

Ово дело је заштићено лиценцом Креативне заједнице Ауторство – некомерцијално – без прерада¹.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License.



¹ Опис лиценци Креативне заједнице доступан је на адреси creativecommons.org.rs/?page_id=74.

"Сва права задржава издавач. Забрањена је свака употреба или трансформација електронског докумената осим оних који су експлицитно дозвољени Creative Commons лиценцом која је наведена на почетку публикације."

"Sva prava zadržava izdavač. Zabranjena je svaka upotreba ili transformacija elektronskog dokumenta osim onih koji su eksplicitno dozvoljeni Creative Commons licencom koja je navedena na početku publikacije."

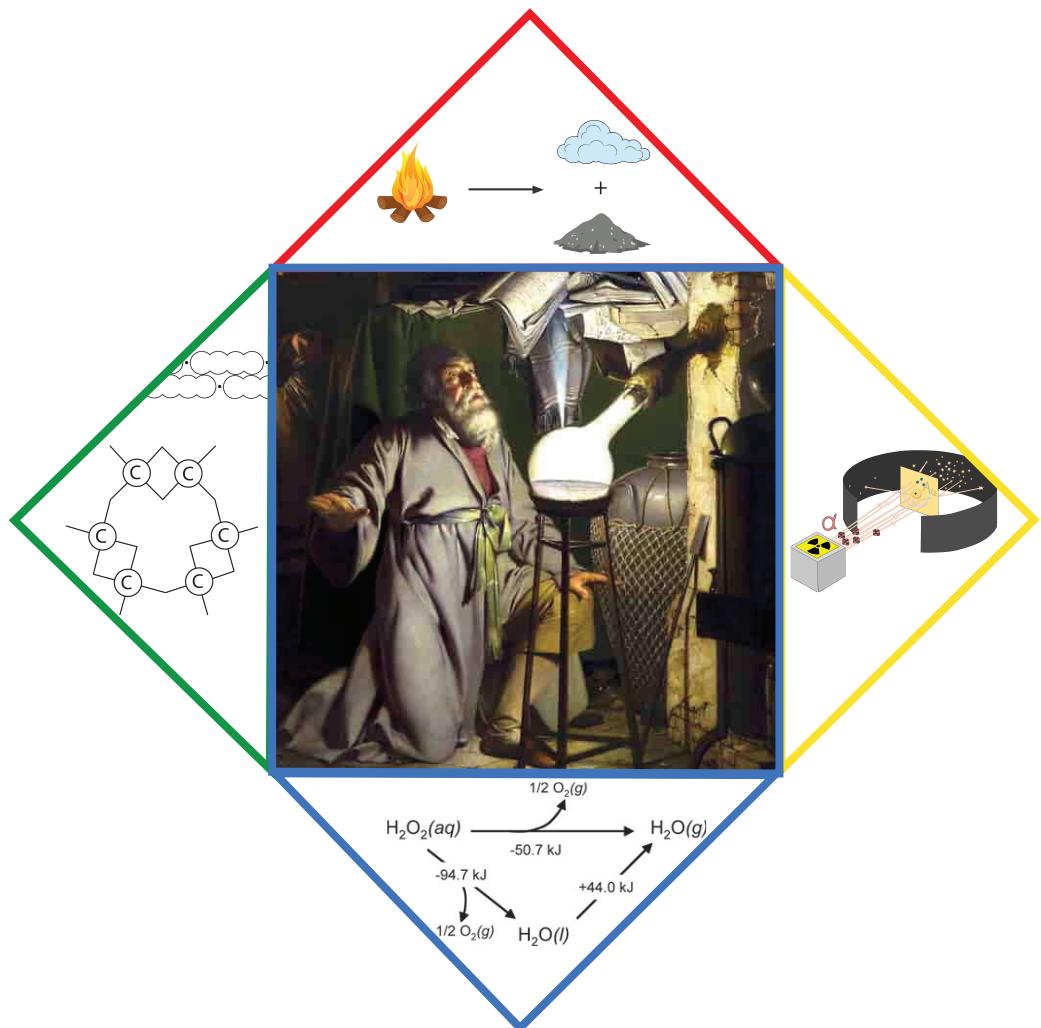


Универзитет у Новом Саду
Природно-математички факултет
Департман за хемију, биохемију и
заштиту животне средине



Саша Хорват
Тамара Рончевић
Душица Родић
Мирјана Сегединац

ИСТОРИЈА ХЕМИЈЕ





Универзитет у Новом Саду
Природно-математички факултет
Департман за хемију, биохемију и заштиту
животне средине



Саша Хорват, Тамара Рончевић, Душица Родић, Мирјана Сегединац

Историја хемије

Нови Сад, 2023

Назив уџбеника:	Историја хемије
Аутори:	др Саша Хорват, доцент Природно-математички факултет Универзитет у Новом Саду др Тамара Рончевић, доцент Природно-математички факултет Универзитет у Новом Саду др Душана Родић, ванредни професор Природно-математички факултет Универзитет у Новом Саду др Мирјана Сегединац, редовни професор у пензији Природно-математички факултет Универзитет у Новом Саду
Рецензенти:	др Јасна Адамов, редовни професор Природно-математички факултет Универзитет у Новом Саду
	др Весна Милановић Маштраповић, доцент Хемијски факултет Универзитет у Београду
Издавач:	Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду
Главни и одговорни уредник:	др Милица Павков Хрвојевић, редовни професор, декан Природно-математичког факултета у Новом Саду

Уџбеник Историја хемије (електронско издање) је одобрен за употребу одлуком Наставно-научног већа Природно-математичког факултета у Новом Саду на редовној седници оджаној 18.5.2023. године (решење број 0602-07-140/23-6 од 18.5.2023).

СИР - Каталогизација у публикацији
Библиотека Матице српске, Нови Сад

54(091)(075.8)

ИСТОРИЈА хемије [Електронски извор] / Саша Хорват ... [и др.]. - Нови Сад : Природно-математички факултет, Департман за хемију, биохемију и заштиту животне средине, 2023

Начин приступа (URL):

https://www.pmf.uns.ac.rs/studije/epublikacije/hemija/horvat_istorija_hemije.pdf. - Опис заснован на стању на дан 25.5.2023. - Насл. са насловног екрана. - Библиографија.

ISBN 978-86-7031-626-3

а) Историја хемије б) Хемија - Историја

COBISS.SR-ID 116793353

ПРЕДГОВОР

Драги и поштовани студенти,

Овај уџбеник је намењен првенствено Вама, студентима Департмана за хемију, биохемију и заштиту животне средине. Посебно Вам се захваљујемо што сте одабрали чаробни свет хемије и што сте решили да те чаробне приче доживите баш код нас на Департману. Још већу захвалност Вам дугујемо ако сте изабрали неки од модула на ком се реализује курс Историја хемије. Хемија је наука која се стално модернизује и скоро свакодневно долази до нових сазнања. Али како каже Брајан Кокс, познати астрофизичар: „Лепота науке лежи у причи“. Овај уџбеник управо прича неколико прича, о формирању хемије као науке и њених основних области. Поред студената, надамо се да ће овај уџбеник пронаћи пут до свих наставника и читалаца жељних додатних сазнања. Надамо се да ће нека прича из Историје хемије дати свежину вашим часовима хемије и бити инспирација за даље читање. А прича има толико да све нису моглестати у странице овог уџбеника. Овај уџбеник се састоји из 14 поглавља која прате развој хемије од раних цивилизација па све до модерног доба. Важна открића и теорије која су утемељиле хемију као науку, као и она која су обележила њене најважније области: неорганску, физичку, органску, аналитичку хемију и хемијску производњу описана су у уџбенику.

Велику захвалност дугујемо рецензентима, др Јасни Адамов (редовни професор Природно-математичког факултета у Новом Саду) и др Весни Милановић Маштраповић (доцент Хемијског факултета у Београду) на корисним сугестијама и уложеном времену за прегледање рукописа овог уџбеника.

Аутори овог уџбеника посебну захвалност дугују Нади Попсавин на неизмерном труду и стрпљењу при обради фотографија.

Аутори

Садржај

1. ПРВИ ХЕМИЈСКИ И ТЕХНОЛОШКИ ПРОЦЕСИ.....	1
1.1. Прва технолошка револуција.....	2
1.2. Метално доба и метали.....	2
1.3. Керамика и стакло.....	5
2. ПРВА РАЗМАТРАЊА О ПОРЕКЛУ МАТЕРИЈЕ.....	7
2.1. Јонска филозофска школа	7
2.2. Италска филозофска школа	9
2.3. Грчки атомизам.....	11
2.4. Филозофија Платанове академије	12
3. АЛХЕМИЈА	15
3.1. Александријскаprotoхемија	15
3.2. Индијска алхемија	21
3.3. Кинеска алхемија	21
3.4. Арапска алхемија.....	22
3.5. Европска алхемија	28
3.6. Примењена и практична алхемија.....	32
3.7. Јатрохемија.....	36
4. ОД АЛХЕМИЈЕ ДО ХЕМИЈЕ	41
4.1. Бојлов закон.....	42
4.2. Методолошки концепт савремене хемије	44
4.3. Почетак решавања проблема сагоревања	45
5. ТЕОРИЈА ФЛОГИСТОНА И ПНЕУМАТСКА ХЕМИЈА	49
5.1. Теорија флогистона.....	49
5.2. Пнеуматска хемија.....	53

5.2.1. Везани (фиксни) ваздух.....	53
5.2.2. Флогистовани ваздух.....	55
5.2.3. Запаљиви ваздух	56
5.2.4. Дефлогистовани ваздух.....	57
5.2.5. Откриће осталих гасова	59
5.2.6. Флогистонска разматрања о саставу ваздуха и воде	60
6. УТЕМЕЉЕЊЕ САВРЕМЕНЕ ХЕМИЈЕ.....	63
6.1. Тријумф мерења.....	64
6.2. Улога кисеоника у сагоревању и грађењу киселина	65
6.3. Закон одржања масе и састав ваздуха.....	66
6.4. Састав и анализа воде.....	68
6.5. Хемијска номенклатура.....	69
6.6. Основе хемије	71
7. АТОМИ, МОЛЕКУЛИ И ХЕМИЈСКИ ЗАКОНИ.....	75
7.1. Закони хемијског спајања	75
7.1.1. Закон сталних масених односа	76
7.1.2. Стхиометрија и закон о еквивалентима.....	77
7.1.3. Закон умножених масених односа	80
7.2. Атомска теорија	81
7.3. Гасни закони	84
7.3.1. Закон парцијалних притисака	84
7.3.2. Хенријев закон	85
7.3.3. Закон сталних запреминских односа	86
7.3.4. Авогадров закон и концепт молекула.....	87
7.4. Хемијска симболика и атомске масе	89
7.4.1. Хемијски симболи и формуле.....	89

