фактор 16 300. Већ и почетна ниска радиоактивност природног угљеника од $0,25 \text{ Bq/g}$, опада на практично немерљиве вредности. Не помињемо неизвесност почетне активности ^{14}C у овом давном периоду.

мора. Далеко од обала континената тај фини муљ се састоји од љуштурса ситних животиња и биљака, са заједничким називом планктон, које живе у површинским слојевима океана. По угинућу ови организми тону лагано на дно где стиже само неорганички њихов део који се састоји било од кречњака или силицијум-диоксида. Раст овог дубоководног муља је спор, 1 до 3 милиметра на столеће. Тако вертикални узорци (стубови) овог муља садрже информације које се протежу у далеку прошлост, јер су облици карактеристични за поједине организме очувани. Оно што је у нашем случају битно је чињеница да састав планктона на површини значајно зависи од температуре воде. Када је море хладно, као у ледено доба, неки организми нестају готово потпуно да би дали места другима и обрнуто. Један од организама који су погодни за идентификацију је фораминифера с латинским називом *Globorotalia menardii* (слика 3). Она је бројна у топлим морима а не постоји у хладним. Тамо преовлађују радиоларије и диатомеје. Тако бројање њихових љуштурса у вертикалним узорцима муља (извађених са дна океана до 39 метара дужине) даје податке о тадашњој температури површине океана. Цртање дијаграма њихове присутности у функцији дубине узорка показује максимуме и минимуме који се доста добро поклапају с Миланковићевим леденим добима.



Сл. 3. *Globorotalia menardii*, ред Foraminiferida. Љуштуре су пречника око 1 mm и мање

Потврда апсолутне хронологије ових узорака добијена је са сасвим неочекиване стране. Магнетски полови Земље, наиме, нису стални већ су у појединим моментима геолошког времена размењивали места: јужни је постајао северни и обрнуто (за шта још немамо право објашњења - а тиме се много ра-

није бавио и сам Миланковић). Ова оријентација остаје записана у стенама које су се кристалисале из растопа (нпр. у вулканским лавама) у овим магнетским пољима. Времена обртања су поуздано одређена мерењем радиоактивности стена. Пошто и наши узорци муља показују разне магнетске оријентације по дубини, то даје добре реперне старости. Уместо координате дубине слоја, која је само *сразмерна* старости, имамо везу с апсолутним временом. Тако су се и горе описана два метода мерења могла уклопити с Миланковићевом астрономском скалом времена, и то веома успешно.

Други начин мерења палеотемпература је мерење односа природних (стабилних) изотопа кисеоника ^{16}O и ^{18}O . Ако се карбонатни скелет ствара у хладном мору биће у њему више тешког изотопа, а у топлом мору лакшег. И овде је "главни глумац" наша *Globorotalia* а и други карбонатни скелети. Дијаграм изотопског састава кисеоника у функцији дубине узорка опет је изразито дисконтинуалан, с минимумима и максимумима који су типично "миланковићевски".

Такође је изведена математичка спектрална анализа климатских података из неколиких стубова океанског талогa. На изглед непрегледна шума максимума и минимума на крају се свела на три параметра: баш оних горе поменутих трију елемената Земљиног кретања. Ово значи да ови параметри имају одлучујућу улогу у Земљиној клими, што је одавно закључио Миланковић.

Рачунања климатских промена су данас проширена све до палеозоика, 570 милиона година у прошлост.

Читалац ће се, на крају, упитати: ако ова теорија тако лепо описује прошлост, шта је с будућношћу земаљске климе коју Миланковић у својим радовима није обрађивао? Никаквих разлога, наравно, нема да се то и не уради. Ипак, истраживачи овог проблема веома су суздржани. Ми смо, наиме, сада на једном од максимума интерглатијалних доба⁷. У 21. веку температура би требало благо да опада (веће захлађење и ледено доба кроз 23 000 година - купујте огрев на време!), али се компликације јављају због незадрживог пораста садржине угљен-диоксида у атмосфери што води до пораста температуре. Тешко је израчунати за колико. Да ли ће вегетација, коју немилосрдно уништавамо, успети да одржи какву-такву равнотежу? Да ли се крећемо ка "дивној" клими Венере? Будуће генерације људи ће имати одговор.

*
* *

Миланковићево име је данас славније него икад. Његово капитално дело *Канон осунчавања Земље* [3], издато 1941. у Београду на немачком, преведено

7 На једном месту у својој популарној књизи *Кроз васиону и векове* (1928) Миланковић о овоме говори, али се подаци не слажу добро с најновијим рачунањима. То се може видети и са дијаграма на слици 2, одакле би се закључило да смо максимум давно превазишли.

је 1969. на енглески (не од наше стране, како се то често ради)⁸. Одржавају се међународни научни скупови посвећени Миланковићевој теорији. Милутин Миланковић је наш научник који има највећи "индекс цитираности" од свих других у Југославији⁹ и поред готово пола века од смрти! Академија је чак добивала писма од иностраних научника и научних скупова са замерком да ми занемарујемо име овог великана. Ипак, независно од ових примедба, Академија је установила "Медаљу Милутина Миланковића" која би се уручивала као највеће међународно признање за достигнућа у области палеоклиматолошких проучавања, али је привремено заустављена због санкција, чији се репови још повлаче¹⁰.

Миланковићеви посмртни остаци су 1966. године пренети из Београда у Даљ и сахрањени у породичној гробници. Иницијатива Академије да се у Даљу подигне Миланковићев споменик и обнови његова родна кућа на обали Дунава, с обзиром на најновије догађаје у источној Славонији, има данас нажалост мало изгледа да буде остварена. Највећа неправда је ипак што је Миланковић умро (12. децембра 1958) када је изгледало да је његово животно дело пропало, а можда му је то и скратило живот.

Abstract

MILUTIN MILANKOVITCH AND THE ASTRONOMICAL THEORY OF CLIMATIC CHANGES

Slobodan V. Ribnikar

Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, Belgrade, Yugoslavia

Following a brief biographical review of Milutin Milankovitch (1879-1958), a Serbian astronomer and mathematician, main elements of his Astronomical theory of climatic changes are given. In order to explain the occurrence of several ice ages in the geological period of Pleistocene (up to a million of years ago), Milankovitch based his calculations on secular changes of three elements of Earth's movement: its orbit eccentricity, the precession of its axis of rotation and the tilt of the axis to the plane of ecliptic. Each of these parameters changes the insolation of Earth's surface. It was clearly shown that superposition of these three astronomical parameters produces condi-

tions leading to ice ages, in agreement with geological findings. In the nineteen-twenties the theory was also applied to the temperatures of the Moon, Mars and Venus (very successful in the first two cases, but failed in the third). In the nineteen-fifties Milankovitch's theory was seriously disputed on several grounds, but later findings on deep ocean floors lead to a complete confirmation if its basic postulates.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Milankovitch: Theorie der Druckkurven (Теорија кривих притиска); објављено у: *Zeitschrift für Mathematik und Physik*, 55 (1907) 1-27.
2. М. Milankovitch: *Théorie mathématique des phénomènes thermiques produits par la radiation solaire*. Académie Yougoslave des Sciences et Arts, Gauthier-Villars, Paris - Zagreb, 1920, p. XVI + 338.
3. М. Milankovitch: *Kanon der Edrbestrahlung und seine Anwendung auf das Eiszeitenproblem* (Канон осунчавања Земље и његова примена на проблем ледених доба), Königlich Serbische Akademie, p. XX + 633, Belgrad, 1941 (Éditions spéciales, CXXXIII, Section des Sciences mathématiques et naturelles, 33.; Превод на енглески: Израел Програм фор Сциентифиц Транслатионс, 1969. [Тек ове године (1997) биће објављен и српски превод].
4. М. Инђић: *Библиографија Милутинова Миланковића*, САНУ, Београд, 1994.
5. J. D. Hays, John Imbrie and N. J. Shackleton: Variations in the Earth's Orbit: Pacemaker of the Ice Ages, *Science* 194 (1976) 1121-1132.
6. J. Imbrie and K. Palmer Imbrie: *Ice Ages - Solving the Mystery*, Enslow Publishers, Short Hills, N.J., 1979.
7. *Britannica CD, Version 97*, Encyclopaedia Britannica Inc., 1997.
8. Милутин Миланковић, "Успомене, доживљаји и сазнања", Изабрана дела, књига 7, Завод за уџбенике и наставна средства, Београд, 1997, 934 стр.

8 Ово, и друга Миланковићева дела, штампају се у седам књига (1997) на српском језику у оквиру едиције "Милутин Миланковић - изабрана дела". Издавач је Завод за уџбенике и наставна средства, Београд а на иницијативу и у обради Музеја науке и технике.

9 Овим поводом једно узгредно размишљање. У Миланковићевој библиографији [4] се налази само 36 радова које бисмо данас категорисали као научне публикације. Од њих се 15 односи на главно дело, Астрономску теорију климе. Миланковић се, дакле, не би квалификовао код данашњег Министарства за науку! Петнаест радова за 30-40 година је мало.

10 Одлуку о додељивању ове награде требало је да донесе Скупштина Србије и о томе донесе посебан закон. Ово никад није доспело до дневног реда Скупштине, јер су друге размирице изгледале важније. Према последњим вестима, Миланковићева награда ће бити додељивана у иностранству, и прва је већ додељена без консултација са нама.

ГЛЕН Т. СИБОРГ* (GLENN T. SEABORG)

Department of Chemistry, University of California, Berkley, California 94720, and Nuclear Science Division, Lawrence Berkley Laboratory,* Berkley, California 94729.

ТРАНСУРАНСКИ ЕЛЕМЕНТИ: ПРОШЛОСТ, САДАШЊОСТ И БУДУЋНОСТ

Почев од 1940-е године синтетизовано је и идентификовано, тј. откривено 20 елемената са атомским бројевима већим од урановог (елеменат 92) - такозваних *трансуранских елемената*. Ови елементи чине 20% од до тада познатих хемијских елемената. Њиховим испитивањем учињен је значајан корак ка бољем разумевању структуре језгра и атома периодног система и механизма нуклеарних реакција.

Сваки од ових елемената има више познатих изотопа, што чини да их је укупно више од 200 и сви су радиоактивни. Предвиђања указују да би још око 500 изотопа требало да има полувек довољно дуг за идентификацију (већи од 10^{-6} s). Синтетског порекла, добијају се у разноразним реакцијама трансмутације помоћу неутрона или наелектрисаних честица, укључујући и тешке јоне, нептунујум (елеменат 93) и плутонијум (елеменат 94) се налазе у природи у јако малим концентрацијама. Постоји укупно тридесетак изотопа са полувеком довољно дугим да буду доступни у макроскопским (мерљивим) количинама.

Многи од трансуранских елемената се производе и изолују у великим количинама коришћењем неутрона који су добијени из нуклеарних физионих реактора - плутонијум у тонама, нептунујум, амарицијум (ат. број 95) и киријум (ат. број 96) у килограмима, берклијум (ат. број 97) у количинама од 100 mg, калифорнијум (ат. број 98) у грамима и ајнштајнијум (ат. број 99) у милиграмима. Изотопи трансуранских елемената нашли су многе практичне примене - као нуклеарно гориво за производњу великих количина електричне енергије, као дуготрајни извори енергије који се користе у васионским истраживањима, као средства за дијагностику и лечење у медицини, у многим индустријским процесима, у пољопривреди и у истраживањима у уметности и хуманистичким наукама.

У овом прегледу усмерићу пажњу на четири елемента из ове групе, изабраних због сталног интересовања које изазивају или водеће улоге које имају.

Прича о плутонијуму је једна од најдраматичнијих у историји науке и данас је плутонијум предмет неуобичајених расправа. Откриће менделјевијума (елеменат 101) је утрло пут за откриће најтежих елемената на бази синтезе једног по једног атома. Сиборгијум (елеменат 106) је недавно добио име у мою част и могао би да буде последњи елеменат, бар за неко време, коме би било могуће одредити многа хемијска својства.

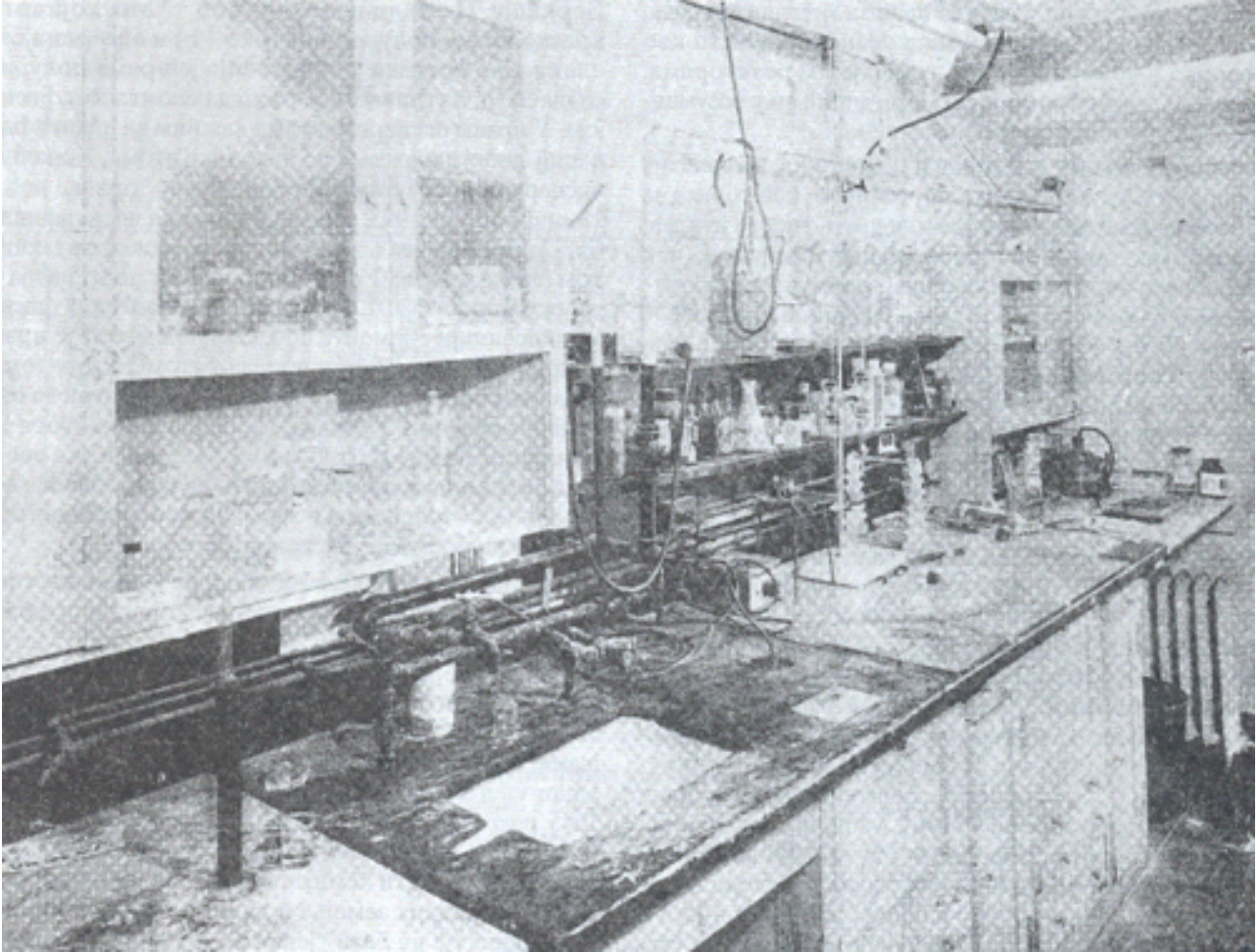
Препоруке које је недавно (1994. год.) дала IUPAC-ова комисија за номенклатуру у неорганској хемији да се имена елемената редних бројева од 104 до 108 промене наишле су на опште одбијање. Ја овде користим имена која су предложили сами проналазачи (елементи 106-109) или у случају оспорених елемената, 104 и 105, најлогичнија имена.

ПЛУТОНИЈУМ (94)

Убрзо по открићу нептунујума¹ (елеменат 93), у пролеће 1940. године на Калифорнијском универзитету у Берклију, Едвин М. Макмиланом (Edwin M. McMillan) и Филип Х. Абелсон (Philip H. Abelson) су отпочели трагање за следећим трансуранским елементом. Плутонијум смо открили крајем 1940. и почетком 1941. године Макмилан, Џозеф В. Кенди (Joseph W. Kennedy), Артур Ц. Вол (Arthur C. Wahl) и ја као резултат бомбардовања урана деутронима у Берклијском (Berkley) циклотрону од 60 инча^{2,3}. Показало се касније да је овај изотоп у ствари²³⁸94. Почетком 1941. године најзначајнији изотоп,²³⁹94, открили смо Кенеди, Емилио Сегре (Emilio Segre), Вол и ја⁴ у урану бомбардованом неутронима у Берклијском циклотрону. Показало се да је овај изотоп подложен фисији са спорим неутронима. Ови експерименти, вођени као део програма истраживања у академској средини без финансијске подршке владе, имали су за резултат онај део пројекта Манхатан (Manhattan Project) који се односи на плутонијум.

* Добитник Нобелове награде за хемију 1951. године (са Е. М. Макмиланом) за рад на хемији трансурановских елемената. Глен Т. Сиборг је један од проналазача плутонијума (елемента 94) и девет других трансурановских елемената и оснивач актиноидног концепта електронске структуре тешких елемената. Учествовао је у откривању многих изотопа који имају практичну примену у истраживањима, медицини и индустрији. Познат је по својим доприносима образовању у области науке и друштвеном раду. Примιο је преко 50 почасних звања. Од 1961. до 1971. године био је председавајући комисије САД за атомску енергију. Сад је професор хемије на Калифорнијском универзитету у Берклију, један од директора Лоренс Беркли Лабораторије и председавајући Лоренсовог круга науке (Lawrence Hall of Science). Активно се бави испитивањем нових изотопа и нових елемената у горњем крају периодног система. Проналазачи елемента 106 су 13. III 1994. године предложили да се елеменат 106 назове у његову част - сиборгијум са хемијским симболом Sg. То је усвојено тек 1997.

** Овај рад је био потпомогнут од стране Одељења за енергетику Сједињених Америчких Држава (U.S. Department of Energy) преко уговора број DE-AC03-76SF00098. Са енглеског превела **Татјана Баков**, Технолошко-металуршки факултет



Слика 1: Соба 307 у Гилман Холу (Gilman Hall) на Калифорнијском универзитету, у Берклију. Изглед собе 21. II 1966. године на фотографији не разликује се много од њеног изгледа у време кад су рађене прве идентификације плутонијума

Када су Сједињене Америчке Државе ушле у Други светски рат, одмах после напада на Перл Харбур (Pearl Harbor) у децембру 1941., сви планови су тренутно усмерени ка развијању метода за производњу плутонијума у количинама довољним за употребу као експлозивне компоненте у атомским бомбама. Преселио сам се у Чикаго са задатком да надгледам хемијски процес који ће се користити за екстракцију плутонијума после његове производње у ланчаним реакторима. После пробне производње у пилот постројењу у Оак Риџу (Oak Ridge) у држави Тенеси, плутонијум се производио у индустријском постројењу у Ханфорд (Hanford) у држави Вашингтон, што је омогућило да се атомска бомба тестира 16-ог јула 1945. године у Аламогорду (Alamogordo) у Њу Мексику, и баца на Нагасаки у Јапану 9-ог августа 1945. године. Овај догађај је директно изазвао крај Другог светског рата.

Име плутонијум (са хемијским симболом Pu) је предложено за елемент 94 у тајном извештају⁵ на-

писаном марта 1942., који је објављен тек после рата. Резултати дати у извештајима влади остали су у тајности до краја рата. Соба 307. у Гилман Холу (Gilman Hall) у кампусу Беркли (слика 1) у којој се 23.-24.-ог фебруара 1941. године одиграла критична фаза хемијске идентификације плутонијума, проглашена је националним историјским спомеником. На сличан начин је и соба 405 у лабораторији Џонс (Jones) на Чикашком универзитету у којој је 10-ог септембра 1942. године први пут изолована мерљива количина плутонијума, проглашена за историјски споменик. Моји дневници који су дан за даном приказивали цео овај период објављени су у књизи 'Прича о плутонијуму'⁶.

За време хладног рата расле су залихе оружја са плутонијумом и у САД и у Совјетком Савезу до нивоа стотина тона. Са завршетком хладног рата сусрећемо се са проблемом одлагања ових огромних количина плутонијума. Једно од разматраних решења је да се ово оружје одлаже у таквом облику и на

такав начин да буде тешко или потпуно немогуће регенерисати плутонијум. Друга могућност је да се плутонијум убаци у гориво на бази мешаних оксида, смешу оксида плутонијума и урана, и користи као гориво у комерцијалним нуклеарним реакторима. Ова друга могућност је по моме мишљењу разумнија. Русија је наклоњена том решењу.

Неке земље, као Јапан и Француска, предвиђају широку употребу залиха плутонијума као горива за оплодне (breeder) реакторе или друге типове нуклеарних реактора. Количина овог плутонијума је чак већа него оног који је у војним залихама и те количине расту много брже, сваке године за нових 60-70 тона. Близу 100 тона сепарисаног плутонијума квалитета погодног за реакторе чува се у разним земљама, а много већа количина (око 600 тона) налази се у непрерађеном истрошеном гориву нуклеарних реактора.

Још једно наслеђе програма хладног рата је негативни утицај на животну средину пратећег нагомилана радиоактивних материјала на разним производњачким и прерађивачким локацијама. Програми чишћења ће захтевати и издвајање огромних сума новца у наступајућим декадама и школовање научног кадра који би то спроводили. Нажалост, постоји озбиљан мањак научника са одговарајућим предзнањем. Организација која се труди да реши овај проблем је Институт Глен Т. Сиборг за науку о трансактинидима (TTS) створен и смештен у Лабораторији Лоренс Ливермор (Lawrence Livermore). Један од задатака TTS-а је да помогне да научници и инжењери стекну знање и вештине неопходне да задовоље измењене потребе САД у националној сигурности и енергетској политици, укључујући и опоравак и унапређење животне средине, проучавање животне средине, прераду и смештање количине отпада и изоловање нуклеарног отпада. Као део Калифорнијског универзитета, TTS је у могућности да се ослони на универзитетске ресурсе нарочито на основна знања из науке и технологије најтежих елемената што је годинама специјалност Лабораторије Беркли Лоренс (Berkeley Lawrence), Националне Лабораторије Лоренс Ливермор (Lawrence Livermore) и Лос Аламо (Los Alamos) Националне Лабораторије. TTS такође има могућност да врши испитивања у другим националним лабораторијама које имају програме из области науке о тешким елементима, као и на Калифорнијском универзитету и на бројним универзитетима и истраживачким институтима у САД и иностранству.

МЕНДЕЉЕВИЈУМ (101)

Мендељевијум (елеменат 101), девети откривени трансуранички елеменат идентификовали смо Алберт Ђорзо (Albert Ghiorso), Бернард Г. Харби (Bernard G. Harbey), Грегори Р. Чопин (Gregory R. Choppin), Стенли Г. Томпсон (Stanley G. Thompson) и ја почетком 1955. године као резултат бомбардовања

око 10^9 атома изотопа ^{253}Es (време полураспад 20 дана) јонима хелијума у циклотрону од 60 инча на Берклију. Настали изотоп је био ^{256}Md , који има кратко време полураспада (око 1 h) и апсорпцијом електрона прелази у ^{256}Fm , чије је време полураспада 2,6 h, а углавном се распада спонтаном фисијом. У првим експериментима важним за идентификацију добијено је само по неколико атома. Коначни експерименти су изведени током незаборавне ноћи 18-ог фебруара 1955. године, а хемијска идентификација је постигнута адсорпционо-елуационом техником јонске измене. Уочено је пет спонтаних фисија у узорку елемента 101, а укупно осам спонтаних фисија на позицији елемента 100. Овај елеменат је први откривен на бази “један по један атом”, а при томе развијене технике послужиле су као прототип за откриће следећих елемената. Изузетна осетљивост за детекцију потиче од чињенице да су хемијска својства мендељевијума могла тачно да се предвиде као својства ека-тулијума, а осетљивост за детекцију постоји због спонтаног фисионог распада.

Хемијска идентификација могла је да се постигне на бази мог концепта актинида који сам предложио у тајном извештају⁸ јула 1944. године у Металуршкој лабораторији (Metallurgical Lab.) на Чикашком универзитету. У овом концепту трансураничке елементе сам поставио као хомологе са ретким земљама, тј. лантанидима. Моја прва верзија овог периодног система објављена је после рата, у децембру 1945. године, у часопису Chemical & Engineering News (слика 2). Ово је омогућило да се предвиди да ће елеменат 101 бити хемијски аналоган елементу тулијуму из ретких земаља и да може да се хемијски идентификује на бази “један по један атом”, користећи технику елуирања катјонске измењивачке смоле при чему елеменат треба да елуира са позиције ека-тулијума. Крива елуирања добијена у експерименту изведеном 1955. године при открићу мендељевијума приказана је на слици 3. Елементи елуирају обрнуто пропорционално својим атомским бројевима, при чему се запажа кореспонденција између појединачних елемената лантанида и актинида.

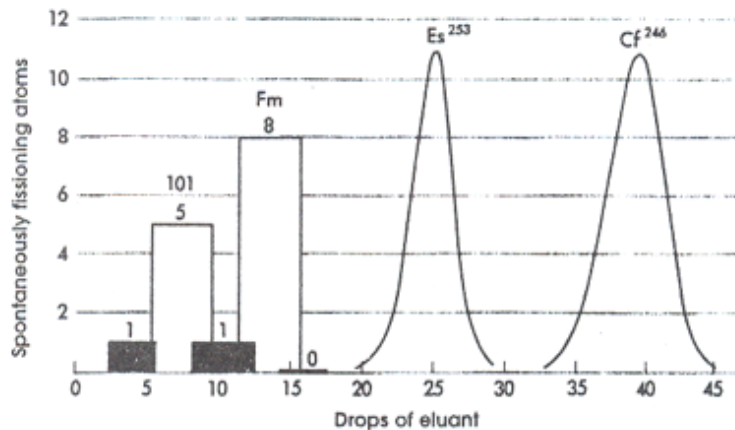
Истраживачи су предложили за елеменат 101 име мендељевијум уз знак признања пионирске улоге великог руског хемичара Димитрија Ивановича Мендељејева, који је саставио периодни систем елемената и предвидео хемијска својства неоткривених елемената, према принципу који је послужио као кључ за откриће толико много трансураничких елемената.

Трансфермијум радна група (TWG) састављена је девет чланова, укључујући седам представника Интернационалне уније за чисту и примењену физику (IUPAP), и само два члана Интернационалне уније за чисту и примењену хемију (IUPAC), објавила је 1992. године извештај под насловом “Откриће трансфермијумских елемената”^{9,10} са сугестијама за одавање признања за откриће елемената атомских бро-

1 H 1.008																	1 H 1.008	2 He 4.003													
3 Li 6.940	4 Be 9.02											5 B 10.82	6 C 12.010	7 N 14.008	8 O 16.000	9 F 19.00	10 Ne 20.183														
11 Na 22.997	12 Mg 24.32	13 Al 26.97											13 Al 26.97	14 Si 28.06	15 P 30.98	16 S 32.06	17 Cl 35.457	18 Ar 39.944													
19 K 39.096	20 Ca 40.08	21 Sc 45.10	22 Ti 47.90	23 V 50.95	24 Cr 52.01	25 Mn 54.93	26 Fe 55.85	27 Co 58.94	28 Ni 58.69	29 Cu 63.57	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.60	33 As 74.91	34 Se 78.96	35 Br 79.916	36 Kr 83.7														
37 Rb 85.48	38 Sr 87.63	39 Y 88.92	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc 101.7	44 Ru 101.7	45 Rh 102.91	46 Pd 106.7	47 Ag 107.880	48 Cd 112.41	49 In 114.76	50 Sn 118.70	51 Sb 121.76	52 Te 127.61	53 I 126.92	54 Xe 131.3														
55 Cs 132.91	56 Ba 137.35	57 La 138.92	58 Ce 140.13	59 Pr 140.92	60 Nd 144.27	61 Pm 145	62 Sm 150.43	63 Eu 152.0	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97	72 Hf 178.50	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po 209	85 At 210	86 Rn 222
87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og

LANTHANIDE SERIES	57 La 138.92	58 Ce 140.13	59 Pr 140.92	60 Nd 144.27	61 Pm 145	62 Sm 150.43	63 Eu 152.0	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
ACTINIDE SERIES	89 Ac	90 Th 232.04	91 Pa 231	92 U 238.03	93 Np 237	94 Pu 244	95 Am 243	96 Cm 247	97 Bk 247	98 Cf 251	99 Es 252	100 Fm 257	101 Md 258	102 No 259	103 Lr 260

Слика 2: Периодни систем са техничким елементима као члановима активне серије. Аутор је овакав распоред систематски изложио 1944. године, а први пут је објављен у *Chemical & Engineering News*, у децембру 1945. године. Извор: Seaborg, G. T. *Chem. Eng. News*, Дец 10, 1945, 23 (23), 2190-2193. Публиковало Америчко хемијско друштво (American Chemical Society)



Слика 3: Оригинални елуациони подаци који одговарају открићу менделјевијума 18-ог фебруара 1955. године. Калибрационе криве за ајнштајнијум Es-253 и калифорнијум-246 односе се на емисије α честица. (Коришћена је јонско-и змењивачка смола-Довекс50 (Dowex50), а елуационо средство је било амонијум α -хидроксиизобутират)

јева већих од 100. У овом извештају, верујем грешком, није поменуто да је менделјевијум 1955. године открила група истраживача из Берклија. Ова хемиј-

ска идентификација “атом по атом” увек је сматрана од стране научног света за класични радиохемијски експеримент.



Слика 4: Сарадници на открићу елемента 106, сиборгијума (Sg) у згради где је линеарни акцелератор тешких јона, у Лоренс Беркли Лабораторији, у време када је елемент откривен 1974. године, Слева надесно: Matti Nurmia, Hose R. Alonso, Albert Ghiorso, E. Kenneth Hulet, Caraol T. Alonso, Ronald W. Loughheed, Glenn T. Seaborg и J. Michael Nitschke

СИБОРГИЈУМ (106)

Елемент атомског броја 106 синтетизован је и идентификован пре 20 година (1974), али није добио име све до прошле године. Истраживаче¹¹, званично признате као тим који га је открио, чиниле су групе из лабораторије Лоренс Беркли (Lawrence Berkeley Laboratory), (LBL), (Albert Ghiorso, J. Michael Nitschke, Jose R. Alonso, Carol T. Alonso, Matti Nurmia и ја) и националне лабораторије Лоренс Ливермор (Lawrence Livermore National Laboratory) (LLNL) (E. Kenneth Hulet и Ronald W. Loughheed), (слика 4). Експеримент је изведен у линеарном акцелератору тешких јона лабораторије Лоренс Беркли, бомбардовањем ^{249}Cf са ^{18}O при чему се добија изотоп $^{263}\text{106}$. Показано је да се нова језгра распадају уз емисију α честица уз полуживог од 0,9 s и енергија α честица 9,06 MeV, дајући већ познати изотоп $^{259}_{104}\text{Rf}$, који се такође распада дајући познати $^{255}_{102}\text{No}$. Тако је атомски број новог језгра недвосмислено утврђен преко генетске везе са “ћерком” и “унуком”.

У исто време добијен је још један доказ¹² за откриће елемента 106 од стране руске групе која је радила у лабораторији за нуклеарне реакције у Свезавезном институту за нуклеарне реакције у Дубни, Русија. то су: Георгиј Н. Фљеров, Јуриј Ц. Оганесијан, Ју. П. Третјаков, А. С. Иљинов, А. Г. Демин, А. А. Плева, С. П. Третјакова, В. М. Плотко, М. П. Иванов, Н. А. Данилови и Ју. С. Короткин. Они су објавили запажање о спонтаној физионој активности са полужруподом 4-10 ms до које долази при бомбардовању $^{207}_{82}\text{Pb}$ са $^{54}_{24}\text{Cr}$, коју они приписују изотопу $^{259}\text{106}$ на основу реакционе систематике.

Због конкурентских доказа, ове две групе су се сагласиле да не предложе име за елемент 106, док не буде било могуће да се одреди која група има приоритет у открићу. Током 1976. године интернационална група научника предложила је критеријуме¹³ за откриће нових хемијских елемената и сугерисала да један од њих буде следећи: да новим елементима

име не предлажу они који су их открили док се опажање не потврди.

Друга група истраживача¹⁴ из лабораторије у Дубни показала је да спонтана фисиона активност приписана 1974. године елементу 106 од стране Фљеровљевој групе у ствари потиче од “ћерке” елемента 106 и тако је обезвредила доказ групе из Дубне о открићу елемента 106. Трансфермијум радна група признала је откриће елемента 106 групи из Ливермор Беркли лабораторије.

Друга група истраживача из LBL-а¹⁵ је, 1993. године, користећи циклотрон од 88 инча поновила и потврдила резултате који су добили Гјорсо и сарадници при открићу елемента 106. и 107. Тада је његова група могла да предложи име за елеменат 106.

Сваки од осам чланова групе имао је другачији предлог: један се односио на славног и неубичајено свестраног нуклеарног физичара Луиса Алвареза (Luis Alvarez); други на познатог француског нуклеарног научника Фредерика Жолиа (Frederic Joliot) (предлог који је већ био дат од стране Дубне за име елемента 102); трећи на научног великана Сер Исака Њутна (Sir Isaac Newton); па онда на чувеног научника и проналазача Леонарда да Винчија (Leonardo da Vinci); на познатог проналазача Томаса Едисона (Thomas Edison); на историјски значајне личности као што су Кристофер Колумбо (Christopher Columbus) и Фердинанд Магелан (Ferdinand Magellan); и митски јунак Одисеј; на великог америчког државника Џорџа Вашингтона (George Washington); на руске научнике Петра Капицу и Андреја Сахарова; и на земљу рођења једног од чланова тима, Финску.

Тада је Гјорсо предложио другачији приступ. Констатовао је са осталих шест чланова истраживачке групе (без мог учешћа) и предложио да се елементу 106. да име сиборгијум (симбол Sg). Добио је сагласност за свој предлог. Потпуно изненађен, затражио сам мало времена за размишљање. После дискутовања са Хелен, мојом супругом и много других људи, који су сви одушевљено подржавали овај предлог, пристао сам. Одлучено је да Кенет Халет (Kenneth Hulet) из Лоренс Ливермор Националне Лабораторије објави ову вест на саветовању Америчког хемијског друштва (АНД) у Сан Дијегу које је било предвиђено у марту 1994. године. Прилика би била на отварању симпозијума у Халетову част и уручења њему престижне награде за нуклеарну хемију АНД-а у недељу 13. марта. То је Халет учинио на добро посећеном узбудљивом предавању тог јутра у Сан Дијегу.

Име сиборгијум за елеменат 106. подржао је комитет за номенклатуру и управни одбор АНД-а. IUPAC за сада разматра предложена имена за елементе 104-109 (видети белешке овог истог броја: И. Гутман, коначна имена елемената 104-109).

Недавно су синтетизовани дугоживећи изотопи сиборгијума са полувременима распада реда десетина секунди (²⁶⁵Sg и ²⁶⁶Sg)¹⁶. Ово би требало да омо-

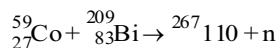
гући испитивање хемијских својстава сиборгијума који је хомолог волфраму (атомски број 74). Тако можемо очекивати потврде постојања једињења као што су сиборго-бромид, сиборги-сулфат, калцијум-сиборгат, итд.