7.4.2. Берцелијусове атомске масе	91
7.5. Атоми и електрицитет	93
7.5.1. Изоловање нових елемената	94
7.5.2. Закони електролизе	96
7.5.3. Дуалистичка теорија	98
8. ИСТОРИЈА ОРГАНСКЕ ХЕМИЈЕ	101
8.1. Изоловање органских супстанци	102
8.2. Витализам и органска синтеза	103
8.3. Органска анализа и изомерија	105
8.4. Теорија органских радикала	108
8.5. Супституција и теорија језгра	110
8.6. Теорија остатка и нове хемијске формуле	111
8.7. Теорија типова	114
8.8. Теорија валенце и четворовалентни угљеник	116
8.9. Структурне формуле	118
8.10. Ароматичност	121
8.11. Органска хемија у простору	124
8.12. Најважнија правила органске синтезе	131
8.13. Најважнија открића хемије природних производа	134
9. ПЕРИОДНИ СИСТЕМ ЕЛЕМЕНТА	141
9.1. Открића хемијских елемената	141
9.2. Класификација елемената	148
9.2.1. Закон тријада	148
9.2.2. Телурни хеликс	150
9.2.3. Закон октава	152
9.2.4. Валенце и атомске запремине	154

9.2.5. Мендељејевљев Периодни систем елемената.....	156
9.3. Откриће ека-елемената	159
9.4. Ретке земље – лантаноиди	160
9.5. Племенити гасови.....	162
9.6. Актиноиди и попуњавање празнина.....	164
10. ИСТОРИЈА НЕОРГАНСКЕ ХЕМИЈЕ.....	165
10.1. Алотропске модификације.....	165
10.2. Синтетичка једињења угљеника. Карбонили.....	166
10.3. Силани и борани.....	167
10.4. Једињења племенитих гасова.....	168
10.5. Комплексна једињења.....	169
10.5.1. Ланчана теорија	171
10.5.2. Координациона теорија	172
11. ИСТОРИЈА ФИЗИЧКЕ ХЕМИЈЕ.....	175
11.1. Термохемија.....	176
11.2. Хемијска термодинамика.....	179
11.3. Кинетичка теорија гасова	183
11.4. Хемијска кинетика и равнотежа	187
11.5. Раствори	194
11.5.1. Колигативна својства раствора	195
11.5.2. Електролити и електролитичка дисоцијација	197
11.5.3. Теорије киселина и база.....	199
11.6. Електрохемија	201
12. СТРУКТУРА АТОМА И МОЛЕКУЛА	205
12.1. Откриће електрона.....	205
12.2. Радиоактивност.....	208

12.3. Откриће протона и неутрона.....	212
12.4. Модели структуре атома	213
12.5. Хемијска веза	219
13. ИСТОРИЈА АНАЛИТИЧКЕ ХЕМИЈЕ.....	223
13.1. Квалитативне методе анализе.....	223
13.2. Волуметријске методе анализе	226
13.3. Хроматографске методе	227
13.4. Оптичке методе анализе	229
13.5. Електроаналитичке методе	233
14. ИСТОРИЈА ХЕМИЈСКЕ ПРОИЗВОДЊЕ.....	235
14.1. Хемијско-технолошка револуција	236
14.2. Боје.....	241
14.3. Полимери	244
14.4. Металургија	247
14.5. Хемија и последице по животну средину	248
ЛИТЕРАТУРА	251
Извори фотографија	252

1. ПРВИ ХЕМИЈСКИ И ТЕХНОЛОШКИ ПРОЦЕСИ

Када почиње хемија? Иако је хемија статус одвојене фундаменталне науке добила тријумфом научних теорија које су је оформиле као науку у XVIII веку, хемијска знања су у том добу човеку већ била позната. Када се сегне у далеку прошлост, још у доба палеолита може се наћи примена хемије. Подсетимо да палеолит припада праисторији и представља старије камено доба које је почело око 2,5 милиона година пре нове ере а трајало је до негде 10000 година пре нове ере. Каменом добу припадају још мезолит (негде од 20000 па до 6000 године пре нове ере) и неолит (негде од 10000 па до 2000 године пре нове ере). Тадашњи човек је успешно примењивао хемију а да ње није ни био свестан. Наравно, палеолитски човек је решавајући животне проблеме свет око себе прво мењао физички. Као што велики историчар науке *Џорџ Сартон* (1884-1956) тврди, наука је почела управо тада. Прво оруђе и оружје које је човек користио било је оштро камење онакво, какво је могао да нађе у природи. Касније је запазио да камено оруђе може да буде ефикасније уколико га на неки начин обради и глачањем ивице камена добије оштрицу.

Оно што је отворило пут хемијским променама је ватра. Прва ватра се јављала као последица удара грома. У касном палеолиту човек је овладао ватром. Човек је могао сам да је изазове. То је чинио трљањем камена о камен. Ватру, коју је контролисао, могао је да користи у различите сврхе: да се угреје, да уплаши неку крупнију животињу, за осветљење што је имало за последицу да је почeo да насељава дубље делове пећина, да скува поврће или да термички обради месо уловљених животиња чиме се знатно продужио људски век. То је било од највећег значаја јер су се тако први пут намерно изазивале хемијске промене, те можемо да хемију везујемо за човекову способност да изазове и контролише ватру. Човек тако несвесно постаје хемичар, јер он почиње да изазива и контролише услове у којима се дешавају хемијске промене.

Људи су почели да трансформишу природне материјале у нове, погодније за своје потребе у доба касног неолита. Иако је наука о хемији како је разумемо релативно млада фундаментална наука, ови рани хемијски технолози су изградили фонд знања о хемијским променама.

1.1. Прва технолошка револуција

У раном палеолиту човек је користио ватру. Храну коју је припремао на ватри, праисторијски човек је могао да стави у корпицу од прућа коју би обложио расквашеном глином. Тако су произведене прве керамичке посуде што можемо сматрати наговештајима технолошке производње. Права прекретница се десила новим открићима у неолитском периоду негде око 6000 година пре нове ере када су почела насељавања плодних долина река Нила, Инда, Тигра и Еуфрата. Људи мењају свој стил живота који је био потчињен сеобама, стварајаћи насеобине у долини река и почињу да се баве производњом и сточарством. Ова промена је у многим историјским круговима позната као *Неолитска револуција*.

У неолиту је значајно напредовала производња керамике. Пронађен је грнчарски точак а керамичке посуде украсаване су геометријским мотивима, бојама и глазуром. То је довело до открића стакла. Највећа вештина којом су људи овладали је топљење метала и добијање легура. Ови технолошки поступци су се примењивали много година пре појаве писма, а многе од њих у својим записима касније су сачували римски писци *Марко Витрувије* (80-15 п.н.e.) и *Плиније Старији* (23-79).

1.2. Метално доба и метали

Ватра је била покретач технолошке револуције онда када је човек конструисао пећ и омогућио јој довод ваздуха. Како је расла температура у пећима коју је човек успео да досегне, тако је човек технолошки напредовао. На огњишту човек је могао произвести температуру око 500-600°C довољну да очврсне глинена посуда за спремање хране, док је врхунац технологије представљало достизање температуре од око 1500°C довољне да гвожђе постане ковно. Историја примене и технологије метала у спрези је са историјом цивилизације. Тако су три велика периода историје назvana по металима и легурама које су доминирале у технолошкој примени у том времену: *бакарно* (негде од 5000 до 2000 године пре нове ере), *бронзано* и *гвоздено* доба.

Бакар је први метал којем је човек нашао примену, јер се бакар у природи јавља у елементарном стању (самородни бакар), а има и знатноiju температуру топљења од гвожђа. Бакар је кован и није се ломио при механичкој обради, што је било значајно

преимућство у односу на камен. Први бакарни предмети били су од самородног бакра. Он се најчешће користио за израду ситног накита попут минђуша. Логичан избор тадашњег човека за употребу бакра поред његове лаке ковности је била и лака уочљивост његових обојених руда као што су азурит (Слика 1.) и малахит (Слика 2.).



Слика 1. Азурит



Слика 2. Малахит

Један од најстаријих локалитета бакарног доба у републици Србији је Плочник код Прокупља. На њему су нађени остаци згуре и накит од бакра (минђуше и прстен) стари преко 7000 година. Како је добијен елементарни бакар није познато. Температура за обраду бакра се постизала расплињавањем ватре са ваздухом и за ово су вероватно заслужни Египћани јер су њихова налазишта била богата рудама бакра.

Негде око 3300 година пре нове ере на територији древне Месопотамије и древног Египта почело је бронзано доба. Највероватније да је до овог открића дошло случајно мешањем руда бакра и калаја. Загревањем руда бакра и калаја у односу 9:1 добијена је бронза. Ова легура топила се на 1000°C , нешто нижој него сам бакар (1085°C), имала је већу отпорност на корозију, теже се ковала али је имала вишеструко боље перформансе у односу на сам бакар. На овај начин добијена је легура од које се могао направити тврђи алат, али и нажалост и боље оружје. Најпознатији историјски догађај који ово манифестијује је Тројански рат. Са бронзом је и напредак цивилизације такође био очигледан: појавило се прво писмо, настале су моћне државе и велики градови и разгранала се трговина између држава.

Последње, гвоздено доба почело је доста касније (око 1000 година п.н.е.) а по неким виђењима и данас траје. Гвожђе се као и бакар у природи јавља као елементарно метеоритско гвожђе или је оно веома ретко. Метеорско гвожђе било је лошег квалитета јер је имало око 6-8% никла за разлику од гвоздених руда на Земљи. Због високе температуре топљења гвожђа (нешто изнад 1500°C), његово добијање је захтевало напредније технолошко-металуршке поступке. Поред високе температуре у пећи је морао бити обезбеђен константан довод ваздуха. Због тога је гвоздено доба везано за развијенију

металургију добијања гвожђа из руда. Ипак прво гвожђе није имало задовољавајућу тврдоћу и било је подложно корозији за разлику од бронзе коју је прекривала патина и формирала заштитни слој. Велики искорак направили су ковачи који су у процес прераде гвоздених руда убацили угље, те су случајно добили материјал много бољих карактеристика – челик. Док је метеорско гвожђе коришћено као украс, његова употреба првенствено као оружја започела је ескалацију оружаних сукоба и патње народа захваћеног тим сукобима. Због одбране или претензија да изврше напад, групе које су учествовале у борбама морале су боље да се организују, па су се и станишта значајно мењала.