ЕЛЕМЕНАТ 110

Прошло је већ десет година од открића трансуранског елемента хасијума (елеменат 108), 1984. године у GSI лабораторији у Немачкој. Недавно су учињени први успешни кораци ка открићу следећег елемента 110.

Са повећањем атомског броја, драстично опадају полураспад и приноси трансуранских елемената. Познати изотопи боријума (107), хасијума (108) и мајгнеријума (109) имају времена полуживота од само неколико милисекунди и брзине стварања које опадају до нивоа настајања једног атома током периода вишенедељног бомбардовања. Значи да се очекују јако мали полураспад и приноси изотопа елемента 110.

У августу и септембру 1991. године група из Лоренс Беркли Лабораторије, коју је водио Алберт Гјорсо¹⁷, извела је следећи експеримент у покушају синтезе елемента 110:

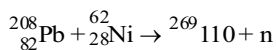


Опажен је само један случај са очекиваним карактеристикама које су указивале на успешну синтезу ²⁶⁷110. Експеримент се заснивао на бомбардовању ²⁰⁹Вјонима ⁵⁹Со, из Супер НЛАС-а, при енергији блиској енергетској баријери, како би се уочило стварање краткоживећег емитера α-честица (предвиђена енергија 11-12 MeV), који би требало генетски да се повеже са познатим нуклеусима нижих атомских бројева. (Ово је метод помоћу кога се атомски број новог елемента установава преко његове генетске везе са познатим “потомцима” распада, принцип који је коришћен и при открићу сиборгијума, 106-ог елемента).

Нови гасом пуњени магнетни сепаратор и детектор специјално је конструисан за овај експеримент. У току трајања експеримента (41 дан) само је једанпут добијен елеменат (кандидат за елеменат 110) са магнетном крутошћу, енергијом и губитком енергије очекиваним за елеменат 110. Овај атом елемента 110 за који се претпоставило да је ²⁶⁷110, распада се уз емисију α честица од 11,6 MeV после 4 μs (што је у сагласности са претпоставком). Због недостатака у електроници, још не може да се детектује α распад „ћерке“ ²⁶³108 Hs до ²⁵⁹106 Sg. Вероватно да тада ²⁵⁹Sg прелази недетектованим распадом уз хватање електрона у ²⁵⁹95 Am, који се потом распада за 6,0 s у ²⁵⁵103 Lr емисијом α честице која је побегла у супротном смеру. Коначно, ²⁵⁵Lr се распада за 19,7 s уз емитовање α честице очекиване енергије од 8,3 MeV.

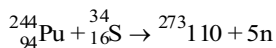
Алтернативни механизми који би се могли извести из реакција распада или насумичних догађаја су мало вероватни, а са друге стране повезивање овог догађаја са стварањем елемента 110 представља најједноставније и највероватније објашњење уочене појаве. Нажалост, Супер НЛАС више не ради, па је немогуће поновити овај експеримент у блиској будућности.

Међународна група¹⁸ која је радила у GSI лабораторији у Немачкој, у новембру 1994. године, синтезирала је и идентификовала изотоп елемента 110, ²⁶⁹110 (са полуживотом од 270 μ s и енергијом емисије α честица од 11,13 MeV), који је добијен у реакцији:



Идентификација се састојала у бележењу четири узастопна распада уз емитовање α честица.

Чланови Руско-Америчког тима који воде Јуриј А. Лазарев из Дубне и Роналд В. Лоухид из Националне лабораторије Лоренс Ливермор данас покушавају да синтезирате елемент 110 у реакцији:



изводећи експерименте у Дубни. Надају се да ће према предвиђањима деформисана подљуска са 162 неутрона довести до дужих времена полураспада и већих приноса овог изотопа елемента 110.

РАЗМИШЉАЊА

Постоје скоро неограничене могућности за будућа истраживања на трансураним елементима, који су већ проширили листу познатих хемијских елемената за 20%. Када се размишља о далекој будућности постоји склоност да се потцени могући допринос.

Од највеће важности је Национална платформа да се одржи и поврати потенцијални извор тешких трансураних нуклида, који су сада у складиштима у погону Савана Ривер у Јужној Каролини. Они представљају немерљиво благо и не треба их одбацити као неповратни отпад. Ово налазиште које садржи неких 7 kg ²⁴³Am и 2,5 kg ²⁴⁴Cm може да послужи као полазни материјал за синтезу већих количина тешких трансураних нуклида у годинама које долазе.

Као што је раније указано, процењује се да би 500 трансураних нуклида имало полуживоте довољно дуге да би могли експериментално да се детектују (дуже од 1 μ s. Синтеза и идентификација око 5 елемената је вероватна; то би укључило откривање супертежких елемената и продужење садашњег полуострва елемената до спајања са "острвом стабилности" које би било центрирано око елемента 114. Изотопи који живе дуже од оних сада познатих ће вероватно бити пронађени у области трансактинидна, нарочито међу раним трансактинидним елементима. Недавно откривени дугоживећи изотопи

лоренцијума (елемент 103) (²⁶¹Lr и ²⁶²Lr са временима полураспада од 39 и 216 min) ће омогућити детаљно проучавање хемијских својстава овог елемента¹⁹. Биће могуће проучавање хемијских својстава елемената који се налазе иза дубнијума (елемент 105) и сигурно елемента 106.

На слици 5 приказан је један маштовит периодни систем који се протеже све до елемента 168. Серија актинида се комплетира попуњавањем електронске подљуске 5f - што се дешава код елемента 103 (лоренцијума). Елементи почев од елемента 104 (радефордијум) па до неоткривеног елемента 112 се стварају попуњавањем електронске подљуске 6d која их чини хомологим у хемијским својствима са елементима од хафнијума (Z=72) до живе (Z=80). Елементи 113 до 118 би настали попуњавањем подљуске 7p и очекује се да буду слични са елементима почев од талијума (Z=81) до радона (Z=86). Подљуска 8s би требало да се попуни код елемената 119 и 120 чинећи их тако алкалним и земноалкалним металима. Затим треба да се попуне подљуске 5g и 6f, укупно 32 места, које сам ја назвао "суперактивним" елементима, што би било праћено попуњавањем подљуске 7d (елементи 154 до 162) и подљуске 8p (елементи 163 до 168).

Иако можемо да будемо сигурни да апроксимативни облик периодног система треба овако да изгледа, нажалост нећемо моћи да потврдимо много тога експерименталним путем, јер су времена полураспада нуклеуса прекратка, а није доступна ниједна реакција нуклеарне синтезе за добијање тако тешких елемената. Ипак, верујем да ће моћи да се дода неких 6 нових елемената (можда нешто више) нашем периодном систему.

Много више испитивања макроскопских својстава ајнштајнијума (елемент 99) ће бити могуће када ²⁵⁴Es (полураспад 276 дана) буде био доступан у милиграмским количинама. Тада ће сигурно моћи да се испитују макроскопска својства фермијума (елемент 100), а евентуално долази у обзир и менделевијум (елемент 101). Хемијска методологија "једног по једног атома" ће напредовати много више него што се данас може замислити и омогућиће истраживање хемије све тежих и тежих елемената. Све то ће довести до јасног сагледавања утицаја релативистичких ефеката на хемијска својства ових врло тешких елемената, која због тога могу бити знатно другачија од оних које очекујемо простом екстраполацијом својства њихових лакших хомолога из периодног система.

Овакав истраживачки програм ће захтевати доступност апаратуре и опреме све веће сложености, вишестраности и снаге. Централно место у захтевима биће потреба за реакторима са већим флуksom неутрона, као што је планирани Advanced Neutron Source у Оак Риџу, за производњу великих количина транспутонијумових нуклида које ће се користити у истраживањима и као полазни материјали, односно извори данас познатих и будућих очекиваних нуклида. (Већи флуксиви неутрона би нарочито били важ-

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Ha	106 Sg	107 Ns	108 Hs	109 Mt	110	111	(112)	(113)	(114)	(115)	(116)	(117)	(118)
(119)	(120)	(121)	(154)	(155)	(156)	(157)	(158)	(159)	(160)	(161)	(162)	(163)	(164)	(165)	(166)	(167)	(168)

LANTHANIDES

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

ACTINIDES

90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
----------	----------	---------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	-----------	-----------	-----------	-----------

SUPER- ACTINIDES

(122)	(123)	(124)	(125)	(126)								(153)
-------	-------	-------	-------	-------	--	--	--	--	--	--	--	-------

Слика 5: Периодни систем са елементима до атомског броја 168. У њему се налазе и још неоткривени елементи од броја 122 до 153, који попуњавају предвиђену и вероватно недоступну “суперактинидну” серију

ни за производњу најтежих нуклида, ^{254}Es и ^{257}Fm , који су полазишта за нова открића). Неопходна је изградња акцелератора тешких јона већег интензитета и контролисање топлоте коју генеришу тако интензивни таласи на месту удара, да би се превазишла ограничења која настају услед малих попречних пресека на којима се одиграва нуклеарна реакција. Повећање интензитета тешких јона за неколико редова величине би омогућило реакције нуклеарне синтезе са секундарним (радиоактивним) зрацима честицама са вишком неутрона, које би знатно повећале приносе тражених нових нуклида. Морају се побољшати методе за безбедно и ефикасно руковање као и методе хемијских мерења са повећаним количинама високо радиоактивних трансхирију-мових нуклида.

Мој сан је да се у будућности - можда тек у далекој будућности - створи још лабораторија или института у којима ће се искључиво испитивати трансурани елементи.

POST SCRIPTUM (ФЕБРУАР 1995)

GSI група је у децембру 1994. године открила изотоп елемента 111^{20} , проширујући број познатих трансуранијских елемената на 19. Руско-америчка група је објавила податке о открићу $^{273}110$, у јануару 1995.²¹

РЕФЕРЕНЦЕ

1. McMillan, E. M.; Abelson, P.H. Phys. Rev. 1940, 57 (12), 1185-1186.
2. Seaborg, G.T.; McMillan, E. M.; Kennedy, J. W.; Wahl, A. C. Phys. Rev. 1946, 69 (7/8), 366-367.
3. Seaborg, G. T.; Wahl, A. C.; Kennedy, J. W. Phys. Rev. 1946, 69 (7/8), 367.
4. Kennedy, J. W.; Seaborg, G. T.; Segre, E.; Wahl, A. C. Phys. Rev. 1946, 70 (7/8), 555-556.
5. Seaborg, G. T.; Wahl, A. C. J. Am. Chem. Soc. 1948, 70, 1128-1134.
6. The Plutonium Story: The Journal of Professor Glenn T. Seaborg 1939-1946, Kathren, R. L., Gough, J. B., Benefiel, G. T., Eds.; Batelle Press: Columbus, OH, and Richland, WA, 1994.

7. Ghiorso, A.; Harvey, B. G.; Ghoppin, G. R.; Thompson, S. G.; Seaborg, G. T. Phys. Rev. 1955, 98, 1518-1519.
8. Seaborg, G. T. Metallurgical Laboratory Memorandum MUC-GTS-858, July 17, 1944; Metallurgical Project Report CK-1968, July 17, 1944; pp 55-57. Also reproduced in the following: Modern Alchemy: The Selected Papers of Glenn T. Seaborg; Seaborg, G. T., Ed.; World Scientific Publishing: Singapore, River Edge, Nj, London, and Hong Kong, 1994; pp 145-148.
9. Barber, R. C.; Greenwood, N. N.; Hryniewicz, A. Z.; Jeannin, Y. P.; Lefort, M.; Sakai, M.; Ulehla, I.; Wapstra, A. H.; Wilinon, D. H. Prog. Part. Nucl. Phys. 1992, 29, 453-530.
10. Barber, R. C.; Greenwood, N. N.; Hryniewicz, A. Z.; Jeannin, Y. P.; Lefort, M.; Sakai, M.; Ulehla, I.; Wapstra, A. H.; Wilkinson, D. H. Pure Appl. Chem. 1991, 63, 879; 1993, 65, 1757-1814.
11. Ghiorso, A.; Nitschke, J. M.; Alonso, J. R.; Alonso, C. T.; Nurmia, M.; Seaborg, G. T.; Hulet, E. K.; Loughheed, R. W. Phys. Rev. Lett. 1974, 33, 1490-1493.
12. Oganessian, Yu. Ts.; Tretyakov, Yu. P.; Iljinov, A. S.; Demin, A. G.; Pleva, A. A.; Tret'jakova, S. P.; Plotko, V. M.; Ivanov, M. P.; Danilov, N. A.; Korotkin, Yu. S.; Flerov, G. N. JEPT Lett. 1974, 20, 265-266.
13. Harvey, B. G.; Herrmann, G.; Hoff, R. W.; Hofmann, D. C.; Hyde, E. K.; Katz, J. J.; Keller, O. L., Jr.; Lefort, M.; Seaborg, G. T. Science 1976, 193, 1271-1272.
14. Demin, A. G.; Tret'jakova, S. P.; Utryonkov, V. K.; Shirokovsky, I. V. Z. Phys. 1984, A315, 197-200.
15. Gregorich, K. E.; Lane, M. R.; Mohar, M. F.; Lee, D. M.; Kacher, C. D.; Sylwester, E. R.; Hoffman, D. C. Phys. Lett. 1994, 72, 1423-1426.
16. Lazarev, Yu. A.; Labonov, Yu. V.; Oganessian, Yu. Ts.; Utyonkov, V. K.; Abdullin, F. Sh.; Buklanov, G. V.; Gikal, B. N.; Iliev, S.; Mezentsev, A. N.; Polyakov, A. N.; Sedykh, I. M.; Shurokovsky, I. V.; Subbotin, V. G.; Sukhov, A. M.; Tsyganov, Yu. S.; Zhuchko, V. E.; Loughheed, R. W.; Moody, K. J.; Wild, J. F.; Hulet, E. K.; McQuaid, J. H. Phys. Rev. Lett. 1994, 73, 624-627.
17. Ghiorso, A.; Lee, D.; Somerville, L. P.; Loveland, W.; Nitschke, J. M.; Ghiorso, W.; Seaborg, G. T.; Wilmarth, P.; Leres, R.; Wydler, A.; Nurmia, M.; Gregorich, K.; Czerwinski, K.; Gaylord, R.; Hamilton, T.; Hannick, N. J.; Hoffman, D. C.; Jarzynski, C.; Kacher, C.; Kadkhodayan, B.; Kreek, S.; Lane, M.; Lyon, A.; McMahan, M. A.; Neu, M.; Sikkeland, T.; Swiatecki, W. J.; Türler, A.; Walton, J. T.; Yashita, S. Nucl Phys. A 1995, 583, 861-866. Presented at the Fifth International Conference on Nucleus-Nucleus Collisions, Taormina, Italy, May 20-June 4, 1994, by A. Ghiorso.
18. Hofmann, S.; Ninov, V.; Hessberger, F.; Armbruster, P.; Folger, H.; Münzenberg, G.; Schött, H. J.; Popeko, A. G.; Yeremin, A. V.; Andreyev, A. N.; Saro, S.; Janik, R.; Leino, M. Z. Phys. A 1995, 350 (4), 277-280.
19. Loughheed, R. W.; Moody, K. J., Dougan, R. J., Wild, J. F., Hulet, E. K., Dupzyk, R. J., Henderson, C. M., Gannet, C. M., Henderson, R. A., Hoffman, D. C., Lee, D. M., Sümerer, K., Hahn, R. L., FY'89 Annual Report; Lawrence Livermore National Laboratory, Nuclear Chemistry Division, Livermore, California, 1987, pp. 4.2-4.5.
20. Hofmann, S., Ninov, V., Hessberger, F. P., Armbruster, P., Folger, H., Münzenberg, G., Schütt, H. J., Popeko, A. G., Yeremin, A. V., Andreyev, A. N., Saro, S., Janik, R., Leino, M. Z. Z. Phys. A 1995 350 (4) 281-282.
21. Loughheed, R. W., Lazarev, Yu., et al, u štampi u Phys. Rev. Lett.

ЗАНИМЉИВОСТИ ИЗ ХЕМИЈЕ [В. ХЕМИЈСКИ ПРЕГЛЕД, 37, 4 (1996)]

80. - Октаански број је карактеристика аутомобилског горива, односно бензина. Бензин је смеша лако испарљивих угљоводоника. У зависности од начина прераде сирове нафте он садржи различите односе алифатичних (линеарних и цикличних алкана) и ароматичних угљоводоника.

Бензин са високим октаанским бројем сагорева стабилно и равномерно. Ако је сагоревање сувише брзо, каже се да горива смеша дејонира. При томе клијови мотора прате јаке ударе уместо равномерног појиска. Установљено је да рачвастии алкани имају више октаанске бројеве него линеарни алкани. Изооктаану (2,2,4-триметилпентан) се приписује октаански број 100, а n-хептану октаански број 0.

Бензин чија дејонациона својства одговарају смеси 93% изооктана и 7% n-хептана има октаански број 93. Бензин добијен директном десублијацијом нафте углавном садржи линеарне угљоводонике и има низак октаански број. Зато се он подвргава

крековању на 400-500°C, при чему линеарни угљоводоници прелазе у рачвасте. Такође, у овом процесу неке тежкоиспарљиве фракције нафте (керозин, лож-уље) прелазе у једињења са нижим молекулским масама, које су погодније као аутомобилско гориво.

81. Пасивирање метала је појава да се хемијским или електрохемијским путем на површини метала ствара заштитна оксидна (ређахлоридна, сулфатна или фосфатна) превака. Као хемијска средства за пасивирање користе се оксиданси: хромати, азотна или сумпорна киселина. При електрохемијском пасивирању метални предмети се урања у одговарајући раствор и подвргава позитивном потенцијалу. Најпознатији метал, који се стабилно пасивира је алуминијум. Његова површина се стајањем на ваздуху превлачи заштитним слојем оксида.