„Прва хемија“ је почела металима и легурама јер је давала могућност људима тог времена да мењају својства метала и да један метал „претварају“ у други. Наравно, иако су појединачни метали по својствима другачији не треба заборавити чињеницу да се између њихових атома успоставља иста тип везе - метална веза. Такође бакар, калај и гвожђе дефинисали су три велика периода у историји (бакарно, бронзано и гвоздено доба) али су људи тада познавали и користили и друге метале и легуре.

Злато и сребро се у природи такође јављају у елементарном стању. Легура цинка са бакром – месинг помиње се у списима Аристотела и Платона као легура слична бронзи и злату. Елементарни цинк се производио у древној Кини и Индији 1000 година п.н.е. Упоредо са бакром, олово је коришћено у древном Египту и Месопотамији 4000 година п.н.е.. Због ниске тачке топљења олово је први метал који је добијен топљењем руде галенита а његова примена је била највећа током периода Античке Грчке и Рима за израду водоводних цеви (Слика 3.).



Слика 3. Водоводна оловна цев из Рима

Руда галенита често садржи сребро као минерал аргентит. Сребро је имало велику вредност скоро као злато. Ова два метала су успешно раздвајана купелацијом скоро 3000

година пре нове ере. Поступак се заснивао на топљењу узорка који садржи олово и сребро, затим је олово оксидовано ваздухом. Олово(II)-оксид се скида са површине растопа а елементарно сребро је заостајало на дну лончића. Купелацијом се касније исто пречишћавало злато. Прво злато добијали су Египћани испирањем песка. Проблем који су тадашњи златари имали је био како злато одвојити од сребра. Овај проблем је решен негде у римском добу реакцијом жарења руде са натријум-хлоридом при чему се сребро издвајало као сребро-хлорид, натријум у виду натријум-оксида а преостајало је чисто злато. Злато је у римском добу добијано амалгацијом - сједињавањем злата са живом, а затим одвајањем живе грејањем. Жива се помиње у делима Аристотела, Витрувија и Плинија Старијег који јој је први дао назив течно сребро (*hydrargyrum*). Жива је сматрана родитељом свих метала и носиоцем металних својстава.

Осам поменутих метала периодног система бакар, калај, гвожђе, злато, сребро, олово, цинк и живу човек је користио а да није био ни свестан. Наравно, не треба заборавити ни сумпор који је коришћен још у древном Египту пре 7000 година, за дезинфекцију и избељивање материјала. Али наравно, иако човек није био свестан хемије као науке ни важности ових открића, он је несвесно примењивао хемијска знања и технолошке поступке да би себи учинио живот лакшим.

1.3. Керамика и стакло

Прва керамика коју је човек произвео је била претходно поменута глинена посуда коју је човек искористио да скрува неко поврће или испече месо. Те прве керамичке посуде биле су за данашње прилике прилично неутгледне, порозне и биле су практично осушене на ниским температурама на отвореном пламену и без бојења и глазирања. Технолошки развој пећи и постизање веће температуре где је долазило до хемијских промена у глини значајно је унапредило развој керамике. Врло је познат кинески порцелан први пут спровођен скоро 2000 година п.н.е., док је у Европи тек почело у осамнаестом веку да се добија блиставо бело посуђе.

Откриће стакла је повезано са открићем глазуре која је прво коришћена за украсавање посуда. Предмети са стакленом глазуром стари преко 6000 година пронађени су у египатским налазиштима. Први стаклени предмети су били у форми стакленог накита, перлица и куглица. О добијању стакла постоји прича у књизи Плинија старијег *Познавање природе* који каже да су египатски војници, намеравајући да припреме јело на пешчаној

обали, уместо камења да направе огњиште ставили грудве соде. Запаливши ватру добили су стакло. Наравно ова прича је мало вероватна јер за добијање стакла поред соде (натријум-хидроксид) и песка (силицијум-диоксид) потребан је и кречњак (калцијум-карбонат). Стакло је у већој количини прављено у Египту. Стаклени предмети су спровођани тако што се растопљено стакло обликовало на модли од песка. Ова пешчана модла је затим обликована на каменој клупи, а након хлађења пешчана модла би се уклањала. Техника дувања стакла измишљена је 50 година п.н.е. и брзо је заменила технику пешчане модле.

2. ПРВА РАЗМАТРАЊА О ПОРЕКЛУ МАТЕРИЈЕ

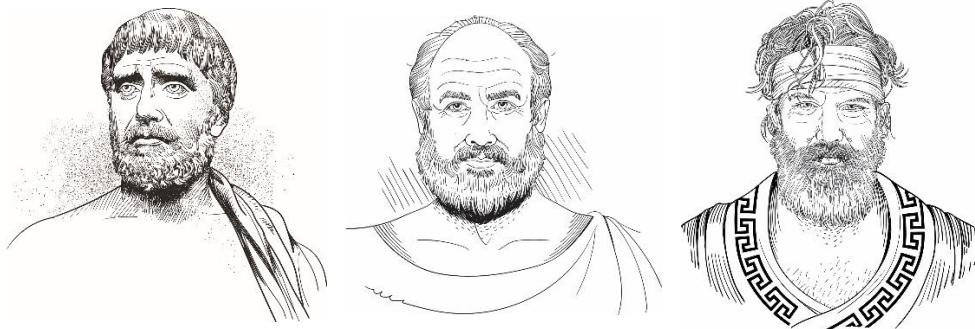
Људи су се од почетка питали од чега је шта постало. Човек је вероватно ово питање поставио у оном трентутку када је сам почeo да трансформише материјале око себе. Раним филозофима производња метала, као што је производња бакра из малахита, мора да је деловала готово магично. Ране теорије уврштавале су богове цивилизација као креаторе свега, догађаје на Земљи су повезивали са положајем планета Сунчевог система, па су и отуда Месец и планете Сунчевог система повезиване са металима. Ипак, грчка филозофија је покушала да одговори рационално на питање од чега и како је настао свет око нас.

Грци су се населили на територији данашње Грчке око 3000 година п.н.е у више таласа. Према неким историјским изворима период Старе Грчке обухвата раздобље од доласка Грка до III века нове ере. Географски, то је било подручје које су насељавали Грци и где се говорило грчким језиком, а обухватало је осим територије данашње Грчке још и Кипар, егејску обалу Турске (Јонија), Сицилију и Јужну Италију. Античка Грчка се сматра темељем западноевропске цивилизације, јер се Грчка култура која је имала снажан утицај на Римско Царство, даље пренела по многим деловима Европе. Науке су се у Античкој Грчкој развијале у оквирима филозофије. За развој наука посебно је важна *јонска филозофска школа*, где се нарочито истиче град Милет на егејској обали Мале Азије. Због тога се ова школа назива често *Милетска школа*. Из Милетске школе развила се *Ефеска школа*. Поред јонске филозофске школе, значајна је *Италска филозофска школа* и *Филозофска школа у оквиру Платонове академије*.

2.1. Јонска филозофска школа

Јонски филозофи нису разматрали технологију и практичне вештине већ их је занимао узрок ствари и из чега је састављен свет око нас. *Талес из Милета* (око 625-548 п.н.е.) сматрао је да је основ свих ствари *вода*, да Земља плута на води и да је у основи свих ствари нешто воденасто. Воде има највише, вода продире свуда - у атмосфери се налази у облику водене паре а истовремено понире у земљу. Талес (Слика 4) је сматрао да је материјални свет јединствена реалност која се појављује у различитим формама а основ те реалности је вода. Талес је видео и да вода мења агрегатна стања, тако да се њеним хлађењем могао објаснити настанак земље, а загревањем настанак ваздуха (паре)

и ватре. Вода се може претварати у друге супстанце природним процесом као што се у делти реке Нил вода претвара у муль. Талесову идеју да постоји један основ – елемент од којег је изграђен свет прихватили су и други милетски филозофи.



Слика 4. Талес

Слика 5. Анаксимандар

Слика 6. Анаксимен

Анаксимандар (око 610-546 п.н.е.) је био Талесов пријатељ и ученик. Познат је као први филозоф који записао своје мисли у прозном филозофском делу *О природи*. Прихватао је Талесово учење о праматерији, али је сматрао да то не може да буде вода, него ју је назвао *апејрон*. Анаксимандар (Слика 5) тврди следеће „Апејрон није вода нити други елемент, од апејрона настају сва неба и светови у њима. Апејрон је супстанца без граница. Из апејрона све настаје и све му се враћа“. Он је сматрао да су у апејрону садржане супротности, топло и хладно, суво и влажно, правда и неправда. У појединим историјским књигама апејрон се описује као супстанца између воде и ваздуха.

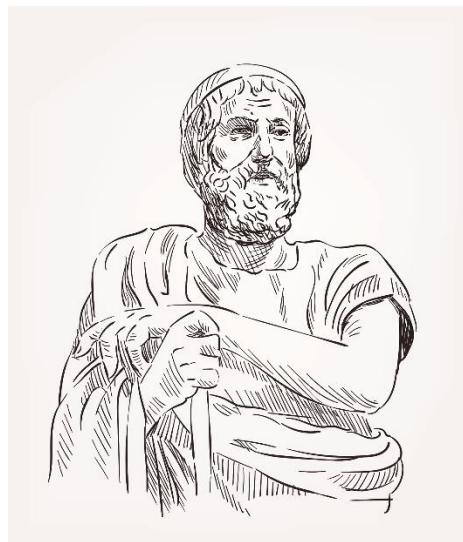
Анаксимен (око 585-528 п.н.е) је одбацио уверења свог учитеља Анаксимандра о апејрону. Анаксимен (Слика 6) је сматрао да је ваздух основни елемент јер без њега не постоји живот. Он је појмовима згушњавања и разређења покушао да објасни постанак материје. „Згушњавањем ваздух постаје хладнији и тежи па онда настају облак, вода, земља и камен а разређењем ваздух постаје топлији и лакши па настаје ватра.“

Хераклит из Ефеса (око 535-475 п.н.е.) као примарни материјал сматра *ватру* која се кондензацијом може претворити у воду а затим даље у земљу. По Хераклиту (Слика 7) ово представља „пут на доле“. Супротан правац од земље ка ватри је „пут на горе“. Прелаз материје из једнога стања у друго не догађа се случајно, него се врши по сталној законитости, у извесним границама и у одређеном времену. Тај општи закон, који влада у дијалектичком развитку материје, Хераклит најчешће назива „*логос*“, а то је „вечно жива ватра“ која управља светом. Проучавајући природу Хераклит покушава да пронађе заједнички праузрок свега што постоји. У томе настојању Хераклит је

запазио да је сва природа подвргнута сталним променама, и да на свету све пролази и ништа не остаје непромењено. Природа се мења таквом брзином да се „човек не може два пута окупати у истој реци“. Из ове сталне промене и потиче његова најчувенија изрека „*Panta Rei*“ што у преводу значи све тече, све се мења. Ту непрестану промену Хераклит види као јединство супротности које су у сталном сукобу. Хераклитова идеја о јединству супротности може се посматрати и у савременој хемији кроз катјоне и анјоне, протоне и електроне, киселине и базе. Хераклит из Ефеса је имао теже разумљив стил изражавања, па је познат и под називом „Мрачни“. Хераклитов живот је био крајње индивидуалан и окренут самом себи.