НОБЕЛОВА НАГРАДА ЗА ХЕМИЈУ ЗА 1969. ГОДИНУ ДОДЕЉЕНА ЈЕ НОРВЕЖАНИНУ ОДУ ХАСЕЛУ И ЕНГЛЕЗУ СЕР ДЕРЕКУ БАРТОНУ

Нобелова награда за хемију 1969. године додељена је двојици научника: *Оду Хаселу* (Odd Hassel, 1897-1981), норвешком физикохемичару који је применио технике дифракције на органске молекуле и *Сер Дереку Х. Р. Бартоњу* (Ser Derek Harold Richard Barton, 1918-), синтетичком органском хемичару који је разумео значај геометрије у хемијском понашању органских једињења. Награда је дата овим научницима за *развој и примену идеје конформације у хемији*, тј. за објашњење како погодни облици молекула одређују њихове физичке и хемијске особине.

Захваљујући теоријама које су Кекуле (Kekule, 1829-1896) и други научници поставили у другој половини 19. века, свакој органској супстанци могла се приписати нека конституција. Она је указивала на то од којих је атома супстанца састављена. Убрзо је установљено да више супстанци може да има исту конституцију, па су француски хемичар Ле Бел (1847-1930), и нарочито Вант-Хоф (Van't Hoff, Нобелова награда за хемију 1901), такође у 19. веку, увели *појам конфигурације*. Конфигурација означава просторни распоред атома или атомских група у молекулу; тај распоред у једном истом молекулу може да буде различит, што доводи до појаве *стереоизомера*. Показало се, међутим, да молекула ни тиме није у потпуности дефинисан, јер атоми или атомске групе немају чврсте положаје већ или осцилују дуж валентних веза истежући их или их скраћујући, или се обрћу око њих изазивајући угаона напрезања. Да би ово изразио, енглески хемичар В. Н. Харт (W. N. Haworth, Нобелова награда за хемију 1937) увео је 1929. *појам конформације*, која представља "оне просторне распореде атома једног молекула одређене конституције и конфигурације, који се међусобно не суперпонирају". Из овога произилази да је број конформација једног органског молекула теоријски бесконачно велик; практично, међутим, из енергетских разлога, само је мали број конформација довољно стабилан и те конформације представљају стварна стања у којима се молекула под нормалним условима налази.

Између најстабилнијих конформација молекула једне супстанце и њених хемијских и физичких особина постоји уска веза. Изучавање фактора који одређују које су конформације највероватније, као и веза између њих и особина супстанци, назива се *конформациона анализа*.

Конформациона анализа се показала изузетно корисном у расветљавању конфигурације молекула, планирању органских синтеза и анализи реакционих

механизма. Од посебног је значаја у разумевању ензимских процеса.

За рад на развоју и примени принципа конформационе анализе 1940-их и 1950-их година, Хасел и Бартон су 1969. заједнички добили Нобелову награду за хемију.

Од Хасел је рођен 17. маја 1897. у Ослу, у Норвешкој. Његов отац, који је по занимању био гинеколог, умро је када је Хасел имао осам година. Бригу о њему, његовој сестри и три брата преузела је мајка. Хасел је студирао на Универзитету у Ослу, где су му главни предмети били математика и физика са хемијом. Иако није био истакнут ученик пре уписа на Универзитет, дипломирао је у 23. години са радом о реакционој кинетици редукције нитро-једињења са станохлоридом. После дипломирања (1920) провео је пет година у Француској, Италији и Немачкој. Прво је студирао француски језик, затим теоријску физику, која га је јако привлачила, да би на крају (1922) прешао на хемију. Пола године је провео у Минхену код професора К. Фајанса радећи на сензибилизовању среброхалогенида органским бојама, што је касније довело до *адсорпционих индикатора*. Као хемичару овај рад му је донео велико признање. Напустивши Минхен због несугласица са Фајансом Хасел је отишао у Кајзер Вилхелмов институт у Берлину где је почео да ради на кристалографији помоћу Х-зрака. У то доба овај Институт је био један од два водећа центра за рад са овом новом техником. Ово је био почетак Хаселове доживотне преокупације са питањима структуре молекула. У Берлину је учествовао у одређивању више кристалних структура неорганских супстанци, међу њима бизмута и графита.

Хасел је докторирао на Универзитету у Берлину 1924. и према препоруци Фрица Хабера (Нобелова награда за хемију 1918) добио Рокфелерову стипендију за 1924-1925. Вратио се у Норвешку (1925) на Универзитет у Ослу где је остао све до званичног пензионисања (1964). Године 1934. је добио катедру физичке хемије, прве у Норвешкој, и постао руководилац новоствореног Одељења за физичку хемију. Године 1964. је отишао у пензију али је наставио да ради са својим студентима. Умро је 11. маја 1981. године.

Суочен са оскудним могућностима за истраживачки рад у Ослу Хасел је и поред тога организовао истраживачки програм кристалографије помоћу Х-зрака и сам конструисао један део неопходне опреме. Са својим студентима је проучавао велики

број различитих Вернерових комплекса (координационих једињења). Његова књига о кристалној хемији (*Kristallchemie*) постигла је широку популарност и била преведена са оригиналног немачког на енглески (1935) и руски језик (1936).

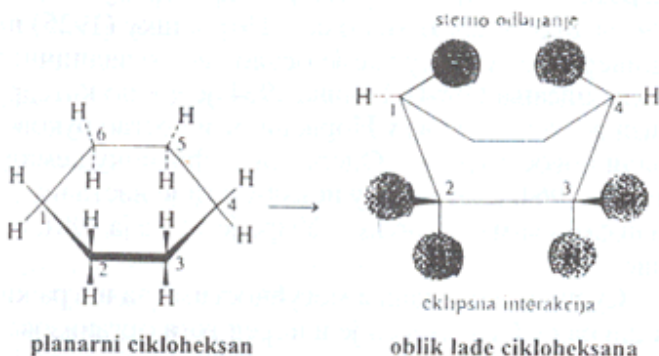
Од 1930. године Хасел је напустио кристалографију и прешао на примену мерења електричног диполног момента као начина да се добију информације о молекулској структури. Кристалографија са X-зрацима може се само применити на чврсте супстанце и структура неког молекула може се пореметити деловањем интермолекулских сила које проистичу из начина на који су молекули заједно распоређени у кристалу. Чак штавише, на овај начин не може се директно одредити локација атома водоника који представљају једну од главних компонента органских молекула. Међутим, разматрање диполних момената у најбољем случају може да послужи да се ограничи број могућих структура за један молекул. Године 1938. он је почео да проучава електронску дифракцију молекула угасној фази. При томе је користио апаратуру са ротирајућим сектором коју је сам конструисао и изградио уз помоћ Ц. Ф. Финбака који је први и предложио ову технику (1937).

Са овом техником успео је у току следећих пет година да дешифрира структуру циклохексана и његових деривата - за шта је 30 година касније награђен Нобеловом наградом.

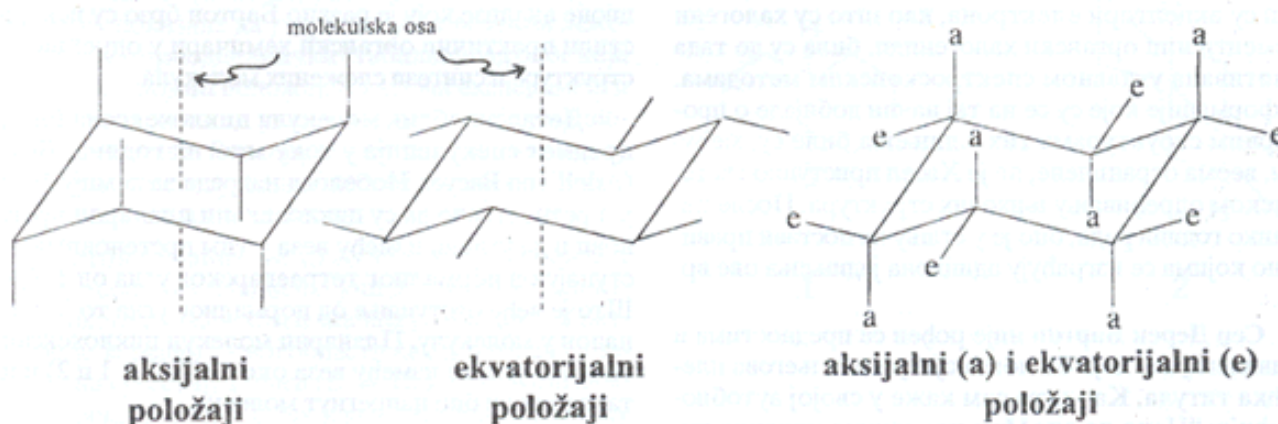
Било је познато да када атом угљеника формира четири просте везе углови између тих веза износе отприлике $109,5^\circ$, што одговара углу такозване тетраедарске везе. Такође је било познато да су у молекулу циклохексана, C_6H_{12} , атоми угљеника везани у облику шесточланог прстена при чему су за сваки C-атом била везана два атома водоника, тако да је сваки C-атом формирао четири просте везе. Ове две чињенице нису биле сагласне са претпоставком да се прстен налази у једној равни при чему су свих шест C-атома у тој равни. Међутим, савијањем овог прстена могуће је добити две структуре које нису планарне и у којима се могу задржати углови тетраедарске везе од $109,5^\circ$. У једном од ових облика или конформера, један C-атом је издигнут изнад равни а други C-атом, који је насупрот њему, спуштен је испод равни. То је такозван *си-оличасити* конформер (Сл. 1 и 3). У другом конформеру, два C-атома који су насупрот један другом у прстену, оба су издигнута изнад равни прстена формирајући конформацију *лађе* (Сл. 2). Међутим, у то време је била позната само



Слика 1. Претварање (А) хипотетичког планарног циклохексана у столицасту конформацију; (В) дужине веза и углови; (С) молекулски модел. Столичаста конформација је скоро без напона



Слика 2. Претварање хипотетичког планарног циклохексана у облик лађе. Код овог последњег су водоници на угљениковим атомима 2, 3, 5 и 6 еклипсни, што условљава појаву торзионог напона. Долази до трансануларне интеракције "унутрашњих" водоникових атома са угљеника 1 и 4



Слика 3. Аксијални и екваторијални положаји конформације столице циклохексана

једна врста циклохексана и пре Хаселовог рада нико није могао рећи који је то од ова два конформера, или да ли је то смеша два конформера која се не може раздвојити.

Циклохексан је био предмет Хаселовог истраживања још 1930. Те године је Хасел помоћу кристалографије са X-зрацима показао да су циклохексани молекули у столицастом облику у кристалном чврстом стању. Али тек помоћу електронске дифракције паре њему је успело да 1942. одреди да столицасти облик преовлађује у гасној фази. Овоме је следила комплетнија дискусија о структури циклохексана у раду за који се сада сматра да је био зачетник у тој области. У том раду је Хасел сумирао резултат свог експерименталног рада и показао да у столицастом облику постоје две различите врсте C-H веза: оне које су мање-више нормалне на приближну раван прстена и оне које су мање-више паралелне овој приближној равни прстена. Иако Хасел није био први који је указао да геометрија упакованог прстена води до ове ситуације, он је први дао експерименталну потврду ове чињенице. Касније су стереохемичари ове две врсте веза назвали *аксијалним* и *екваторијалним*.

Са информацијом коју је Хасел дао о циклохексану било је могуће да се опише погодни распоред или конформација било којег молекула који садржи циклохексанске прстенове. Енглески органски хемичар Дерек Бартон је сазнао о Хаселовом раду на циклохексану из једног прегледног рада објављеног 1946. на енглеском језику. На основу тога Бартон је 1950. показао како се ова информација о структури може употребити да се повеже више чињеница које се односе на реактивност молекула који садрже прстенове и продуката које они дају у различитим типовима реакција. То је био почетак онога што се сада назива конформациона анализа.

Нажалост немачка окупација Норвешке (1940) ометала је Хаселов рад и ограничила приступ њего-

вих резултата широј научној јавности. У знак пркоса према окупаторима он је престао да публикује у немачким часописима, али су једина алтернатива били релативно непознати норвешки часописи који су имали малу циркулацију и то не изван окупиране Европе. Осим тога, норвешки језик није разумела већина хемичара. *Chemical Abstracts* је објавио апстракт рада из 1942. тек средином 1944, и тада као апстракт који је узет из немачког часописа за апстракте *Chemisches Zentralblatt* (за 1942). Апстракт публикације из 1943. (*The Cyclohexane Problem*) није објављен све до средине 1945. Кратко време после објављивања тог рада из 1943. немачке власти су затвориле Универзитет у Ослу и ухапсиле Хасела. Ослобођен при крају 1944. није могао да настави са радом све до краја рата.

Иако су услови у послератној Европи били тешки, Хасел се вратио раду на проблему циклохексана, објављујући резултате нових проучавања структура деривата циклохексана. Како је био норвешки уредник часописа *Acta Chemica Scandinavica* (1947-1956) највећи део свог послератног рада (више од 65 публикација) објавио је у овом часопису (на енглеском језику). Треба поменути да је пре рата највећи део свог рада публиковао на немачком језику у немачким часописима, али су после 1940. скоро сви његови радови били на норвешком или енглеском језику.

Сада је познато да је још године 1890, Заксе (H. Sachse) указао на то да циклохексан може да постоји у две стабилне конформације које се, с обзиром на облик, обично означавају као конформација *столнице* и конформација *лађе*. Могло се очекивати да је прва конформација стабилнија, али је директну експерименталну потврду за то дао тек Хасел помоћу електронске дифракције 1948. Те године је до истог закључка дошао и К. С. Пицер (Pitzer) на основу статистичко-механичких разматрања.

Почетком педесетих година, Хасел је отворио једно ново подручје структурних истраживања. Једи-

њења са преносом наелектрисања, тј. једињења која настају спајањем органских молекула који су донори електрона, као што су етри и амини, са молекулима који су акцептори електрона, као што су халогени елементи или органски халогениди, била су до тада испитивана углавном спектроскопским методама. Информације које су се на тај начин добијале о просторним структурама тих једињења биле су, међутим, веома ограничене, па је Хасел приступио систематском одређивању њихових структура. После неколико година рада, био је у стању да постави правила по којима се изграђују адациона једињења ове врсте.

Сер Дерек Бартон није рођен са предностима и привилегијама које би могла сугерисати његова племићка титула. Као што сам каже у својој аутобиографији: “Неко ко зна моје породично порекло никад не би предвидео да ћу једног дана ићи у Стокхолм да примим Нобелову награду. Мој деда и мој отац су били тесари. Мој отац је засновао посао са дрветом који је био успешан тако да је мени омогућио да похађам добру приватну школу. Ја сам рођен 1918. (8. септембра) и после изненадне смрти мог оца 1935. године морао сам да напустим школу без икаквих квалификација. После две године мануелног рада у породичном послу са дрветом у Грејвсенду (Gravesend) малом градићу на Темзи, осетио сам да у животу мора да постоји нешто интересантније и одлучио да идем на Универзитет.

Годину дана сам провео у једном техничком колеџу ради припремања за неопходне испите, укључујући и пријемни испит за Импиериел колеџ у Лондону, за две године завршио студије хемије (1940) и наставио да студирам органску хемију за докторат који сам завршио 1942.”

Бартон је затим провео две године у лабораторији за рад у ратне сврхе као аналитички хемичар и годину дана у приватној индустрији, где је радио на синтези органофосфорних једињења пре него што је, прихватио најнижи положај на Импиериел колеџу - да студенте машинства учи практично неогранској хемији. После годину дана је унапређен да предаје хемијску кинетику правим хемичарима што је срећно радио следеће три године.

Понекад се Нобелова награда даје за животне доприносе у посебној области хемије, а понекад се даје за један продор. Ово последње је случај са Бартоновом наградом, која је добијена за рад од четири странице објављене у швајцарском часопису *Experientia* (1950) под насловом *Конформација стероидног језгра* (*The Conformation of the Steroid Nucleus*). Тако је овај часопис имао ограничену циркулацију, значај овог рада је одмах широко схваћен и природа истраживачког рада у органској хемији се драматично променила. Бартонова анализа облика стероида је била заснована на структури шесточланог прстена С-атома (циклохексана), који је представљао основну јединицу не само за стероиде већ и за многе друге

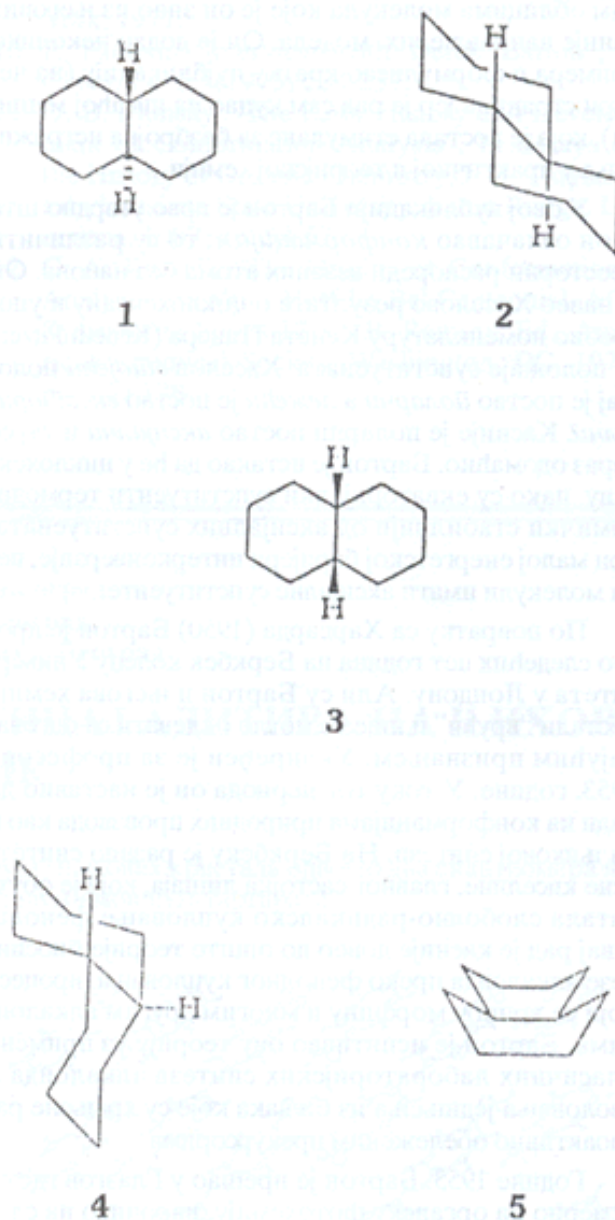
природне производе, као што су терпени, алкалоиди и угљени хидрати, као и синтетизована једињења која се производе у лабораторији. Идеју конформационе анализе коју је развио Бартон брзо су искористили практични органски хемичари у одређивању структуре и синтези сложених молекула.