Слика 7.Хераклит



Слика 8. Питагора

2.2. Италска филозофска школа

Како су Персијанци надирали са истока многи јонски филозофи су пребегли на територију данашње Италије. Многи ове филозофе називају западногрчким филозофима. На тлу Италије је своју филозофију неговало неколико филозофа, а као најзначајније се истичу утицајна школа коју је основао Питагора (Слика 8), Елејска филозофска школа, и филозоф Емпедокле из Агригента.

Питагора из Самоса (око 580-500 п.н.е.) основао је школу – друштво познато под називом Питагорејци. Ова школа је била и врста неког религијског култа

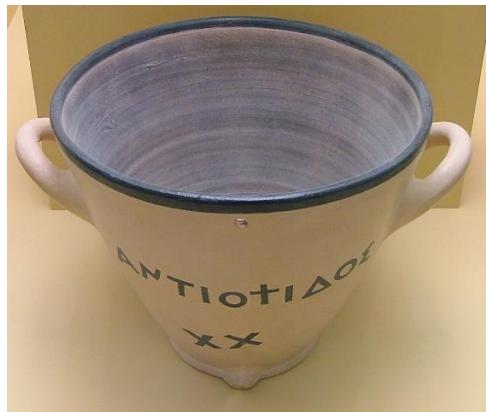
заснованог на математици. Окупљали су се на тајним локацијама, где је улаз био омогућен само члановима друштва. Питагорејци су као кључ за описивање природе видели бројеве, и они су први који су установили да се природни феномени могу описати бројевима.

У оквиру Елејске филозофске школе најзначајнији филозофи су Парменид и Зенон. *Парменид* (око 500-450 п.н.е.) је сматрао је да истину треба тражити само разумом и да се чулним опажањима не треба веровати. Он је стога одбацио посматрање и тврдио да су све промене илузионе, да нема настајања и нестајања а ни кретања. *Зенон* (око 490-430 п.н.е.) је у својим списима износио доказе против мишљења питагорејца да се стварност може описивати бројевима, против постаяња празног простора и против кретања.

Емпедокле из Агригента (око 490-430 п.н.е.) је грчки филозоф који је наставио да разматра из чега је изграђен свет. Он се није определио за само један елемент, већ четири елемента. Емпедокле (Слика 9) је преузео Талесову воду, Хераклитову ватру, Анаксименов ваздух и додао четврти елемент земљу. Ови елементи се под дејством сила мржње раздвајају, а дејством сила љубави спајају и формирају материју. Посматрајући ову његову филозофију, он је увео шест елемената а не четири.



Слика 9. Емпедокле



Слика 10. Грчка клепсидра

Емпедокле је такође прихватио тумачење природе помоћу бројева које су заступали Питагорејци па се може сматрати да је он први броју дао улогу у хемији, јер је помоћу бројева пропорционално описивао из чега је састављена материја, то јест из који елементарних супстанци. Емпедокле је такође познат по чувеном експерименту са *клепсидром* (Слика 10). Клепсидра је купаста посуда са малом рупом на врху конуса.

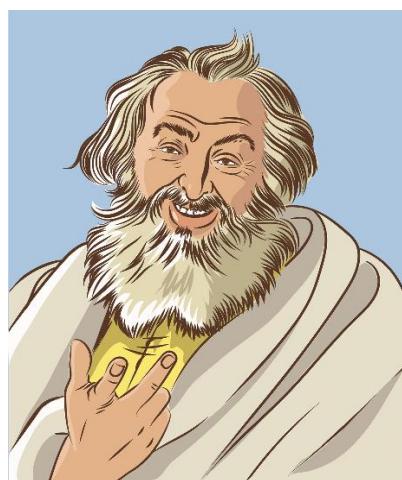
Конус је напуњен водом, а време је мерено пражњењем посуде. Емпедокле је преокренуо клепсидру, спустио је у посуду са водом и приметио да ако стави прст преко мале рупе, вода не излази у посуду. Када пусти прст вода је улазила у посуду. Тиме је пружио доказе да, иако се ваздух није могао видети, то је материјална супстанца. Ово је био закључак од огромног значаја и помогао је грчким атомистима да објасне својства свих материјала у смислу честица које су биле премале да би се виделе.

2.3. Грчки атомизам

Веома важно питање на које су грчки филозофи покушали да одговоре поред порекла материје је њена дељивост. Атомистичко учење настало је из уверења да су сви објекти у космосу састављени од веома малих, недељивих честица. *Анаксагора из Клазомене* (око 500-428 п.н.е.) је тврдио да се сваки материјал састоји од других материјала у различитој пропорцији. Међутим прави почетак грчког атомизма се више везује за друге грчке филозофе. Зенонов ученик, *Леукип из Милета* (око 450. године п.н.е.) је веровао у дељивост материје до одређеног комада који није даље дељив. О Леукиповом животу (Слика 11) се мало зна, а сва знања потичу из списка других филозофа.



Слика 11. Леукип



Слика 12. Демокрит

Демокрит из Абдере (око 470-380 п.н.е) је прихватио идеју свог учитеља Леукипа и ова два грчка филозофа се најчешће везују за грчки атомизам. Демокрит (Слика 12) је најмању недељиву честицу назвао „*atomos*“ што значи „недељив“.

Леукипа и Демокрита се све састоји од атома и празног простора. Атоми који изграђују материју су недељиви и толико ситни да су невидљиви голим оком и не могу се осетити чулима. Демокритови атоми су чврсте честице неправилног облика, без укуса, мириза и боје и са различитим удуబљенима и испупчењима. На овај начин се атоми приближавају једни другима. Атоме ватре Демокрит је замишљао као округле јер су лако покретљиви и продорни и на тај начин лако могу да растављају материју. По Леукипу и Демокриту сви атоми су били у сталном вечном кретању у празном простору а узрок кретања атома није нека спољна сила већ атоми имају принцип кретања у себи.

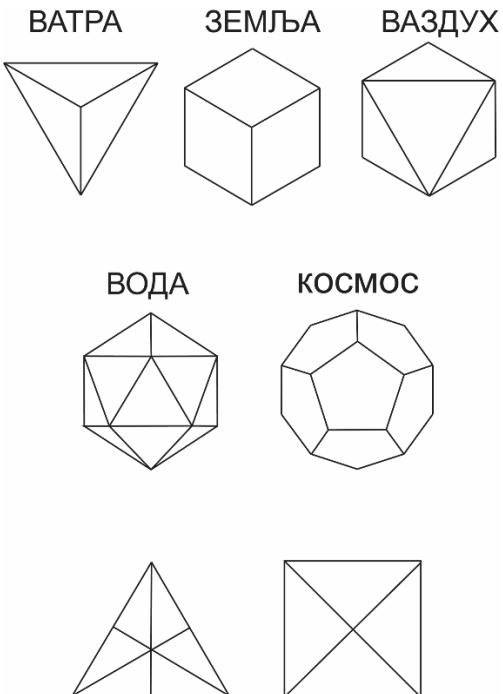
Главне разлике између својства супстанце у макросвету, као што су укус, боја и мириз, су узроковане величином, обликом, брзином и начином кретања атома. Своју филозофију о атомима, која је за тај период модерна, атомисти нису проверавали експериментално, већ су све заснивали на мисаоним закључцима. Грчки атомизам био је актуелан скоро 2200 година, све до Џона. Међутим, иако савремен за то време грчки атомизам је био неприхватљив за неке филозофе, нарочито за Платона и Аристотела.

2.4. Филозофија Платанове академије

Грчки филозоф који је прихватио Емпедоклеову идеју о четири елемента је Платон из Атине (427-347 п.н.e.). Платон (Слика 13) је написао велики број дела и списа или за историју хемије најзначајније је његово дело *Тимај*. У овом делу он прихвата постојање четири основна елемента (земља, ваздух, ватра и вода), али о њима говори као о својствима. Платон је сматрао да су атоми математичка начела, а не елементарни облик стварности. У свом делу Тимај материјални свет и све што настаје, настаје услед неког узрока. Тај узрок је *Демијург* или „божански ум“. Демијург је поставио и геометријску структуру четири основна праелемента (ватра, ваздух, вода, и земља).



Слика 13. Платон



Слика 14. Платонови елементи

Према Платону атоми су геометријска тела чије су стране састављене од троуглова (Слика 14). Тако су честице ватре у облику тетраедра (оштре, бодљикаве, најмање од свих тела), честице ваздуха су облику октаедра, честице воде су у облику икосаедра (скоро сферне и клизаве) а честице земље у облику коцке (најмање покретљива честица која чврсто стоји и најлакше се обликује). Додекаедар је поистовећен са 12 знакова хороскопа и идентификован са космосом.

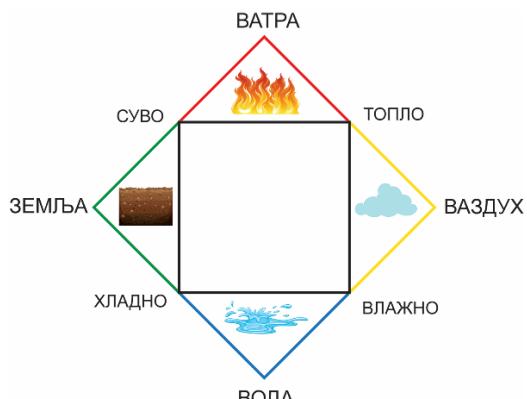
Платон је предложио да се ватра, вода и ваздух могу претваратити једни у друге. Тада је закључак је извео јер су њихове странице састављене од неједнакостраничних једнаких правоуглих троуглова. Платон је предложио на пример да се икосаедри воде могу претворити у два октаедра ваздуха и један тетраедар ватре. Земља не може да учествује у овим трансформацијама јер њене странице су састављене од једнакокраких троуглова (Слика 14, последњи ред).

Платонов ученик, Аристотел из Стагире (384-322 п.н.е.) такође је прихватио Емпедоклеву идеју о четири елемента. Аристотел (Слика 15) је сматрао да сви елементи дају основна својства: топло и хладно, суво и влажно. Елементи су комбинација парова ових својстава, при чему један елемент не може истовремено топло и хладан, или сув и влажан. Тако је ватра топла и сува, ваздух је топло и влажан, земља је хладна и сува

а вода хладна и влажна (Слика 16). По Аристотелу ови елементи имају урођена својства па се ватра и ваздух дижу, а земља и вода спуштају, односно падају на доле. Ова четири елемента по Аристотелу изграђују материју на Земљи, али не и у свемиру. У свемиру сва тела се крећу по својим путањама а не према горе и према доле као на Земљи. Зато су небеска тела у свемиру изграђена од петог елемента „*етра*“. Етар је савршени елемент, и реч етар има значење *сијати* пошто „сва небеска тела сијају“. Етар велике густине гради планете и звезде, а етар мале густине изграђује свемир. Етар је савршена материја која је савршена и вечна.



Слика 15. Аристотел



Слика 16. Аристотелови елементи

Грчки елементи нису елементи у свакодневној употреби, право значење ове речи је *праначело* или *основа*. Ова Аристотелова филозофија о четири елемента задржала се и за време алхемије. Алхемичари су паре које су се ослобађале у експериментима називали ваздусима, све што нису успели да растворе називали су земљама а водама све течности.

3. АЛХЕМИЈА

Период који обухвата период од трећег века п.н.е. па скоро 2000 година касније до настанка савремене хемије назива се *алхемија*. Алхемија је претеча хемијске науке са елементима физике, металургије, астрономије и медицине. Асоцијација када се помене реч алхемија код већине људи је *трансмутација*, односно претварање метала у злато. Из алхемије су се изродиле две важне науке, хемија и фармакологија. Алхемија је почела на територији данашњег Египта у Александрији, затим, са јачањем Ислама се преселила на исток где су нарочит допринос дали арапски алхемичари, а не треба заборавити и допринос индијских и кинеских алхемичара. Негде у тринестом веку долази до селидбе алхемије у Европу и процвата европске алхемије. Са крајем алхемије на тлу Европе дошло је до формирања хемије као самосталне експерименталне науке и стављања хемије у службу медицине што ће довести до формирања фармакологије.

3.1. Александријскаprotoхемија

Алхемија се родила у Александрији на територији данашњег Египта. На територији Египта биле су заступљене вештине и технике мумифирања, металургије, производње стакла, козметике и др. Египћани су имали развијене практичне вештине. Са Александром Македонским у четвртом веку п.н.е. на територију Египта долази грчка филозофска мисао. Овим спојем настала је *Александријска protoхемија*. Алхемија је реч који су увели арапски алхемичари. Арапска алхемија се заснивала на потрази за „еликсиром“ – течности која ће омогућити дуговечност а европска „каменом мудрости“ – средством које ће омогућити оплемењивање метала. Међутим, Александријски protoхемичари су радили хемијске експерименте вођени филозофијом. Protoхемија се теоријом ослањала на практична хемијска искуства. Међутим, теорија Александријских protoхемичара је била погрешна због темељења на филозофији а не хемијском истраживању. Филозофија није давала упутства како и на који начин извршити претварање метала у злато. Александријски protoхемичари су изводили експерименте да би из једноставних метала добили племените.

Од самог почетка, алхемија је била подложна бројним мистичним и религиозним утицајима. Два најважнија од њих су били *гностицизам* и *неоплатонизам*, који су највише утицали на Александријске protoхемичаре током прва три века нове

ере. Гностицизам је садржао елементе раније грчке филозофије и неке идеје из хришћанства и других религија. Гностици су тврдили да поседују тајно знање или гнозу, које им је пренето окултним средствима. Неоплатонизам је основао *Плотин* (205-270) а представљао је важан систем филозофије и мистицизма. Неоплатонисти су били одговорни за збирку текстова заснованих на ранијим египатским списима приписаним египатском богу Тоту, кога су Грци идентификовали са својим богом Хермесом. Такви списи су названи *херметички списи*. Када су Европљани открили ове херметичке спise неоплатониста, првобитно се мислило да потичу из Египта а да је њихов наводни аутор *Хермес Трисмегистус* (Слика 17).



Слика 17. Хермес Трисмегистус приказан као арапски мудрац

О овом алхемичару који је сматран за заштитника алхемијске мисли познат као *трипут највећи Хермес* који се помиње као аутор бројних алхемијских и херметичких списка нема историјских података. За најважније Хермесово дело се сматра *Смарагдна табла* (*Tabula smaragdina*) која садржи тринаест стихова на латинском језику и један је од најстаријих познатих алхемијских текстова. То је загонетна химна посвећена Сунцу које природним моћима постиже савршенство ствари, односно помаже читаоцу да

схвати основну идеју алхемије. Ова загонетна химна бодрила је алхемичаре да буду истрајни у својим делима.

Алхемичари су покушавали да протумаче Смарагдну таблу и открију тајну Камена мудрости односно, да окончају Велико дело (*magnum opus*) пратећи филозофију неоплатонизма. Камен мудрости је супстанца за коју се веровало да обичне метале попут олова, цинка, никла и гвожђа претвара у злато. Велико дело се није односило само на трансмутацију метала већ и на одвајање драгоцених и чистих материја од нечистих и несавршених. По овој теорији могуће је преобликовати материју неплеменитих метала по начелима племенитих метала. Камен мудрости је супстанца с наводно вишеструким дејством: она може да претвори „прост“ метал у злато или сребро а на близком истоку је назван као *еликсир живота*, напитак који може да продужи живот, подмлади или чак омогући бесмртност. Он би омогућавао трансмутацију метала и донео би невероватно богатство и моћ. Камен мудрости се први пут се појављује код Зосима из Панополиса.

Алхемијски симболи

Принципи



Сумпор

Со



Жива

Елементи



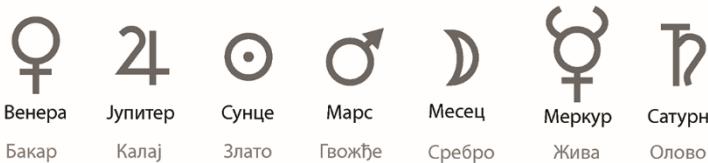
Ватра

Ваздух

Вода

Земља

Планете и метали



Слика 18. Алхемијски симболи

Као што је и Смарагдна табла загонетна тако су и сви алхемијски текстови загонетни. Алхемичари су се служили знаковима, симболима и алегоријама. Слика представља много више од знака. Понављајућа слика у алхемијским текстовима је слика Уророса, змије која једе сопствени реп и симболизује суштинско јединство и конвертибилност материје. Такође, из најраније фазе алхемије произилази пракса симболизације метала знаковима планета за које се замишљало да су повезане(Слика

18). Алхемичари су тајновито писали текстове јер су веровали да су сматрали да је њихова вештина припадала само њима и да није могао свако овладати њом. Знакови у алхемијским рецептурама су били само крипtogrami, тајна неупућенима, а начин преноса података упућенима, онима који су се бавили алхемијом.

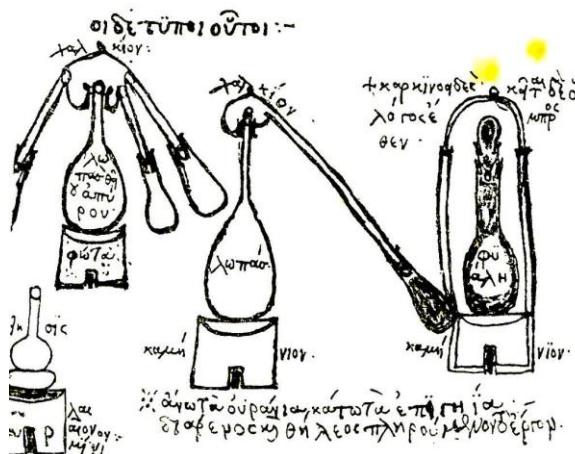
Астрологија осим симболима није утицала на првобитну алхемију. Осим Зосимове препоруке да трансмутацију треба радити лети кад је Сунце високо, није се водило рачуна о утицају положаја планета на хемијски експеримент. Међутим неки називи елемената и њихових једињења остали су све до утемељења савремене хемије. Тако на пример, венерин витриол је бакар(II)-сулфат, марсов шафран је гвожђе(III)-оксид, лунарни каустик је сребро-нитрат. Елемент жива на енглеском и данас се назива исто као планета Меркур (*mercury*).

Знање данашњег друштва о хемијским поступцима за спрavljanje злата, сребра и њихових легура које су безуспешно спроводили Александријскиprotoхемичари засновано је на два записа названа по местима где се чувају - Стокхолмски и Лајденски папирус. Оба папируса датирају негде из трећег века. Ова два папира садрже рецепте за добијање злата и сребра, али и за бојење тканина и припрему драгуља. У овим папирусима дат је пример да се злато може добити на пример легирањем бакра, а такође дате су и методе за добијање имитација разног драгог камења припремањем различитих врста обояног стакла. Један интересантан описан процес је метода позлате. Неки предмет који је направљен од фалсификованог злата, загрева се са гвожђе(II)-сулфатом, стипсом и сољу. Ослобођене киселине би „раствориле основне метале“ на спољашњости предмета, остављајући тако површину чистог злата. Основа свих поступака у овим рецептурама углавном је било бојење. Све ствари и материјали тог времена су цењени на основу боје: злато, сребро, пурпурне тканине и смарагдно драго камење.