Детаљан облик молекула циклохексана био је предмет спекулација у току многих година. *Бајер* (Adolf von Baeyer, Нобелова награда за хемију 1905) је претпоставио да су циклоалкани планарни прстенови и да углови између веза у тим прстеновима одступају од нормалног тетраедарског угла од $109,5^\circ$. Што је веће одступање од нормалног угла то је већи напон у молекулу. Планарни молекул циклохексана би имао углове између веза око 120° (Сл. 1 и 2) и на тај начин би био напрегнут молекул.

Још 1890. године *Херман Заксе* (Hermann Sachse), релативно непознат асистент у Шарлотенбург институту у Берлину, стар само 28 година, објавио је алтернативне структуре за циклохексан које су користиле тетраедарске С-атоме и биле “без напона”. Међутим, модели које је предложио Заксе били су игнорисани и одбијени или су хемичари веровали да се молекули циклохексана “без напона” брзо претварају један у други и да би тај молекул могао бити приближно планарне структуре. Сигурно, на бази средњег планарног прстена могли би се саобразити геометријски (*cis-trans*) изомери. *Ернст Мор* (Mohr), професор хемије на Универзитету у Хајделбергу обновио је 1918. циклохексанов прстен без напона и нацртао слике сличне структурама које користе модерни хемичари. Планарној структури циклохексана Мор је претпоставио две непланарне структуре. У једној од ових структура, означеној као *сволица* (Сл. 1) С-атоми су наизменично распоређени изнад и испод средње равни молекула (тј. атоми 1, 3 и 5 су изнад равни а атоми 2, 4 и 6 су испод равни). У другој структури, која се зове *лађа* (Сл. 2) два супротна С-атома (атоми 1 и 4) су изнад равни која пролази кроз остала четири атома. Мор је схватио да сам циклохексан може бити флексибилан и да се облици столице и лађе могу претварати један у други ротацијом око С-С веза у прстену. Иако је неколико познатих експеримената могло бити рационализовано полазећи од Моровог модела није постојао директни физички доказ који би то потврдио све до Хаселових проучавања деривата циклохексана помоћу електронске дифракције, која су објављена 1943. Главни резултат Хаселовог рада је била потврда Морове столице као стабилнијег облика или конформације циклохексана. Даље, Н-атоми или други атоми везани за С-атоме прстена морају заузимати специфичне положаје у односу на прстен (Сл. 3). Један положај је био изнад прстена (везан за С-атоме изнад средње равни молекула) или испод прстена, са везом између угљеника и супституента која је нормална на средњу равну молекула. Хасел је овај положај назвао *својећим* (усправним). Други положај је био мање више

приближан равни молекула и управљен на страну супротну од *cis*-одеће супституента. Према Хаселу то је био *лежећи* (положен) положај. Хаселова проучавања су показала да је супституент везан за *лежећи положај* термодинамички стабилнији од оног који је везан за *cis*-одеће положај. Хаселови експерименти су били неопходни да унапреде идеје конформационе анализе, али је Бартону остало да покаже како су структуре супституисаних циклохексана од фундаменталног значаја за хемичаре.

Бартон се заинтересовао за хемију стероида и сличних сродних једињења још док је био студент, због њихове сложености и значаја у медицини. Кратко време је радио у овој области као докторанд а затим је, на сугестију Џонса (E. R. H. Jones) испитивао молекулске ротације стероида и тритерпена. У току ратних година (1942-1945) Бартон је наставио да у слободно време чита хемијску литературу о стероидима и тритерпенима чекајући прилику да стварно изврши истраживање ових једињења. После рата се вратио на Импиериел колеџ, али у то доба није било слободног места на органској хемији. Провео је четири године учећи студенте неорганској и физичкој хемији и за то време вршио истраживања у различитим областима физичке и органске хемије. Из Хаселовог рада је схватио од каквог је значаја облик циклохексана за његова проучавања стероида. Како он сам каже: “Постао сам свестан Хаселовог рада преко његовог чланка о повољним конформацијама *cis*- и *trans*-декалина (Сл. 4) који је 1946. објављен у енглеском часопису Природа (Nature). Хасел је показао да *trans*-декалин (1) има конформацију две столице (2) и да *cis*-декалин (3) такође има повољну двостолучасту конформацију (4). Ова двостолучаста конформација за *cis*-декалин је представљала изненађење јер су сви тадашњи уџбеници органске хемије показивали да *cis*-декалин има повољну конформацију са две лађе (5). Наравно да у литератури нису постојали значајни докази за 5, али се једноставно сматрало да конформација 5 лако може да лежи на некој равни површини. Када сам прочитао ову Хаселову публикацију одмах сам започео са радом да видим да ли се за посматране конформације рачуном може доказати да су најстабилније”. Ова Бартонова израчунавања поља сила су у ствари била прва те врсте у конформационој анализи. Израчунавања базирана на једначинама Хјуза (Hughes) и Инголда и Вестхајмера (Westheimer) и Мајера (Mayer) су показала да су израчунате и Хаселове повољне конформације биле у доброј сагласности. На бази тога Бартон је конципирао скуп молекулских модела који су тачно представљали стварну геометрију стероида и сам их направио 1948. године. Ови модели су му омогућили да испита компликовану стереохемију ових сложених молекула на такав начин да је то било далеко испред разумевања других хемичара тог времена. Из те области је објавио два рада (1948) који у том тренутку нису привукли већу пажњу.



Слика 4. Конформација *trans*-декалина (1) и *cis*-декалина (2)

Године 1949. Бартон је позван на Универзитет Харвард у Кембриџу код Бостона (САД) као гостујући професор да замени Р. Б. Вудворда (R. B. Woodward, Нобелова награда за хемију 1965) који је узео слободну годину. На Харварду је тада био Луис Фицер (Louis Fieser), професор органске хемије који је много допринео развоју хемије стероида. Његов уџбеник *Природни производи сродни фенантриену* је био стандардни референтни рад. Бартон је тако дошао у водећи центар за истраживање стероида у тринутку најјачег интересовања на том подручју. За време једног семинарског предавања које је држао Фицер, у којем је дискутовао нерешене проблеме на

пољу хидролизе неких естера стероида, Бартон је схватио да се ови резултати могу објаснити прецизним облицима молекула које је он знао из његових раније направљених модела. Он је додао неколико примера и формулисао кратку публфикацију (на четири странице јер је рад сам куцао на писаћој машини), која је постала стимуланс за безбројна истраживања у практичној и теоријској хемији.

У овој публикацији Бартон је прво утврдио шта је он означавао *конформацијом*: то су различити просторни распореди везаних атома без напона. Он је навео Хаселове резултате о циклохексану и употребио номенклатуру Кенета Пицера (Keneth Pitzer) за положаје супституената: Хаселов *сџојећи* положај је постао *поларни* а *лежећи* је постао *екваторијални*. Касније је поларни постао *аксијални* и тај се израз одомаћио. Бартон је истакао да ће у циклохексану, иако су екваторијални супституенти термодинамички стабилнији од аксијалних супституената, при малој енергетској баријери интерконверзије, неки молекули имаги аксијалне супституенте.

По повратку са Харварда (1950) Бартон је провео следећих пет година на Беркбек колеџу Универзитета у Лондону. Али су Бартон и његова хемија постали "врући" и није се могло оклевати са одговарајућим признањем. Унапређен је за професора 1953. године. У току тог периода он је наставио да ради на конформацијама природних производа као и на њиховој синтези. На Беркбеку је развио синтезу усне киселине, главног састојка лишаја, која је обухватала слободно-радикалско купловање фенола. Овај рад је касније довео до опште теорије биосинтезе алкалоида преко фенолног купловања, процеса који се врши у морфину и многим другим алкалоидима. Бартон је испитивао ову теорију уз примену класичних лабораторијских синтеза алкалоида и изоловања једињења из биљака које су храњене радиоактивно обележеним прекурсорима.

Године 1955. Бартон је прешао у Глазгов где се усмерио на органску фотохемију, нарочито на сложена премештања којима подлеже сантонин када се озрачи. Овај рад је претходио бројним публикацијама о органској фотохемији које су се појавиле раних шездесетих година и које други често цитирају као зачетне радове у тој области. За време ферија у Глазгову Бартон се вратио у САД и радио у Институту за истраживања у медицини и хемији у Кембриџу у Масачусетсу. Ту је развио фотохемијски поступак који је постао познат као Бартонова реакција. Ова реакција је спојила два Бартонова поља рада: фотохемију и стереохемију. Алкохол је претворен у одговарајући нитритни естар а затим је овај нитрит фотолизован. Фотолиза претвара нитрит назад у алкохол и нитрозује метил-групу која је у прецизном положају потребном да прими NO групу. Нитрозо-метил-група се тауомеризује до оксима који се хидролизује до финалног продукта - алдехида. Ово је једна од неколико познатих метода за извођење суп-

ституције на ангуларној метил-групи у стероиду. Бартон је користио ову методу да постигне двостепену синтезу стероида алдостерона. Тада је постало могуће да се синтетизује 40-50 g алдостерона док је пре тога целокупна светска залиха овог хормона износила само 10 mg.

Бартон се вратио у Импиериел колеџ као професор 1957. године и наставио рад на синтези природних производа и развоју нових синтетичких реакција. До добијања Нобелове награде 1969. публиковао је 300 радова. Приближавајући се британској старосној граници за пензионисање Бартон је 1978. постао директор Института за хемију природних супстанци у Жифу-сир-Ивету (Gif-sur-Ivette) близу Париза. Да један Енглез управља једном од најпрестижнијих француских лабораторија био је комплимент вредан хвале. Његова деценија у Француској је обележена са више од 200 публикација у којима је био аутор или коаутор, али поново је мандагорно пензионисање угрозило његову каријеру. Са 68 година Бартон је променио сцену (1986), путујући преко Атлантика у Колеџ Стејшн (College Station) у Тексасу где је прихватио место професора хемије на Тексашком А&М универзитету. Неко ко је провео скоро 70 година у Лондону и Паризу не сели се у мало место 100km удаљено од Хјустона ради културних могућности. Колико ће људи прелазити од земље до земље, од континента до континета да би избегли пензионисање?

Abstract

NOBEL PRIZE IN CHEMISTRY 1969: ODD HASSEL AND SIR DEREK H.R. BARTON

Zdenko Dizdar,

Institute for nuclear sciences "Vinča", Beograd, Yugoslavia

Stanimir Konstantinović,

Faculty of Science, Kragujevac, Yugoslavia

The 1969 Nobel Prize in chemistry was awarded to two scientists: Odd Hassel, a physical chemist who applied diffraction techniques to organic molecules, and Sir Derek H. R. Barton, a synthetic organic chemist who understood the importance of geometry in the chemical behavior of organic compounds. The prize was given to these men "for developing and applying the principles of conformation in chemistry", that is, how the preferred shapes of molecules determine their physical and chemical properties.

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Bastiansen, "Odd Hassel 1897-1981", Chem. Britain 18 (1982) 442.
2. E. L. Eliel, "Nobel Prize in Chemistry", Science 166 (1969) 718-720.
3. R. Johnson, "Barton, Hassel Win Chemistry Nobels", Chem. Eng. News 47 (1969) 11.

4. O. Hassel, "Structural Aspects of Interatomic Charge-Transfer Bonding" (Nobel Lecture), Science 170 (1970) 497-502.
5. O. B. Ramsay, Stereochemistry, Nobel Prize Topics in Chemistry, Heyden, London, 1982.
6. O. Hassel, Kristallchemie, T. Steinkopf, Dresden and Leipzig, Germany, 1934.
7. D. H. R. Barton, Some Recollections of Gap Jumping, Profiles, Pathways, and Dreams Series, J. I. Seeman, Ed., American Chemical Society, Washington, DC, 1991.
8. D. H. R. Barton, "The Conformation of the Steroid Nucleus", Topics in Stereochem. 6 (1972) 1-10.
9. W. A. Campbell, N. N. Greenwood, Contemporary British Chemists, Barnes & Nobles, New York, 1971.
10. P. Farago, "Interview with Derek Barton", J. Chem. Ed. 50 (1973) 234-237.
11. O. B. Ramsay, "The Early History and Development of Conformation Analysis", In Essays on the History of Organic Chemistry, J. G. Trayham, Ed., Louisiana State University, Baton Rouge, Louisiana, 1987, pp. 54-57.
12. C. A. Russell, "The Origins of Conformational Analysis", In Van't Hoff-Le Bel Centennial, ACS Symposium Series 12, O. B. Ramsay, Ed., American Chemical Society, Washington, DC, 1975, pp. 159-178.

БРАНКО КОЛАРИЋ, ICN Југославија - Институт, Београд
ИВАНА КОЛАРИЋ, ICN Југославија - Институт, Београд
АЛЕКСАНДРА ПЕЈЧИЋ, ICN Југославија - Институт, Београд

МОЛЕКУЛСКИ КРИСТАЛИ И УТИЦАЈ АДИТИВА НА ЊИХОВ ОБЛИК

Један од основних циљева хемије чврстог стања је добијање жељеног облика кристала. Хемија чврстог стања представља грану хемије која се данас изузетно брзо развија. Сваким даном се синтетишу све комплексније молекулске и супрамолекулске структуре, а за технологију су посебно интересантне њихове кристалне модификације.

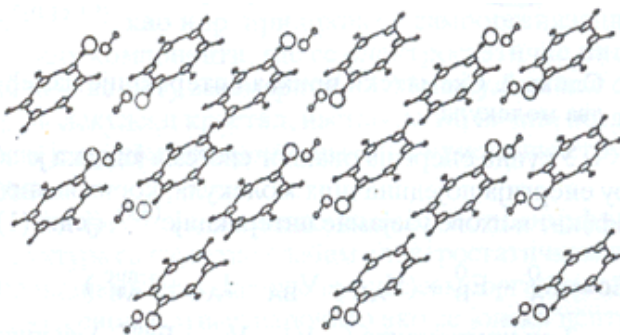
У овом раду су описане особине молекулских кристала, основне интеракције које доводе до њиховог формирања, затим синтеза молекулских кристала и утицај адитива на њихов облик. Такође је описан и метод помоћу кога се на основу специфичне интеракције између адитива и кристала може одредити аисулута конфигурација, како кристала, тако и адитива.

1. УВОД

Већина чврстих супстанци у природи има кристалну структуру и кристално стање се углавном сматра "правим" чврстим стањем.

Различити облици кристала су својом лепотом привлачили пажњу природњака још од античких времена. *Кејлер*^(1,2) је још 1611. године претпоставио да се кристали састоје од малих недељивих јединица. Такав концепт структуре кристала је одиграо значајну улогу у развоју молекулске теорије. *Луј Пастер* (Louis Pasteur)⁽³⁾ је 1848. године први објаснио везу између облика кристала (морфологије) и његове унутрашње симетрије. У свом чувеном експерименту, он је на основу асиметричности облика (хаби-

туса) њихових кристала одвојио два енантиомера натријум-амонијум-тартарага.



Слика 1. Схематски приказ кристалног паковања бензенамида

2. ОСОБИНЕ МОЛЕКУЛСКИХ КРИСТАЛА

Молекулске кристале формирају инертни гасови (Ne, Ar, Kr) и молекули са засићеним везама (H₂, CH₄), али често и већина органских и биолошких супстанци^(4,5).

Све особине молекулских кристала су последица њихове структуре^(6,7). Испитивање физичких особина чврстих тела се заснива на одређивању величина сила интеракције између атома или молекула који граде кристал.

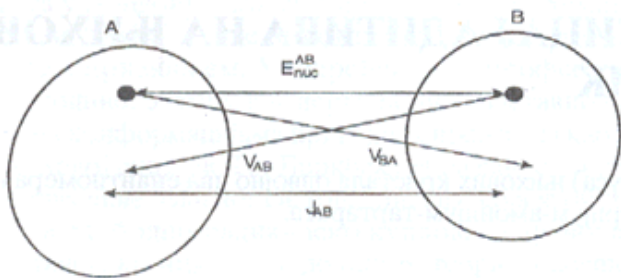
Молекулски кристали имају ниске тачке кључања и топљења⁽⁶⁾. При процесу сублимације моле-

кулских кристала сублимирају цели молекули. Топлота сублимације типичних молекулских кристала је неколико (kJ/mol) и та вредност је 10 до 20 пута мања од вредности енергије дисоцијације слободних молекула и јонске кристалне решетке.

Већина молекулских кристала су дијамагнетне супстанце (изузев кристала O₂ и NO) које се састоје од молекула са затвореном луском и немају резултујући спин.

3. ИНТЕРАКЦИЈЕ У МОЛЕКУЛСКИМ КРИСТАЛИМА

У кристалу су атоми или атомске групе распоређене тако да образују тродимензионалну решетку. Кристали код којих се у чворовима кристалне решетке као основне структурне јединице налазе молекули и код којих су интеракције међу молекулским групама знатно слабије од интеракција међу атомима унутар молекула, називају се молекулски кристали. Привлачне интеракције међу тим молекулима су релативно слабе и нису усмерене.



Слика 2. Схематски приказ интеракције између два молекула

Укупна енергија оваквог система једнака је збир енергија појединачних молекула, коригованих за ефекат њихове узајамне интеракције^(8,9), (једн. (1)):

$$E_0 = E_A^0 + E_B^0 + (V_{AB} + V_{BA} + J_{AB} + E_{AB}^{nluc}) \quad (1)$$

Три компоненте (V_{AB} , V_{BA} , E_{AB}^{nluc}) су кулонска привлачења и одбијања која делују на релативно великим растојањима и обезбеђују слабо привлачење између молекула. Четврта компонента, J_{AB} , представља енергију одбијања два облака наелектрисања eP_A и eP_B дату једначином (2):

$$J_{AB} = \frac{e^2}{\epsilon_0} \int \frac{P_A(1)P_B(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \quad (2)$$

J_{AB} је сразмерно преклапању електронских облака и на малим удаљеностима расте експоненцијално. Молекулски кристали због тога имају структуру у којој су молекули паковани тако да њихова удаљеност приближно одговара ван дер Валсофским полупречницима. Молекули који имају приближно сферан облик заузимају густо паковану кубичну

структуру, док се они чији облик знатно одступа од сферног пакују тако да заузимају најмањи могући простор.

Код молекулских кристала преовлађују следећа три типа интеракција:

- лондоновске дисперзионе интеракције,
- водоничне везе и
- интеракције између сталних електричних дипола.

а) Лондоновске дисперзионе силе су последица појаве тренутних дипола који настају услед флукутирања електронске густине. Тренутни диполи могу индуковати померање електронске густине у околним молекулима, преводећи их у слабе краткотрајне диполе. Овакве интеракције су увек привлачне и могу се представити једначином (3):

$$E_{London} = -\frac{3}{2} \cdot \frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \cdot \frac{\alpha_A \alpha_B}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{R^6} \quad (3)$$

где су

I_A и I_B - први јонизациони потенцијали молекула А и В, а

$(\alpha_A/4\pi\epsilon_0)[m^3]$ и $(\alpha_B/4\pi\epsilon_0)[m^3]$ - запреминске поларизабилности. Дисперзиона енергија је обрнуто пропорционална са R^6 , што значи да је лондоновска енергија већа на мањим растојањима, мада она проузрокује привлачне интеракције и на већим растојањима. Због тога се она често сврстава у интеракције дугог домета.

б) Водонична веза је од изузетног значаја код везивања поларних органских молекула и биомолекула. Водонична веза се преко атома водоника успоставља између два молекула и има карактеристичну геометрију. Постоји више модела који описују водоничну везу, али су данас најзначајнији електростатички, молекулско орбитални и модел валентне везе. Више о тим моделима и о квантитативном третирању водоничне везе може се наћи у литератури^(8,9).

ц) Стални електрични диполи настају услед асиметричности електричног поља молекула. Израз за интеракцију између два стална дипола зависи од фактора V . За мања растојања, израз је дат једначином (4):

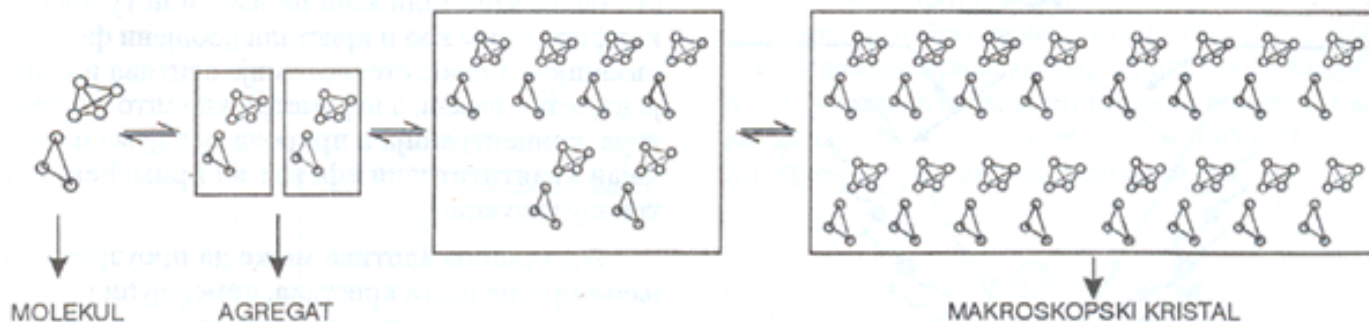
$$E_D = -\frac{V\mu^2}{d^3} \quad (4)$$

а за већа, једначином (5):

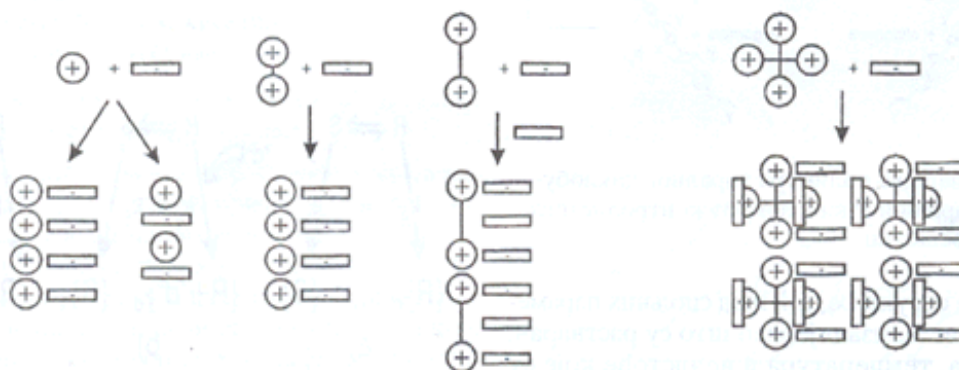
$$E_D = -\frac{V\mu^4}{d^6 kT} \quad (5)$$

где је μ - диполни момент интерагујућих група или молекула.

Средња вредност привлачне интеракције молекула у течностима или гасовима је $V = 2/3$, за уређивање у ланац је $V = 2$, док је за одбојну интеракцију $V = -2$. Макроскопски диполни момент је векторски



Слика 3. Схема развоја агрегата у макроскопски кристал



Слика 4. Схема различитих мотива насталих у процесу самоорганизовања катјона и анјона

збир свих диполних момената у молекулу. Интеракција између сталних електричних дипола веома брзо опада са повећањем растојања и температуре, док знатно расте са порастом диполног момента^(8,9,10).

4. СИНТЕЗА МОЛЕКУЛСКИХ КРИСТАЛА

Синтеза молекулских кристала са жељеним особинама захтева познавање фактора који контролишу формирање различитих молекулских и супрамолекулских структура. Фактори који контролишу кристално паковање су бројне слабе интермолекулске интеракције, као што су ван дер Валсофске интеракције, водоничне везе, дипол - дипол интеракције и интеракције са преносом наелектрисања. "Кристални инжењеринг" се базира на проучавању ових интеракција са циљем да се добију кристали са жељеним мотивом. Контрола кристалног паковања омогућава да се контролишу такве особине као што су суперпроводљивост, феромагнетизам, нелинеарне оптичке особине итд.

Процес кристализације може да се посматра и као процес самоорганизације молекула са циљем да се добије термодинамички најстабилнија структура^(1,10). Кристализација почиње са појавом кристалizacionих центара или клица, које настављају да расту градећи различите агрегате (сл. 3).

Кристал расте када величина тих агрегата пређе критичну величину за нуклеацију, што резултује макроскопским кристалним обликом. Кристално паковање се базира на молекулском препознавању вр-

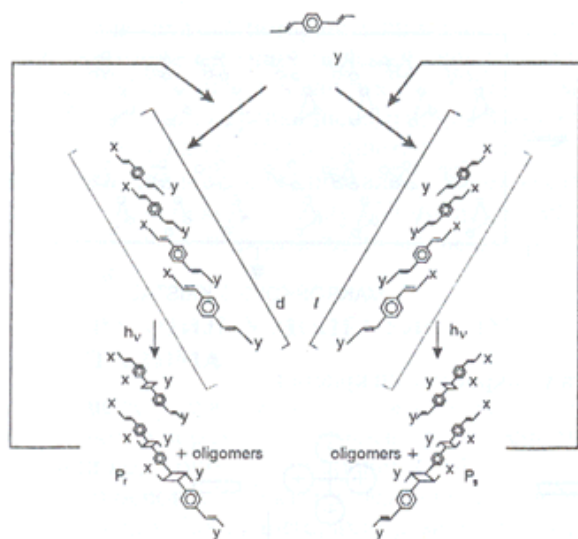
ста које граде кристал. За стварање дате кристалне структуре су најважније интеракције кратког домета, док су за потенцијалну оријентацију молекула у агрегате значајније интеракције дугог домета^(10,11,12), као нпр. при процесу самоорганизације јонских компоненти, где се електростатичке интеракције не могу занемарити⁽¹⁰⁾. Молекулски или супрамолекулски кристал, настао на тај начин, последица је процеса самоорганизације кристалне структуре.

Енергетске разлике између полиморфних структура са изузетно slabим електростатичким интеракцијама могу да воде процес самоорганизације ка жељеном мотиву, нарочито ако се јонски центри карактеришу анизотропном топологијом. *М. Вард* (*M. Ward*)⁽¹⁰⁾ је испитивао утицај електростатичких интеракција на процес кристалног паковања органских анјона са металоорганским катјонима.

Супстанца која поседује катјонски центар може да буде у електростатичкој интеракцији са суседним анјонима. Анјони у том случају поседују тенденцију ка самоудруживању помоћу интеракција типа водоничне везе или преноса наелектрисања. На сл. 4 је приказано неколико структура које могу да настану у процесу самоудруживања катјона и анјона.

5. УТИЦАЈ АДТИВА НА РАЗВОЈ МОЛЕКУЛСКИХ КРИСТАЛА

Са развојем физичке хемије чврстог стања постало је јасно да карактеристике кристала не зависе



Слика 5. Стварање полимера хиралног циклобутана из нехиралног диена помоћу контролисаних процеса на решетци

само од његове структуре, већ и од спољних параметара у току кристализације, као што су растварач, концентрација, температура и нечистоће које су присутне у систему. Miles је 1931. године показао да кристал $PbCl_2$ који кристалише са симетријом типа $(2/m, 2/m, 2/m)$, добија хиралну морфологију са симетријом типа (222) када расте у присуству декстрина^(10,13,14).

Са развојем нових метода за одређивање кристалне структуре, чине се значајни напори да се одреди корелација између структуре и морфологије кристала. Зато се чињеница да допирајуће супстанце утичу на морфологију кристала широко користи у технологији. На пример, мале количине Pb^{2+} или SO_4^{2-} се користе као регулатори при индустријској кристализацији натријумхлорида који се користи за ИЦ и раманске спектрофотометре.

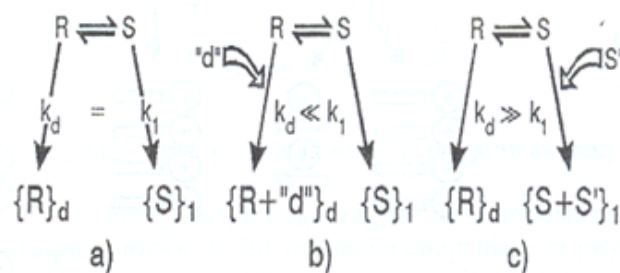
Да би се проучило паковање и раст молекулских кристала треба пажљиво проучити интеракције кристалне супстанце са околином и специфичним адитивима (tailor made additives)^(13,14).

Синтеза енантиомера из нехиралних реагенаса може да се оствари помоћу контролисаних процеса до којих долази на кристалној решетци при кристализацији нехиралног супстрата из раствора. Тај концепт је приказан на сл. 5.

Озрачивањем монокристала помоћу УВ светлости добијају се димери, тримери и олигомери са тачно дефинисаним хиралним центрима, P_R или P_S^* . При кристализацији из нехиралних растварача формирају се *d* и *l* кристали у једнаким количинама. На основу стереохемијске сличности, хирални димер, тетрамер или олигомер могу да супституишу 2, 3 или *n* мономерних јединица које могу да послуже као ме-

ста раста кристала који ће имати исту апсолутну конфигурацију као и кристали добијени фотоизомеризацијом. Однос стереохемије адитива и кристала је изузетно важан, а параметри као што су температура, концентрација и природа медијума имају значајан квантитативни ефекат на примећену асиметричну индукцију.

Адсорпција адитива може да проузрокује смањење брзине раста кристала, померајући равнотежу кристализације у супротном смеру, што се може видети са сл. 6.



Слика 6. Кристализација рацемата (R, S)

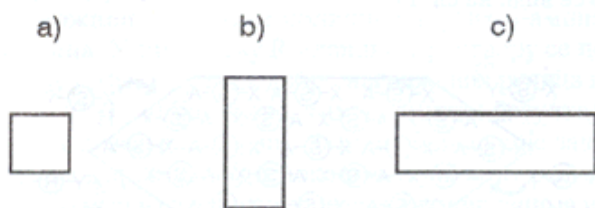
- а) спонтана кристализација,
- б) кристализација у присуству адитива,
- ц) кристализација у присуству хиралног адитива

Селективно успорење раста кристала једног од енантиомера, нпр. S, може да се постигне помоћу мале количине адитива са сличном стехиометријом, нпр. S', сл. 6. Добијени су бројни експериментални резултати у којима енантиомер има исту апсолутну конфигурацију као адитив, или супротну. Најбољи резултати су добијени у експериментима⁽¹³⁾ са кристалима (R, S)-глутаминске киселине *HCl са (S)-лизином, (R, S)-треонином са (S)-глутаминском киселином и (R, S)-аспарагином са (S)-аспарагинском киселином. Да би се добио жељени кристал, додавани су адитиви у количини од 0,05-1,5 масених процената.

Кристализација у присуству адитива води ка другачијој морфологији кристала, што се види са сл. 7.

Енантиомерни кристали се могу визуелно разликовати при кристализацији обојених кристала у присуству обојених адитива. Када равни кристала (R, S)-глутаминске киселине *HCl расту у присуству жути боје N'-2,4-динитрофенил-S-лизина као адитива, обојени кристали R-глутаминске киселине *HCl преципитирају први, а жути енантиомери после њих. Због стереохемијске корелације између енантиомерних кристала и њихових хиралних инхибитора, адитиви утичу на енантиомере исте апсолутне кон-

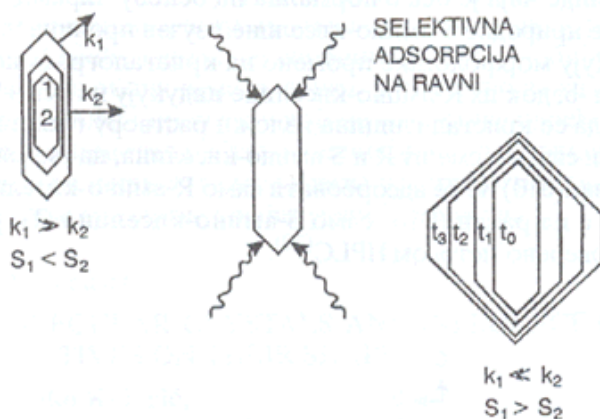
* P_R и P_S ознака за енантиомере по R-S систему.



Слика 7. Схематички приказ облика кристала бензамида добијених
 а) без адитива,
 б) у присуству бензоеве киселине
 в) у присуству о-толуамида.

фигурације, што се може искористити за одређивање апсолутне конфигурације кристала.

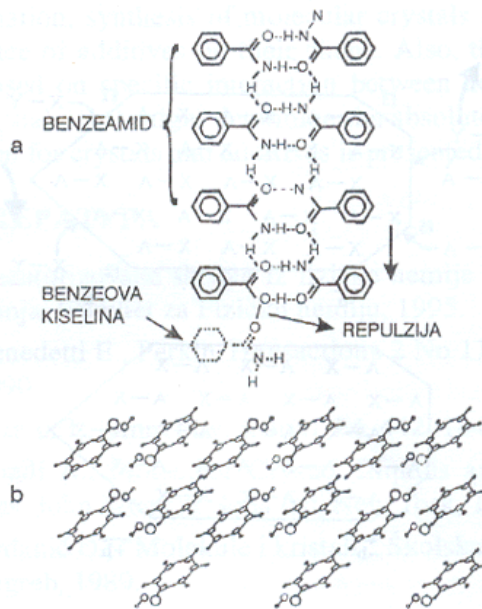
Морфолошке промене које су повезане са растом молекулских кристала у присуству адитива могу да се објасне специфичним интеракцијама адитива са различитим површинама (равнима) кристала. Морфолошке промене су директна последица механизма адсорпционих и инхибиционих процеса који се дешавају на датој површини. Када је раст кристала инхибиран у правцу нормалном на дату раван, очекује се повећање површине те равни у односу на друге равни у кристалу, што се види са сл. 8.



Слика 8. Промена хаби туса кристалне равни f са површином S у функцији константе брзине раста кристалне равни (k) као резултат адсорпционих или инхибиционих процеса

Постоји стереохемијска веза између структуре жељеног кристала и молекулске структуре инхибитора. М. Смит (Smith)⁽¹⁵⁾ је објаснио процес адсорпције адитива на кристал претпостављајући да адсорбовани адитив инхибира депозицију молекула супстрата у правцу везивања адитива смањујући његов раст у том правцу, а повећавајући површину равни нормалне на њега. Smith-ова претпоставка је проверена на кристалима бензамида. Бензамид кристали-

ше из етанола формирајући дуж правца b издужене кристале са добро развијеном равни (001). Структурне јединице при паковању кристала образују траку успостављајући водоничне везе између цикличних димера N-H, међусобно повезаних NH-O везом дуж правца b, као што се види са сл. 9.



Слика 9. Схематски приказ структуре бензамида
 а) Схематички приказ репулзије између бензоеве киселине и бензамида
 б) Схематички приказ просторног паковања бензамида.