Реконструкција поступака раних алхемичара није лак задатак. Иако нема материјалних доказа да су Александријски protoхемичари претварали друге метале у злато, процеси које су они примењивали оставили су велико наслеђе будућим алхемичарима. Једна од водиља за веровање да се из метала може добити злато потекла је из Аристотелове теорије о четири елемента, која је предвиђала да се било који материјал може променити у било који други па је protoхемичарима било разумљиво да покушају да побољшају „златни карактер“ основног метала. Штавише, Аристотел је тврдио да метали настају када се гас (дах) затвори у сувој земљи. Постојало је веровање да метали полако сазревају у земљи и да се крајње стање савршенства, односно, „златни

карактер“метала достиже када он сам постане злато. Зато су алхемичари сматрали да би, можда, било могуће вештачки убрзати овај процес. Били су мишљења да је на полазни материјал потребно деловати неком другом супстанцом како би се добило злато.

Лишавање основног својства метала, затим давање својства злата или сребра била је основна делатност Александријскихprotoхемичара. Генерално, ако би алхемичар покушао да трансформише метал као што је бакар у злато, његов први задатак био је да уклони својства бакра из свог почетног материјала. Ово се често приказивало као „смрт бакра“. Метали су сматрани „мртвима“ када хемијским реакцијама током поступка изгубе своју „душу“. Потом је требало унети жељена својства злата. Ова фаза би било „оживљавање“ односно „ускрснуће“ метала. Све ове процесе Александријски protoхемичари су вршили у *керотакису*, посуди која је слична данашњем екстрактору са повратним хлађењем (Слика 19, скроз десно). Изложене деловању различитих пара у керотакису супстанце би мењале боју. За protoхемичаре боја метала је била основно својство, а очекивало се да ће материјал који је подвргнут алхемијској трансмутацији показати одређени низ боја. Они нису имали за циљ да добију злато што бољег квалитета већ што приближније боје. Процес трансмутације текао је у неколико фаза. Прва фаза је *melanosis* у латинским текстовима позната као *nigredo* односно црњење. Ова фаза је подразумевала „смрт“ метала односно губљење почетне боје. Ова фаза је најчешће подразумевала реакцију са сумпором и грађење сулфида. Такође, некад су коришћени арсен или жива за „убијање“ металних карактеристика при чему су настајали оксиди метала. Такође, сагоревањем сумпора добијао се сумпор(IV)-оксид који је коришћен за избељивање тканина. Друга фаза је *leukosis*, у латинским текстовима позната као *albedo* односно бељење или пречишћавање. Последња фаза је *xantosis* у латинским текстовима позната као *rubedo* односно позлаћивање, постизање златног сјаја. За бељење бакра коришћен је арсен(III)-сулфид, а раствор калцијум-полисулфида (припремљен загревањем креча, сумпора и сирћетне киселине) је коришћен за обојење површине метала жутом бојом. Негде се овај процес састоји из четири фазе. Четврта фаза је *iosis* (на латинском *citrinitas*) завршно чишћење, пурпурирање, односно црвењење.



Слика 19. Зосимова апаратура за дестилацију

Проучавајући и покушавајући да изведу процес трансмутације, као највећа заоставштина за Александријскимprotoхемичарима остао је хемијски експеримент, лабораторијски прибор и бројни лабораторијски поступци које су примењивали. Растварање, филтрација, кристализација, сублимација, дестилација, пећи за жарење, пешчана и водена купатила, чаше, лончићи за жарење, тиквице, аван са тучком и многи други поступци и прибор се и данас користе у извornом или мало изменјеном облику. У најранијој апаратури за дестилацију, паре које су се уздизале из тиквице познатије као бикос су се кондензовале у амбиксу, а затим су текле низ излив у пријемник (Слика 19, скроз лево горе). Арапи су касније користили назив алембик за кондензациони суд. Ова метода кондензације није била баш ефикасна а тек су много касније уведени кондензатори са воденим хлађењем. У практичне сврхе дестилацију су применили арапски алхемичари за добијање етеричних уља и мириса, а првобитна употреба је била искључиво за обраду и добијање племенитих метала.

Највећа имена Александријскихprotoхемичара су *Болос из Мендеса* и *Зосим из Панополиса*. Оба ова protoхемичара су живела негде у трећем веку. О Болосу из Мендеса се мало зна. Многима је познат као Псеудо-Демокрит јер се доста користио Демокритовим идејама. Његово најзначајније дело је књига *Бојење* која је садржала текстове о злату, сребру, драгуљима, бисерима и пурпуру. Зосим је написао књигу од 28 делова - *Cheriodkmeta* и у њој је скupио дотадашње знање хемије. Зосимово дело је имало утицај на арапске и западноевропске алхемичаре. Своје експерименте је описивао алегоријама и у виду својих снови. У његовим књигама се налазе претходно поменути лабораторијски поступци и прибор, али и реч *хемија* се први пут помиње у његовим

списима. Реч хемија за Зосима је била вештина прављења злата и сребра. Зосим је био гностик па је у својим списима претварање метала у злато алегоријски описивао као жртвовање човека који патњом постиже савршенство.

Александријскаprotoхемија је имала за циљ трансмутацију метала, док су кинеска и индијска алхемија трагале за дуговечношћу. Отуда је утицај кинеске и индијске алхемије мањи, а већа је вероватноћа да су до знања александријски алхемичари долазили преко Блиског истока односно, Арабљана.

3.2. Индијска алхемија

За разлику од александријске protoхемије, индијска алхемија је трагала за дуговечношћу и искуству лечења биљем. Индијски алхемичари су комбиновањем биљних и минералних сировина тежили да добију препарate и лекове за јачање духа и организма. Од метала су користили живу и њена једињења и настојали су да добију материју која би спречила распадање органске супстанце. Индијска алхемија је била јако под утицајем религије. Због тога је изостала трансмутација метала коју су спроводили индијски алхемичари појединачно. Такође, индијски свештеници су били јако поштовани и били су награђивани правим златом. Они су једини могли да својим молитвама допринесу процесима искупљења и прочишћења па су зато оспоравали алхемичаре. Алхемија у Индији је била само пракса без теоријских и филозофских објашњења.

3.3. Кинеска алхемија

За разлику од индијских алхемичара који су се ретко бавили трансмутацијом метала, кинески алхемичари су спроводили ове поступке али из потпуно других разлога. Крајњи циљ био је постизање бесмртности, а чинило се да је врхунска нереактивност злата давала бесмртан квалитет. Стога се надало да се од алхемијског злата може припремити „пилула бесмртности“, а чак се веровало да једење хране са тањира направљених од алхемијског злата може да обезбеди дуговечност. Занимљиво је да су Кинези веровали да ће алхемијско злато бити супериорније од природног злата. Ово уверење кинеских алхемичара потиче и из кинеске књижевности где се телесна бесмртност помиње као награда. Кинески алхемичари су као основну, односно полазну

супстанцу користили минерал цинабарит (жива(II)-сулфид) којом би се дошло до супстанце за постизање бесмртности. Кинески цареви су алхемичаре гледали као чаробњаке, што им је омогућило углед и присуство на двору. Међутим, коришћење живиних једињења (често и оловних једињења) коштало је многе владаре и властелу живота. Ипак, упркос кобним исходима, испијање пилула бесмртности које је потенцијално омогућавало дуговечност је било веома популарно.

Кинески алхемичари су веровали да се минерали расту и формирају се у земљи. Полазна супстанца је била, наравно, цинабарит. Метаморфозом од цинабарита би настајала жива. Жива је основа за постанак других метала злата, олова, бакра, сребра и гвожђа. За ово претварање био је потребан одговарајући однос јина и јанга и пет основних елемената који су земља, дрво, ватра, метал и вода. Они су веровали у кружење пет основних елемената: дрво производи ватру, ватра производи земљу, земља метал, метал воду а вода поново дрво. Ова симболика претварања је алхемичарима послужила за описивање хемијске промене. Ипак, својства ових основних елемената су зависила од односа јин-јанг. Јин и јанг су две основне сile, заправо две супротне стране стварности, које постоје заједно и међусобно се допуњују. Јин је био тама, јанг је био светлост. Од свих метала, злато је рецимо имало највећи удео јанга у односу на остале. А најбогатија супстанца са јангом је био минерал цинабарит. Последице оваквог схватања су претходно поменуте, а кинеска алхемија је постала физиолошка потрага за дуговечношћу.

Највећи допринос који је кинеска алхемија дала хемији су случајна открића живиних једињења које су кинески алхемичари користили и добијали много пре европских. Кинеска алхемија је на тлу Европе постала позната доста касно, тек негде у двадесетом веку. Највећа препрека је био језик, јер је поред превода, алхемијска дела требало и протумачити.

3.4. Арапска алхемија

Александријскаprotoхемија је била велика брига римским владарима. У трећем веку велика количина лажног накита и новца угрожавала је финансијску стабилност Рима. Због тога цар Диоклецијан издаје наредбу о забрани вршења делатности Александријским protoхемичарима и спаљивању свих алхемичарских текстова. Услед тога, Александријскаprotoхемија полако почиње да прелази на

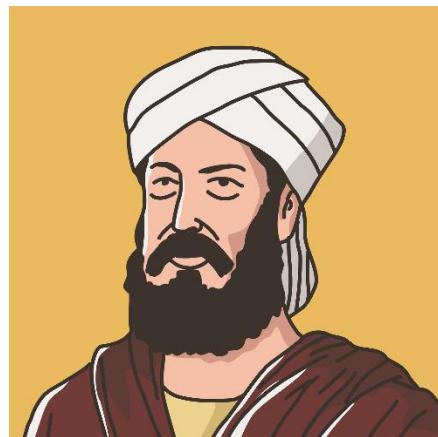
територију Сирије. Ово је била мера која је имала за циљ да заштити Римску државу али је нанела велику штету алхемијском наслеђу. Међутим, није само Диоклецијан допринео нестанку алхемијских текстова. Већина текстова чувала се у Александријској библиотеци коју су многи разарали у више наврата током нове ере. Након тријумфа Османлија над Римом, алхемија почиње да се развија на тлу Близког истока. Тада је почело превођење текстова са грчког и латинског на арапски језик и Багдад постаје оно што је била Александрија – велики центар науке. Тамо су и настали термини као што су алхемија, алкалија и еликсир.

Александријскаprotoхемија је била позната као умеће, и није била призната као наука. Арапски алхемичари у раду приступали тако да су се у томе могли видети елементи научног рада, па је стога арапска алхемија подигнута на виши ниво у односу на Александријску protoхемију. Александријскаprotoхемија је била обавијена делом религије, алегорија и мистицизма да је појединци не би разумели, док се арапска алхемија заснивала на јасним и разумљивим принципима и имала је велики напредак у односу на Александријску protoхемију. Основни циљ арапске алхемије био је потрага за супстанцом која би омогућила претварање метала у злато. Ова супстанца се код арапских алхемичара назива *еликсиром* (*al-iksir*).