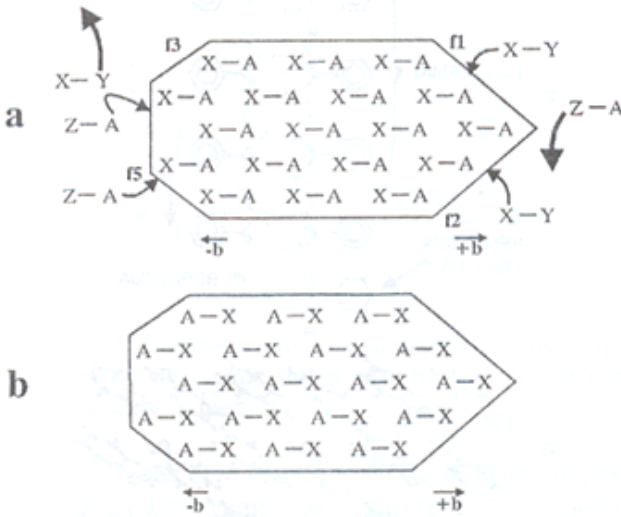
Успоравање раста равни (011) дуж правца b, постиже се додатком бензоеве киселине као адитива. Супституција молекула бензамида на крају траке бензоевом киселином, резултује заменом NH-O веза у смеру b репулзивним O-O интеракцијама, што доводи до индуковања раста кристала у облику шипке у правцу a. Инхибиција раста у правцу a постиже се помоћу о-толуамида. Адитив о-толуамид се адсорбује на ланац водоничне везе не реметећи раст кристала у правцу b. Интеракција између групе O-CH₃ која се појављује на равни (104) ремети раст дуж правца a. Слични ефекти су примећени и на другим кристалима примарних амида када су као адитиви коришћена једињења са карбоксилним групама.

Примећено је да кристал аспаратина *H₂O мења свој облик када расте у присуству аспарагинске киселине. Аспарагинска киселина се адсорбује на равни (010), због чега кисеоников атом из хидроксилне групе излази на површину кристала. Даљи развој те површине инхибиран је заменом водоничних веза NH-Ocarb oху између молекула аспарагина репулзивном O_{hydroxi} - O_{carboxy}.

6. ОДРЕЂИВАЊЕ АПСОЛУТНЕ КОНФИГУРАЦИЈЕ КРИСТАЛА

Директно одређивање апсолутне конфигурације кристала хиралних молекула представља изазов за

кристалографију^(10,15,16). Основни проблем је у томе што класична X-дифракциона анализа не допушта одређивање апсолутне оријентације хиралних молекула према кристалографским осама. Није могуће разликовати структуру на сл. 10а од структуре на сл. 10b.

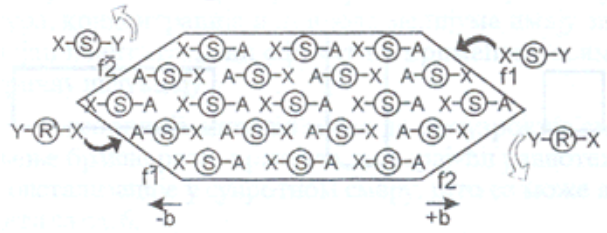


Слика 10. Схематски приказ два могућа енантиомера

Wasser је 1949. године одредио апсолутну конфигурацију винске киселине поредећи релативне брзине раста равни (hkl) и $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ са релативним привлачењем слободних молекула и поредећи интермолекуларна растојања између кристала и молекула који треба да се споје. На сл. 10 се не види ниједан разлог зашто привлачење између молекула иде у смеру X-A, а не у смеру A-X. Примећене разлике могу да се објасне интеракцијама површине са растварачем и поларизационим ефектима. На сл. 10 приказан је поларни молекуларски кристал са симетријом типа P2. Основна оса кристала је паралелна са X - A везом. Кристалографске равни f_1 и f_2 се простиру у правцу $+b$, а равни f_3 , f_4 и f_5 у правцу $-b$. На основу механизма адсорпције и инхибиције види се да се инхибитор X-Y селективно везује на равни f_1 и f_2 , а када се једном веже, смањује раст кристала дуж осе $+b$, али не и дуж осе $-b$. Обрнуто, инхибитор Z-A кочи раст равни f_3 , f_4 и f_5 , али не и раст равни f_1 и f_2 . Примећене морфолошке разлике између кристала који расте у присуству и кристала који расте у одсуству адитива одређене су оријентацијом молекула супстрата према полазној оси. Отуда произлази и апсолутна конфигурација кристала. То је проверено на примеру кристала лизина *HCl.

Метод за одређивање апсолутне конфигурације кристала се може примењивати како на поларне кристале, тако и на рацемске смеше мезокристала. Апсолутна конфигурација адитива одређује се пре-

ко морфолошких промена на равнима енантиотропних кристала као последица њихове селективности. То се види на сл. 11.

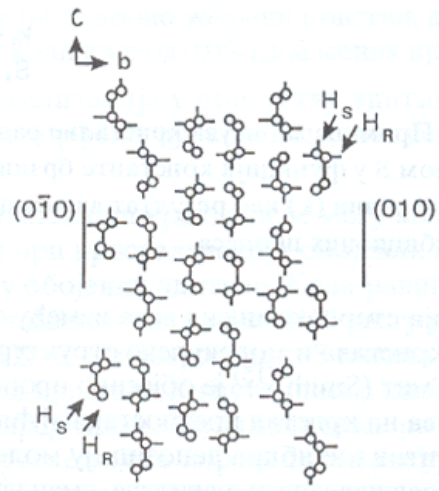


Слика 11. Структура енантиополарних кристала и интеракција енантиомерних равни са енантиомерним адитивима

Кристализација која се врши у присуству хиралног адитива, нпр. R', дизајнираног тако да одговара месту R на равнима f_1 и f_2 растућег кристала, спречава раст дуж правца $-b$, али не и дуж правца $+b$, јер за R' не постоји одговарајуће место на енантиотропним равнима f_1 и f_2 .

За одређивање апсолутне конфигурације хиралних α -амино-киселина користи се кристал глицина. Молекул глицина има два прохирална атома водоника, H(R) и H(S). Алфа фаза кристала глицина се одликује просторном групом симетрије P2/m. Молекул глицина има два енантиомера од којих је један приказан на сл. 12.

Чист глицин кристалише из воде у форми бипирамиде чија је оса b нормална на основу пирамиде. Све природне S-амино-киселине изузив пролина индукују морфолошке промене на кристалографској оси $-b$, док их R-амино-киселине индукују на оси $+b$. Када се кристал глицина изложи раствору глицина који садржи мешу R и S аминокиселина, на његову раван $(0\bar{1}0)$ ће се адсорбовати само R-амино-киселина, а на раван (010) само S-амино-киселина. То је проверено методом HPLC⁽¹⁰⁾.



Слика 12. Схематски приказ кристалног паковања глицина

Кристал глицина у облику шипке са добро развијеном равни (010) подвргнут је делимичном растварању у презасићеним растворима глицина који су садржали различите количине других α -аминокиселина. У присуству R-аланина у раствору се појављују дефекти у виду добро нагрижених рупица на равни (010). Објашњење тих и сличних резултата узима у обзир растварање дате површине које започиње на дефектима (дислокацијама). Фронт растварања полази из дефекта у различитим правцима истом релативном брзином. Под таквим околностима је облик кристала сачуван, али у случају селективног везивања адитива, кристал се на различитим странама раствара различитим брзинама.

Вода као растварач има различити афинитет према различитим кристалографским равнима. На основу израчунате Кулонове потенцијалне енергије на растојањима блиским површини, може се закључити да је раван (011) најполарнија, а раван (010) најмање поларна. На равни (011), долази до адсорпције воде што проузрокује редуцију раста кристала нормално на ту раван и повећање површине те равни. На тај начин вода утиче на спољни облик кристала.

7. ЗАКЉУЧАК

У овом раду су приказане интеракције одговорне за настанак и раст кристала. На облик кристала, поред његове структуре, утичу и спољни фактори, као што су температура, растварач и присутни адитиви. Адитиви морају да буду стереохемијски комплементарни супстрату који се налази на датој равни. Помоћу адитива и спољних фактора добија се жељени облик кристала, што је изузетно важно за технолошке процесе у којима се захтева одређени облик кристала. Стереоспецифична интеракција адитива и кристала може да се искористи и за одређивање апсолутне конфигурације молекула.

Abstract

MOLECULAR CRYSTALS AND INFLUENCE OF ADDITIVES ON THEIR SHAPE

Branko Kolarić,

ICN Yugoslavia-Institute, Belgrade

Ivana Kolarić,

ICN Yugoslavia-Institute, Belgrade

Aleksandra Pejčić,

ICN Yugoslavia-Institute, Belgrade

One of the basic goals of solid state chemistry is providing desired shape of crystals. The solid state

chemistry is a branch of chemistry which development is extremely fast nowadays. Every day more complex molecular and supramolecular structures are synthesized and their crystal modifications are of great interest for technology.

In this paper the properties of molecular crystals are described, as well as interactions which cause their formation, synthesis of molecular crystals and the influence of additives on their shape. Also, the method based on specific interaction between additives and crystals, that might determine the absolute configuration for crystals and additives is presented.

6. ЛИТЕРАТУРА

- 1) Neautorizovane skripte iz fizičke hemije čvrstog stanja, Fakultet za Fizičku hemiju, 1995.
- 2) Benedetti E., Perkin Transactions 2 No 11, 1829, 1990
- 3) Pasteur L., Ann. Phy. (Paris), 24, 442, 1848.
- 4) Bondi A., Molecular Crystal, Liquids and Glasses, John Wiley & Sons Inc, New York, 1962.
- 5) Grdanić D., "Molekule i kristali", Školska knjiga, Zagreb, 1989.
- 6) Urayuma H., Yamochi H., Chemistry Letters No 3, 463, 1988.
- 7) Kato R. et al., Chemistry Letters No 5, 865, 1988.
- 8) Juranić I., "Hemijska veza", Hemijski fakultet, Beograd, 1994.
- 9) Davydov A. S., "Theory of Molecular Excitons", McGraw Hill Book Company, New York, 1962.
- 10) Ward M. D., Pure and Applied Chemistry, 64, No 11, 1623, 1992.
- 11) Lehn J.-M., Supramolecular Chemistry, VCH 1995.
- 12) Lehn J.-M., Chemica Scripta, 28, No 3, 237, 1988.
- 13) Adachi L. et al., Angew. Chem. Int. Ed. in Eng. 26, 117, 1987.
- 14) Weissbach I. et al., J. Am. Chem. Soc., 112, 5874, 1990.
- 15) Smythe M. B., Aust. J. Chem., 20, 1115, 1967.
- 16) Mason F. S., Molecular Optical Activity and Chiral Discrimination, Cambridge University Press, Cambridge, 1982.

ОДРЕЂИВАЊЕ САДРЖАЈА И САСТАВА “БИТУМЕНА” УГЉА КОСОВСКОГ БАСЕНА

ИЗВОД

Иако је садржај биџумена у орџанској суйџианци уљева мали (<10%), у ѡређењу са садржајем кероџена, њеџ ова изучавања ѡружају са орџанско-џеохемијскоџ асџекџа до сџиа важних инџор маџија.

У овом раду изолован је, како слободан, иако и везани биџумен из уљва Косовскоџ басена. Поред џоџа, одређен је џрујни сасџав слободноџ и везаноџ биџумена.

Резулџијии изоловања слободноџ биџумена ѡказују да је њеџ ов садржај у уљву мали (1,77-3,73%). На основу џрујноџ сасџава слобдноџ биџумена може се закључиџи да он садржи засићене уљвоводонике, аромаџичне уљвоводонике, NSO-једињења и асџалијене. На џвећи удео у слободном биџумену ѡриџада ѡларним једињењима (NSO)-једињења и асџалијени) и џо указује на низак сџејен карбонификаџије уљва Косовскоџ басена.

Да су уљјеви Косовскоџ басена на ниском сџејену карбонификаџије ѡказују и мале количине засићених уљвоводоника.

УВОД

Угаљ, као важан извор енергије и веома значајна сировина за хемијску индустрију, предмет је многих фундаменталних и технолошких истраживања. Фундаментална истраживања су усмерена у правцу даљег тумачења порекла, начина постанка и хемијске структуре угља. У оквиру ових истраживања значајно место припада и резултатима органско-геохемијске анализе.

Органско-геохемијским истраживањима обухваћена су целокупне органске “супстанце” угља, како нерастворни део органске супстанце, “кероген”, тако и део растворан у органским растварачима, битумен.

Садржај битумена, екстраховног из рецентних седимената, старих седимената, угља, изворних стена за нафту и битуминозних шкриљаца је релативно мали, свега неколико процената од укупне органске супстанце.¹

Посебна пажња при органско-геохемијским истраживањима придаје се анализи биомаркера, тј. једињењима која су без обзира на утицаје којима је органска супстанца била изложена, очувана угљеников скелет тако да се могу довести у везу са биолошким прекурсорима.²⁻⁵

Циљ овог рада је да се органско-геохемијским методама анализира растворни органски “састав” битумена, лигнита Косовског басена, једног од највећих налазишта лигнита у СРЈ.

Акцент овог истраживања стављен је на изоловање слободног и везаног битумена и на одређивање њиховог групног састава.

Резултати ових анализа могу послужити за процену врсте прекурсорског материјала и степена карбонификаџије којима је угаљ био изложен у току своје геолошке историје.

УЗОРЦИ И АНАЛИТИЧКА ТЕХНИКА

За овај рад одабрано је 16 узорака угља из 12 истражних бушотина средњег и јужног дела Косовског басена (таблица 1). Критеријуми, којима се руководио при одабирању узорака су следећи:

а) Из исте бушотине узет је по један узорак из дела угљеног слоја ближе повлати и један узорак ближе подини (узорци 1,2,3,4,11,12,15 и 16). Овим су обухваћени узорци са највећим дубина испитиваног угљеног слоја (узорци 1,2,3 и 4) и знатно мањих дубина (узорци 11,12,15 и 16) средњег дела басена.

б) Узорци узети из различитих бушотина средњег дела басена и то: из подине угљеног слоја исте дубине (узорци 5 и 6) и из повлате (узорак 7).

с) Узорци из средине угљеног слоја, како из средњег дела басена (узорци 8 и 14) тако и из јужног дела басена (узорци 10 и 13) и један узорак са обода басена (узорак 9).

Таблица 1. Списак узорака угља, бушотина и дубина са којих су узети узорци

Број узорка	Ознака бушотине	Дубина са које је узет узорак (m)
1	E4-XX	252-262
2	E4-XX	290,4-299,9
3	E-XXI	305-314
4	E-XXI	329-344
5	Ž-XIX	226-241,5
6	Ž-XXI	229-244
7	Z-XVIII	155-170
8	Z-XXII	155-170
9	R-XXII	25,5-37,5
10	I-XVII	115-122
11	Ž-XXV	127-137
12	Ž-XXV	166-176,9
13	I-XVI	126,5-137,8

14	I-XXV	125-140
15	E-XXIV	119-126
16	E-XXIV	161,6-174

Узорци спрашеног угља екстраховани су у Сокслетовој (F. Soxhlet) апаратури помоћу азеотропне смесе бензола (61,5%) и метанола (38,5%) тачке кључања 58,3°C. Екстракција је трајала 36 часова. По завршетку екстракције највећи део растварача је удаљен помоћу вакуум-испаривача, а добивени екстракт представља растворни део органског "састава", битумена. Он садржи више врста органских једињења у различитим количинама. Раздвајање тих једињења, тј. одређивање групног састава битумена урађено је методом хроматографије на стубу.

Шематски приказ изоловања битумена и одређивања његовог групног састава дат је на слици 1.

Хроматографски стуб је формиран од силика-гела (Merck) 70-230 меша изнад којег је нанесен алуминијум-оксид (Merck) 70-230 меша, активитета I. Масени однос битумен: силика-гел: алуминијум-оксид био је 1 : 225 : 165.

Засићени угљоводоници елуирани су петрол-етром (40-70°C) при чему је однос битумена и петрол-етра био 1 mg : 2,50cm³.

За елуирање ароматичних угљоводоника употребљена је смеша циклохексана и метилен-хлорида (4:1). Однос битумена и ове смесе био је 1mg : 5,00 cm³.

Полярна NSO-једињења елуирана су смешом хлороформа и метанола (1:1). Смеша је пропуштана кроз слој адсорбенса све док се мрко-обојена једињења нису елуирала. Запремина елуата је била нешто виша од запремине петрол-етра употребљеног за елуирање засићених угљоводоника.

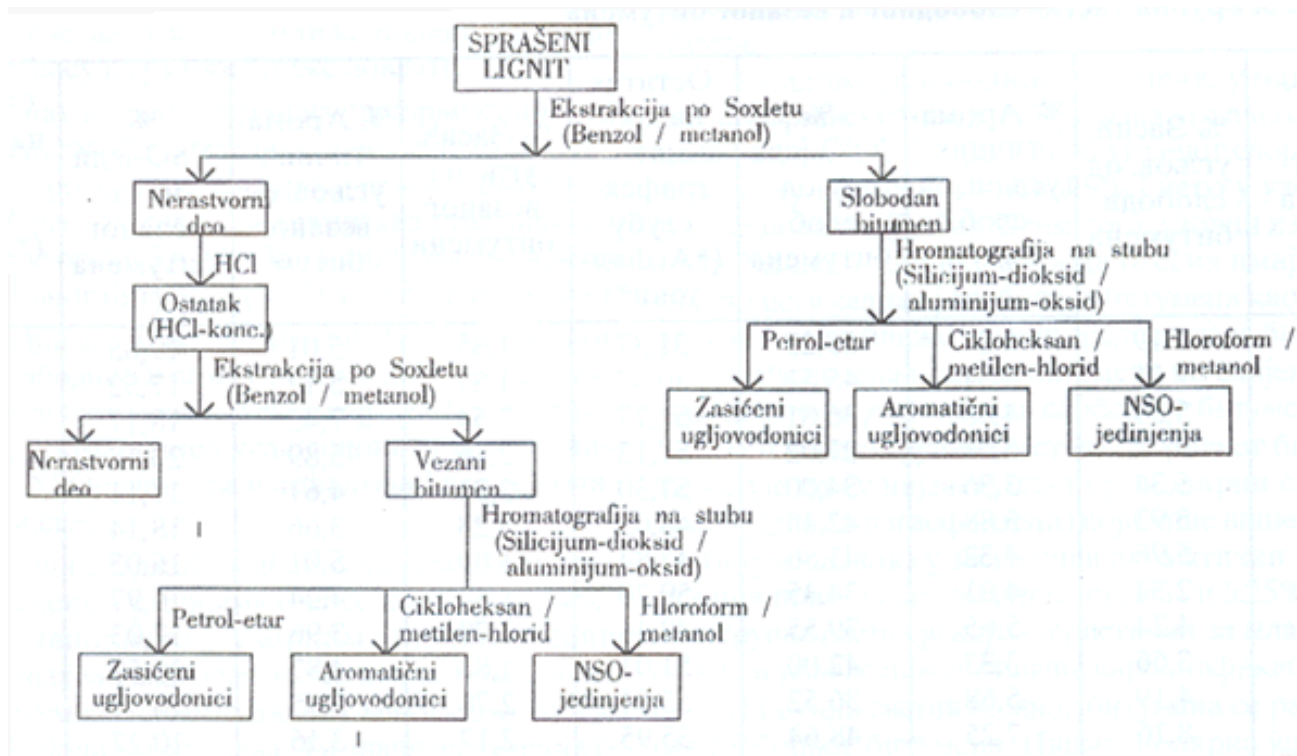
РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Имајући у виду органко-геохемиски значај растворних органских супстанци угљева, приступљено је анализи састојака, како слободног тако и везаног битумена угља Косовског басена.

1. Анализа састава слободног битумена

Резултати изоловања слободног битумена, дати у табlici 2, показују да његов садржај у сувом угљу износи од 1,77% до 3,73%.

Садржај слободног битумена, рачунатог на укупну органску "супстанцу" износи 3,29-6,25% и већи је у узорцима ближе подини него у узорцима ближе повлати, што се види из приноса битумена узорака узетих из исте бушотине (узорци 1 и 2; 3 и 4; 11 и 12; 15 и 16) или узорака из различитих бушотина (узорци 7 и 5). Наведене разлике у растворљивости органских супстанци по вертикали угљеног слоја, највероватније су последице разлике у прекурсорској биомаси. Ова чињеница је у сагласности са подацима из литературе^{6,7} по којима се угљени слој Косовског басена разликује по вертикали на горњи-кислитски и доњи - земљасти.



Слика 1. Шематски приказ изоловања и одређивања групног састава слободног и везаног битумена

Таблица 2. Резултати изоловања слободног и везаног битумена

Број узорка	% слободног битумена од сувог угља	% слободног битумена од кориговане орг. супст.	% везаног битумена од сувог угља	% везаног битумена од кориговане орг. супст.
1	2,43	3,87	2,59	4,13
2	2,57	4,98	2,98	5,78
3	2,65	3,87	3,18	4,66
4	3,09	4,48	2,87	4,19
5	3,73	6,95	6,10	11,39
6	1,98	3,68	5,10	9,47
7	2,39	3,63	2,99	4,54
8	2,14	3,80	5,09	9,02
9	2,53	4,88	3,83	7,40
10	2,86	5,95	2,31	4,80
11	2,45	3,34	2,98	4,06
12	2,58	5,02	3,15	6,13
13	1,77	4,02	2,86	6,47
14	2,02	3,43	3,54	6,02
15	2,07	3,29	3,56	5,64
16	2,45	4,28	3,53	6,17

Резултати одређивања групног састава слободног битумена, даги у табlici 3, показују да слободан битумен садржи засићене угљоводонике, ароматичне угљоводонике и поларна једињења (NSO-једињења и асфалтени). У битуменима свих анализираних узорка најзаступљенији су поларни састојци, који чине више од 80% слободног битумена. Засићени угљоводоници и ароматични угљоводоници су приближно исто заступљени (просечни садржај засићених угљоводоника износи 5,51%, а ароматичних 5,25%).

Садржај засићених угљоводоника у слободном битумену анализираних узорка износи 2,34-9,77%, што се види у табlici 3.

Релативно мала количина алкана у органском саставу угља Косовског басена у сагласности је са досадашњим испитивањима седимената различите старости, по којима млађи седименти, где се може сврстати и угаљ Косовског басена, садрже у просеку мању количину угљоводоника од старијих седимената.⁸

Таблица 3. Групни састав слободног и везаног битумена

Број узорка	% Засић. угљов. од слободн. битумена	% Ароматичних угљов. од слоб. битум.	% NSO-једињ. од слоб. битумена	Остатак на хроматографск. стубу (*Асфалтени*)	% Засић. угљ. од везаног битумена	% Ароматичних угљов. од везаног битум.	% NSO-једињ. од везаног битумена	Остатак на хроматогр. стубу (*Асфалтени*)
1	7,19	6,21	55,23	31,37	1,35	5,01	19,65	73,99
2	7,31	6,31	45,51	40,87	1,37	5,12	17,52	75,99
3	5,54	4,88	36,81	52,77	2,54	7,42	18,17	71,29
4	9,77	6,08	27,02	57,13	2,16	5,89	23,18	68,77
5	5,34	3,36	34,00	57,30	2,31	4,61	17,11	75,97
6	3,92	5,88	42,15	48,05	3,28	3,66	18,14	74,92
7	5,98	4,32	41,86	47,84	1,80	5,01	16,03	77,16
8	2,34	4,01	34,45	59,20	1,41	4,24	16,97	77,38
9	4,24	5,65	39,55	49,44	1,78	3,96	17,03	77,23
10	3,66	3,33	42,00	51,01	1,83	4,87	20,53	72,77
11	4,19	5,68	36,52	53,61	2,76	3,55	16,57	77,12
12	8,16	7,25	48,64	35,95	2,17	3,16	10,27	84,40
13	5,52	5,52	45,09	43,87	3,74	6,11	17,35	72,80
14	3,69	8,52	41,47	46,32	1,95	4,30	14,67	79,08
15	3,12	5,00	39,68	52,20	2,16	6,89	17,71	73,24
16	4,03	6,21	46,89	42,87	1,82	6,27	19,63	72,28

Док је садржај ароматичних угљоводоника такође релативно мали (3,33-8,52%), докле је садржај NSO-једињења знатно виши и износи 27,02-55,23%.

У току одређивања групног састава слободног битумена на хроматографском стубу заостаје један део битумена. Садржај ових једињења креће се у опсегу од 31,37% до 59,20%. Највероватније да су то једињења састављена од јако ароматизованих молекула (асфалтени) које употребљени елуенти нису могли да елуирају.²

Овако висок садржај поларних једињења (NSO-једињења и асфалтени) указује на незрелу органску супстанцу, односно на низак степен карбонификације испитиваних угљева.

2. Анализа састава везаног битумена

Да бисмо одредили количину и састав битумена који се адсорбује и/или хемијски везује за минерални део растворан у хлороводоничној киселини, изолован је везани битумен екстракцијом из HCl-концентрата са азеотропном смесом бензола и метанола. Као што се из експерименталног дела види, изолован је везани битумен и одређен је његов групни састав.

Из таблице 2 се види да садржај везаног битумена, рачунат на сув угљ, износи 2,31-6,10% и код највећег броја узорка већи је од садржаја слободног битумена. Просечни садржај везаног битумена у узорцима угља ближе подини износи 3,96%, а у узорцима угља ближе повлати 3,06%. Ако се ове вредности упореде са просечним садржајем слободног битумена у узорцима угља ближе подини (2,73%), односно повлати (2,40%) долази се до закључка да је органски "састав" узорка ближе подини растворљивији у односу на узорке ближе повлати.

Процент везаног битумена од коригованог органског "састава" (таблица 2) износи 4,06-11,39%. Код већег броја узорка садржај везаног битумена расте са порастом садржаја органских супстанци са изузетком узорка 5,6 и 8. Ови узорци имају највећи садржај везаног битумена (11,39%; 9,47% и 9,02%).

Упоређивањем резултата одређивања групног састава слободног и везаног битумена може се закључити да се битумени, по садржају засићених угљоводоника, ароматичних угљоводоника и поларних једињења (NSO-једињења и асфалтени) доста разликују (таблица 3).

Просечни садржај засићених угљоводоника везаног битумена у узорцима ближе повлати (2,14%) је нешто мањи него у узорцима ближе подини (2,38%). Оваква расподела засићених угљоводоника везаног битумена по вертикали угљеног слоја иста је као код слободног битумена. То значи да узорци угља ближе подини садрже веће количине засићених угљоводоника од узорка ближе повлати. Ово се може протумачити различитом природом органског састава угља.

У слободном битумену засићени угљоводоници чине 3-10% од битумена, док у везаним битумену њихов садржај износи 1-4% од битумена. То указује да се већи део засићених угљоводоника налази у слободном битумену, а да минерални део растворан у хлороводоничној киселини, засићене угљоводонике везује уврло малој количини.

Док је просечан садржај ароматичних угљоводоника у слободном битумену (5,51%) приближно исти просечном садржају засићених угљоводоника (5,25%), у везаном битумену ароматичних угљоводоника (5,00%) има више од засићених угљоводоника (2,15%). Ови резултати показују да је минерални део растворан у хлороводоничној киселини јаче адсорбује ароматична једињења од засићених угљоводоника.⁹

Поларна једињења (NSO-једињења и асфалтени) чине највећи део везаног битумена, што је случај и код слободног битумена, с тим што је њихов удео у везаном битумену нешто већи. Највећи део поларне фракције је заостао на хроматографском стубу (асфалтени). Ова једињења имају највећи удео, како у слободном битумену тако и у везаном битумену, с тим што је њихов садржај у везаном битумену (75,27%) знатно већи него у слободном битумену (48,11%). На основу количине поларних једињења у везаном битумену може се закључити да минерални део растворан у хлороводоничној киселини најјаче адсорбује NSO-једињења и асфалтене.

ЗАКЉУЧЦИ

У овом раду испитиван је садржај и састав растворних органских састојака, битумена, угља Косовског басена из кога се могу извести следећи закључци:

1) Садржај слободног битумена, у односу на укупну органску "природу" узорка угља из средњег дела басена, већи је у деловима угљеног слоја ближе подини (у просеку износи 4,9%) него у узорцима ближе повлати (3,6%). Осим тога, узорци из јужног дела басена и узорак са обода басена имају приближно исти садржај слободног битумена као узорци угљеног слоја ближе подини средњег дела басена.

2) Расподела везаног битумена по слојевима угља идентична је расподели слободног битумена.

3) Анализа групног састава слободног битумена показује да су најзаступљенији поларни састојци (NSO једињења и асфалтени) који чине више од 80% од битумена, док су засићени и ароматични угљоводоници приближно заступљени (5,51 и 5,25%). Овакав групни састав је карактеристичан за младе седименте и угљеве нижег степена карбонификације.

4) Групни састав везаног битумена се разликује од слободног битумена. Наиме, поларна једињења (NSO једињења и асфалтени) чине највећи удео у везаном битумену (у просеку 92,84%) и њихов садржај је нешто мањи у слободном битумену (у просеку 89,17%). Други по заступљености су ароматични уг-

љоводоници, са просечним садржајем од 5,00%, а најмање има засићених угљоводоника (2,15%). То значи да минерални део растворан у HCl јаче везује ароматичне него засићене угљоводонике.

A b s t r a c t

CONTENT AND COMPOSITION DETERMINATION OF BITUMEN IN KOSOVO BASIN COAL

Zoran M. Milićević

Faculty of Economics University of Priština, Cara Dušana bb. 38000 Priština

In this work 16 samples of coal from middle and southern part of Kosovo basin have been analysed. By Soxhlet extraction a soluble part of organic substances, bitumen, (free and connected) was isolated, and by column chromatography method the group content of both free and connected bitumen was determined.

On the basis of free and connected bitumen content it was noticed that there exists difference between samples of coal which are nearer to ground surface and those which are deeper under the ground. Bitumen content is higher in the coal samples which are deeper under the ground than in those samples nearer to surface. This the most probably is the result of difference in the nature of organic substances.

The group content of free bitumen shows that the most frequent are polar components (NSO- compounds and asphaltenes) (>80%), since aromatic hydrocarbons (5,25%) and saturated hydrocarbons (5,51%) are approximately the same represented. Such distribution is characteristic for recent sediments and coals of lower carbonification level.

Content of connected bitumen is also characterized by domination of polar components but content of aromatic hydrocarbons (5,00%) is higher than content of saturated hydrocarbons (2,15%). Such distri-

bution shows that the mineral part soluble in hydrochloric acid more strongly connects aromatic than saturated hydrocarbons.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tissot B. P. and Vandrbucke M. (1983), Geochemistry and pyrolysis of oil shales In: Geochemistry and Chemistry of oil shales (Edited by Miknis F.P. and McKay J.F.), 1, ACS Symposium Series 230, Washington.
2. Tissot B. P. and Welte D. H. (1984), Petroleum Formation and Occurrence, Springer Revised and Enlarged Edition, Springer-Verlag, Berlin.
3. Waples T. G. (1985), Geochemistry in Petroleum Exploration, International Human Resources Development Corporation, Boston.
4. Philp R. P., Fossil Fuel Biomarkers. Applications and spectra, Elsevier, Amsterdam.
5. Milićević Z., Šaban M., Jovančićević B. and Nedeljković J., GC-MS in organic geochemistry of coal - estimation of the origin degree of carbonification in coal from the Kosovo basin, J. Serb. Chem. Soc. 61, 1996, 823.
6. Atanacković M. sa saradnicima, Elaborat o klasifikaciji, kategorizaciji i proračunu rezervi ležišta Belačevac u Kosovskom basenu sa stanjem na dan 31.12.1992., Preduzeće za istraživačko-razvojni rad i inženjering D.O.O. IRI Obilić.
7. Rusijan V. (1967), Zbornik radova I, REHK "Kosovo" Priština.
8. Hunt M. J. (1961) Geochim. Cosmochim. Acta 22, 37.
9. Jovančićević B. (1993), Proučavanje katalitičkog dejstva nativnih mineralnih materijala na termičke promene organske supstance sedimenata. Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Beograd.

ИСПРАВКА

ГОДИШТЕ 38, БРОЈ 5 (1997), СТРАНА 103.

стоји

Сима М. Лозановић

а треба

Сима М. Лозанић

РАДЕРФОРДИЈУМ, ДУБНИЈУМ, СИБОРГИЈУМ, БОРИЈУМ, ХАСИЈУМ, МАЈТНЕРИЈУМ - КОНАЧНА ИМЕНА ЕЛЕМЕНАТА 104-109

После неспоразума и неслагања која су трајала више деценија, Међународна унија за чисту и примењену хемију (International Union for Pure and Applied

Chemistry, IUPAC) је у августу 1997. године прихватила коначна имена и симболе за хемијске елементе редних борјева од 104 до 109:

Редни број	Назив на енглеском	Назив на нашем језику	Симбол
104	Rutherfordium	радерфордијум	Rf
105	Dubnium	дубнијум	Db
106	Seaborgium	сиборгијум	Sg
107	Bohrium	боријум	Bh
108	Hassium	хасијум	Hs
109	Meitnerium	мајтнеријум	Mt

Пре него што се дошло до ове одлуке било је неколико других варијенти, које, међутим, нису биле прихватљиве за све заинтересоване стране. Након компликованих и веома мучних преговора између IUPAC-ове комисије за номенклатуру у неорганичкој хемији, те представника америчког, руског и немачког хемијског друштва постигнута је сагласност која је "озакоњена" на седници Савета IUPAC-а одржаног у Женеви током августа 1997. (Подсећамо да су у открићу елемената 104-109 учествовали амерички, руски и немачки научници и да је питање ко је од њих први добио те елементе дуго времена стајало отворено; о томе се општирније може наћи у "Хемијском прегледу" 27 (1986) 63-70 и 34 (1993) 63-66). IUPAC је, разуме се, одлучивао само о томе како ће се елементи називати на енглеском језику. Одговарајућа имена на српском су до те мере очигледна и једнозначна да у вези тога не може бити никакве дилеме.

Елемент 104 назван је у част британског физичара Ернеста Радерфорда (Ernest Rutherford, 1871-1937), научника који је дао бројне доприносе на подручју радиоактивности, који је открио атомско језгро и који је извршио прву вештачку трансмутацију хемијских елемената.

Елемент 105 назван је по Дубни, месту недалеко од Москве, у коме се налазе истраживачке лабораторије у којима је вештачким путем добивен већи број најтежих хемијских елемената (укључујући и сам дубнијум).

Елемент 106 назван је у част америчког научника Глена Сиборга (Glenn Seaborg, 1912-) који је учествовао у открићу већег броја трансуранијских хемијских елемената (укључујући и сам сиборгијум).

Елемент 107 назван је част данског физичара Нилса Бора (Niels Bohr, 1885-1962), једног од оснивача квантне физике, научника који је дао бројне фундаменталне доприносе разумевању особина атомског језгра. Почетницима и нехемичарима треба



Слика 1. Глен Сиборг кажи прстом показује место елемента редног броја 106. у таблци периодног система, који је у његову част добио име **сиборгијум**, а симбол **Sg**.

скретати пажњу на то да су боријум (редни број 107) и бор (редни број 5) два потпуно различита хемијска елемента.

Елемент 108 назван је по латинском имену Hassia за немачку покрајину Хесен. У Хесену, у граду Дармштату, налази се научни институт у којем се први пут добивени елементи 107, 108 и 109 (а недавно и елементи 110, 111 и 112).

Елемент 109 назван је у част аустријско-немачке научнице Лизе Мајтнер (Lisa Meitner, 1878-1968) која је учествовала у експерименталном открићу и теоријском објашњењу нуклеарне фисије.

Иван Гутман