Процват арапске алхемије дешавао се упоредо са процватом нове религије, па су обе биле на врхунцу у исто време. Један од првих утемиљавача арапске алхемије је Јакуб Ибн Ал-Сабах (803-870) познат као *ал-Кинди* (Слика 20). Он је тврдио да су алхемијске идеје погрешне и да је трансмутација метала немогућа. Ал-Кинди је био хемичар, практичар, одлично је познавао алхемијске поступке и детаљно их описао у свом делу *Књига о хемији парфема и дестилацијама*. Ова књига је више технолошка, али је у њој описан велики број хемијских поступака и апаратура. На пример, дестилација воденом паром први пут се помиње у овој књизи. У својој књизи описао је бројне рецептуре за изоловање и спрavljaње етеричних уља и мирисних супстанци па га неки с правом сматрају за оца парфемске индустрије. Ова књига у свом називу садржи реч *хемија*, јер су тако Арапи називали вештину прераде и припреме супстанци. Такође је могуће да је реч хемија изведена из кинеске речи за злато. Најбољи приказ звука ове речи у раним кинеским дијалектима вероватно је *ким*, од кога су Арапи могли да извuku своју реч *ал-ким*, од које су Европљани добили речи алхемија и хемија. Алтернативна теорија је да су Арапи добили *al-khem* од египатске речи *Khem*, што значи црна земља а и древни је назив за Египат.



Слика 20. Ал-Кинђи



Слика 21. Гебер

Заједно са мистичним карактером саме алхемије у историји арапске алхемије постоји и мистични хемичар *Џабир ибн Хајан* (Слика 21). Овај мистични алхемичар у европским круговима је познат под именом *Гебер*. Иако се сматра најзначајнијим арапским алхемичарем, који је написао велики број књига, данас се не зна са сигурношћу да ли је овај алхемичар заиста постојао. Претпоставља се да је живео у периоду од 720-815. године. Он је аутор више књига и расправа које су познате као *Џабиров корпус*. Међутим, и овај скуп дела је завршен око 987. године, много касније након Џабирове смрти. И данас је мистерија да ли ове књиге припадају њему, или их је писао неко други.

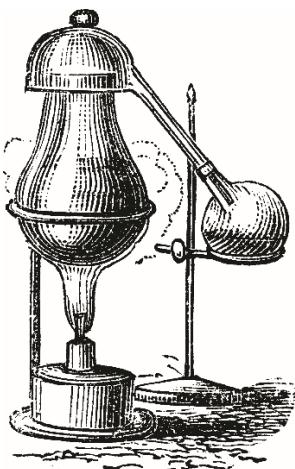
У овим књигама Џабир каже да се метали окарактерисани са четири карактеристике Аристотелових елемената: топло, хладно, суво и влажно. Ове четири карактеристике су заступљене у свим металима у различитим уделима. Злато од свих метала има најбољи удео ових карактеристика. Џабир је усвојио рационалан приступ проблему трансмутације. Основни метал је морао бити третиран неком супстанцом - еликсиром (*al-iksir*) да би се присутне карактеристике поклопиле са пропорцијама злата. Џабир је експериментирао са органским супстанцама биљног и животињског порекла покушавају да добије еликсир. Ова Џабирова логика је еквивалентна Хипократовој (460-370 п.н.е.) логици о уравнотежењу четири телесне течности: слуз, црна и жута жуч и крв. Када је човек болестан њему је потребно дати лек да би успоставио равнотежу ове четири телесне течности. На исти начин метал је потребно третирати еликсиром да би успоставио равнотежу карактеристика и добио злато.

Џабирова теорија о формирању метала је очигледно била заснована на ставовима Аристотела, али је укључивала значајну нову идеју. Аристотел је сматрао да

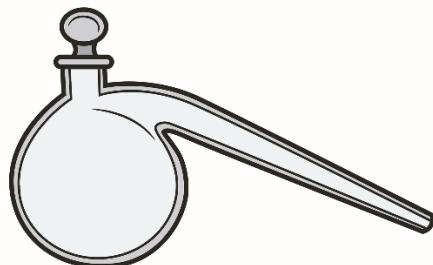
се метали формирају комбинацијом влажног и сувог, а у Џабировим делима ови метали се формирају реакцијом живе и сумпора:

Жива (суштински метал) + сумпор (сагорљив) → било који метал

Жива је сматрана за основни метал због течног агрегатног стања а различити метали би се формирали у зависности од количине живе и сумпора од којег су настали. Сумпор је био принцип сагорљивости. Термин сумпор код арапских алхемичара је вероватно обухватао читав низ једињења сумпора различите чистоће и боје, а када се користио као компонента метала вероватно се односио на испарљиви, запаљиви материјал коме ниједна позната супстанца није тачно одговарала. Исто тако, жива је вероватно само апроксимација испарљивој течној компоненти. Ова теорија је изузетно важна у историји хемије јер идеја да метали садрже сагорљиву компоненту у европској хемији ће бити инспирација за формирање прве хемијске теорије - теорије флогистона. Арапски алхемичари су знали да се загревањем металне живе и жутог сумпора никада неће добити жуто злато већ се добија црни жива(II)-сулфид. Џабиров корпус је садржао упутства за трансмутацију која су била логична, али су била изузетно тешка за спровођење. Када покушај трансмутације не би успео, алхемичар је могао да криви сопствену експерименталну технику, а не основну теорију из корпуса.



Слика 22. Дестилација помоћу алембика



Слика 23. Реторт

Џабир је у потрази за еликсиром вршио многобројне експерименте са дестилатима. Арапски алхемичари су користили алембик (Слика 22) и реторту (Слика 23) као посуде за дестилацију. Реторт се као лабораторијско посуђе појавила у Џабирово време. Методе које је он користио за своје експерименте познате су сваком

модерном хемичару, а такође је документовао методе сублимације, испаравања, филтрације и кристализације. Верује се да је Џабир поставио оквир за извођење и понављање хемијских експеримената, што је знак све веће употребе пре-научне методе међу арапским алхемичарима.

Џабир је веровао да се карактеристике топло, хладно, влажно и суво могу раздвојити лабораторијским поступцима у чистом облику. Да би то учинио, прво је подвргао различите органске материјале сувој дестилацији, што је често резултирало стварањем испарљивих материја (ваздух), течности (вода), запаљивог катрана (ватра) и сувог остатка (пепео). Ово су четири Аристотелова елемента која би требало да буду састављена од две карактеристике, а Џабир је претпоставио да се доминантна карактеристика може изоловати продуженим пречишћавањем. Џабир је сматрао да су карактеристике једноставније супстанце од елемената. Тако се вода, која је хладна и влажна са претежном хладноћом, може поновном дестилацијом претворити у „чисто хладно“. Вода је у почетку морала бити подвргнута циклусу од 70 дестилација а затим још 700 дестилација у присуству средства за сушење - сумпора. Добијена „чиста хладноћа“ је требало да буде сјајна бела чврста супстанца. Влажност би требало да је лепљива супстанца која у додиру са ваздухом изгори, топлота би требало да је прозирна црвенкаста супстанца, а суво прашкаста супстанца. Када би добио чиста својства, алхемичар је требало да их помеша у исправним пропорцијама како би добио еликсир који би могао да користи за третирање основног метала. Метали се по Џабиру састоје од две спољашње и две унутрашње карактеристике. Тако је злато топло и влажно споља, а хладно и суво изнутра. Олово је супротност, споља суво и хладно - изнутра топло и влажно. Обртањем ових карактеристика споља ка унутра може се од олова добити злато, а једино што је потребно је еликсир који би ову промену извршио. Жива је хладна и влажна споља, а топла и сува унутра. Код ње је потребно извршити ротацију хладно - топло. Џабир је веровао да ће то неко остварити уз помоћ еликсира. Ово се на крају и десило у десетом веку када је из унутрашњости – атомског језгра избачен један протон а из спољашњости – електронског омотача један електрон. Џабир није добио никада еликсир за којим је трагао или је дестилацијом органских супстанци богатих азотом успео да добије смешу амонијум-карбоната, амонијум-хидрогенкарбоната и карбамида. Џабир је описао и синетисао бројне супстанце: амонијум-хлорид, оловно-белило и концентровану сирћетну киселину. Џабир је први класификовао познате супстанце тог времена на следеће групе:

- „Духови“ – Испарљиве супстанце и има их пет: сумпор, арсен, жива, камфор и салмијак, односно нишадор (амонијум-хлорид);
- „Метали“ – Олово, калај, злато, сребро, бакар, гвожђе и алпака (легура бакра и никла) и
- „Минерална тела“ – Супстанце које се могу топити и обликовати али не могу се ковати.

Мухамед ибн Закарија ал-Рази (865-925), познат под латинизованим именом *Разис* или *Разес* је био арапски алхемичар и лекар (Слика 24). Одбацио је мистику и окултизам и своје закључке је темељио на чињеницама и експерименталним опажањима. Разрадио је технике дестилације и екстракције и добио је алкохол који је примењивао у медицини у дезинфекционе сврхе. Такође своје знање алхемије је употребио за добијање гипса и фиксирање ломова. Експериментисао је са нафтом па је захваљујући добијеним дестилатима нафте, Багдад у његово време имао асфалтиране улице. Написао је два значајна дела *Књига тајни* и *Књига тајне над тајнама*. Ова дела садрже поглавља о класификацији супстанци, лабораторијском прибору који је ал-Рази користио и хемијским поступцима које је примењивао.

Ал-Рази је класификовао супстанце детаљније од Џабира. Сву материју ал-Рази је поделио на материју биљног, животињског, минералног и осталог порекла. Материја осталог порекла су легуре и синтетисане супстанце које даље дели на супстанце органског и неорганског порекла. Минералне материје је класификовао слично Џабиру: духови (испарљиве супстанце), тела (метали), камените ствари (руде), витриоли (галице), боракси и соли.

Описао је припрему каустичних алкалија третирањем натријум-карбоната или калијум-карбоната (добијених из пепела) гашеним кречом. Реч алкалија потиче од арапског *al-kali*, што значи калцинисани пепео. Каустичне алкалије, заједно са киселим растворима као што су сирће, кисело млеко и лимунов сок биле су познате као *oшtre воде* и биле су широко коришћене као растворачи.

Ал-Рази је сматрао да основна четири елемента одређују агрегатна стања супстанце: чврсто, течно и гасовито а ватра је била узрок ових промена. Принцип живе која одређује метални карактер и сумпора који одређује запаљивост ал-Рази је допунио са соли као једним од основних принципа (Слика 18). Тако је супстанце класификовао на основу запаљивости и салинитета. Од ал-Разија алхемија се грана на

два правца – један који ће се бавити трансмутацијом метала и други који ће бити у служби медицине и касније бити познат као *јатрохемија*.



Слика 24. Ал-Рази



Слика 25. Авицена

Абу Али Ибн Сина (980-1037) или Авицена (Слика 25) је последњи значајан арапски алхемичар који је такође радио у служби медицине. Авицена је у свом делу *Књига оздрављења* имао поглавља о настајању минерала. Он минерале дели на камење, топиве материје, сумпор и соли. Жива се сврстава у топиве материје. Он је био велики противник алхемијских уверења да је трансмутација метала могућа. Он је тврдио да алхемичари могу синтетисати супстанце да имају боју сличну злату или сребру, али те супстанце неће имати својства поменутих метала. Авиценини ставови су извршили значајан утицај на каснију европску алхемију.

3.5. Европска алхемија

Алхемија се у Европи појавила у XII веку. Превођењем књига и списка са арапског на латински језик Европљани су постали свесни алхемијских и медицинских достигнућа Арабљана. Арапска алхемија је у исламском свету имала велики углед и тај углед је сачувала и у Европи. Разлоги због којих је дошло до преноса центра алхемије са истока на запад су јачање Ватикана уз истовремено слабљење исламског света. Енглески свештеник Родер Бејкон (1214-1292) истакао је два циља европске алхемије која су већ поменута у кинеској, индијској и арапској алхемији – трансмутација метала и трагање за еликсиром. Европска алхемија отворила је пут за настајање савремене хемије - науке

о супстанци и њеној промени. Квантитативне методе истраживања трансформисаће алхемију у хемијску науку. Међутим, значај алхемије је процењен тек када је хемија постала самостална и савремена наука. Франсис Бејкон, енглески филозоф је за рад и допринос алхемије рекао: „Алхемија се може упоредити са бајком коју је написао Езоп. Човек је на самрти са својим синовима поделио да је у винограду закопано злато. Копајући, они нису нашли злато, али су преврћући земљу око коренова обезбедили богату бербу. Тако је сигурно потрага и мешање материјала да би се добило злато изнело на видело велики број добрих и плодоносних проналазака и експеримената, како за откривање природе тако и за употребу у човековом животу“. Европска алхемија је дала велики допринос не само хемији, већ је била у служби медицине, фармације и хемијске технологије. Из европске алхемије ће се издвојити једна посебна грана алхемије – јатрохемија.

Европска алхемија се такође користила симболима и алегоријама да би се очувале алхемичарске тајне. Краљ је представљао злато, краљица сребро, птице су често означавале основне Аристотелове елементе. Европску алхемију су пратиле и алегоријске слике међу којима једна од најпознатијих је бакрорез *oratorium et laboratorium*. Овај бакрорез представља храм у којем се алхемичар моли Богу и изводи експерименте. Европски алхемичари су користили појмове „еликсир“ и „камен мудрости“ наизменично.

Ипак, бити европски алхемичар није било лако. Иако су на почетку европске алхемије њом се бавили црквени људи, од којих су неки касније и канонизовани, алхемичаре је касније црква прогањала и пртеривала. Упркос процвату у неким земљама инквизиција је сурово прогонила алхемичаре оптужујући их да се баве магијом. Многи алхемичари су били обични преваранти који су повучени жељом за лаком зарадом своје лажне рецепте носили од двора до двора. Ова група алхемичара је завршавала при дну пакла чак и у Божанственој комедији Дантеа Алигијерија. Насупрот њих, постојала је група алхемичара који су били изузетно добро образовани. Били су познаваоци Џабировог корпуса и открића Александријскихprotoхемичара и одлично су разумели металургију, медицину и филозофију. У већини европских земаља алхемију су финансирали богати племићи, чак и краљеви и цареви. Похлепа за златом и вечним животом омогућавала је алхемичарима да у својим богато опремљеним скupoценим дворским лабораторијима тумаче судбину за свог господара и покушавају да га учине богатим тако што ће претворити метал у злато.

Алберт Велики (1200-1280) познатији као *Albertus Magnus* због великог прилога средњовековној науци, познат је као и *Doktor universalis* због енциклопедијског знања. Био је немачки фратар и једно од првих имена које се везује за европску алхемију (Слика 26). Да ли је био алхемичар и изводио алхемијске експерименте остало је непознаница али је познато његово дело *О металима и минералима*. Своју књигу написао је поучен личним искуством које је стекао обиласком саских рудника и алхемичарских лабораторија. У свом делу прихватио је могућност трансмутације метала али с тим да алхемичар може променити боју метала али не и његова унутрашња својства. Веровао је у Аристотелове елементе и принцип живе и сумпора као металним принципима. У својим делима описао је сирћетну киселину која настаје када честице топлоте и ватре напусте вино и остаје хладна сирћетна киселина. У чистом облику први је издвојио елемент *арсен* око 1250. године, путем редукције арсен(III)-сулфида са сапуном. О њему су након његове смрти остали записи као алхемичару и мађионичару захваљујући текстовима које су анонимни аутори писали под његовим именом. Његов ученик био је Тома Аквински (Слика 27).



Слика 26. Алберт Магнус - фреска из Цркве Санта Марија Рим



Слика 27. Тома Аквински

Тома Аквински (1225-1274) био је италијански свештеник. Познат је по имену *Doctor angelicus* односно анђеоски доктор. Прихватио је Аристотелове идеје и сматрао је алхемију смисленом и сумњао је да је трансмутација метала у лабораторији могућа, нарочито не под утицајем звезда и планета. Инсистирао је на потврди теорије опажањем и експериментима. Тома Аквински је у књизи *О спајању почела изнео* ставове да спајањем праелемената настаје нова супстанца а не њихова смеша.

Енглески свештеник *Роџер Бејкон* (1214-1292) био је енглески свештеник и први Европљанин који је открио састав барута. Био је познат под именом *Doctor mirabilis*, односно чудесни доктор. Он се определио за експерименталну методу за испитивање појава и залагао се за примену математике у алхемији. Алхемију је поделио на два дела спекулативну и оперативну. Спекулативна, односно теоријска алхемија расправља о постанку супстанце и супстанцима док оперативна, односно практична алхемија говори о трансмутацији и бојењу метала.

Поред чињеница које су у Европу донела арапска дела, европски алхемичари су остварили напредак у техникама дестилације. Негде у дванаестом веку, Европљани су дестиловали вино у присуству различитих соли које упијају влагу и произвели дестилат који је био довољно концентрисан да би био запаљив. У тринестом веку ефикасност кондензације је побољшао *Тадеус Алдероти* (1223-1303) који је увео кондензатор са воденим хлађењем. Кондензациона цев била је дуга око метар и урођена у посуду кроз коју се одржавао сталан проток хладне воде. Запаљиви алкохолни раствор произведен овим техникама био је познат као *aqua ardens* што је представљао најфинији дестилат вина. Овај дестилат садржао је 90% етил-алкохола. Тадеов савременик *Арналдо из Виланове* (1235-1311) поновљеном дестилацијом производи *aqua vitae*, или воду живота коју је применио у медицини. *Вода живота*, како је Арналдо назвао, је средство које је олакшавало патње болесника и помагало у исцјењеју током епидемије куге. Он је приметио да овај дестилат појачава мирисе и дејства супстанци које је екстраховао из биљака па је вински дестилат користио за спровђање биљних тинктура. Откриће *aqua vitae* са својом моћи превенције пропадања, као и њеним лековитим својствима, изгледало је као корак ближе открићу правог еликсира живота. *Рамон Ђуљ* (1232-1316) такође је хвалио делотворност и употребу алкохола у медицинске сврхе. Он је успео и да добије још чистији алкохол сушењем са калијум-карбонатом.

Поред добијања што концентрованијег алкохола, у раној европској алхемији је достигнуто највеће технолошко достигнуће након челика. Било је то откриће минералних киселина. Ово откриће описано је у делу *Сума савршенства магистерија* а аутор је непознати алхемичар који се потписао као Гебер. Ово дело се појавило на почетку XIV века у Италији. Узимајући у обзир садржаје, начин и детаље у стилу писања овај алхемичар је добро познавао арапску алхемију и многа запажања стекао сопственим искуством. На основу описа и резултата експеримената био је врстан експериментатор. Касније је откривено да је писац овог дела свештеник Павао из Таранта. У књизи се налазе и поглавља где се описују супстанце као што су метали,

сумпор и соли. Пажљиво су и описане методе којима се може утврдити веродостојност злата и сребра. Постоје и делови где се користи термин афинитет према живи. Иначе термин *афинитет* је увео у хемију Алберт Велики. Према Геберу афинитет према живи иде следећим редом: злато, калај, олово, сребро, бакар и гвожђе. Тим редом у овим елементима се смањује удео живиног принципа а повећава удео сумпора. У овој књизи се налази и детаљан опис *антимона*.

Најважније откриће у овој књизи је ипак откриће минералних киселина. Витриоли (старо име за сулфатне соли) су загревани на високој температури и кондензационе паре су биле концентрована сумпорна киселина. Овај напредак се вероватно дододго не толико као резултат побољшаних техника дестилације већ као последица способности да се направи апаратура који би издржала корозивни производ. Загревање витриола са шалитром (калијум-нитрат) резултирало је производњом азотне киселине, која је убрзо нашла примену у одвајању сребра и бакра од злата. Додавање хлороводоничне киселине азотној киселини дало је царску воду – *aqua regia*, која растворава злато. Овим открићем многе хемијске реакције су могле бити извршене и многе нерастворљиве руде и минерали су постали растворљиви.

Међутим после овако успешног периода долази до поновног повлачења алхемичара и забране алхемијске делатности. Папа Јован XXII 1317. године доноси акт којим ограничава алхемијско деловање. Права револуција у хемији почеће Гутенберговом штампаријом у XV веку када стручна гледишта више неће остати позната само алхемичарима већ и шире.

3.6. Примењена и практична алхемија

Алхемија није била практична наука због својих узалудних потрага за каменом мудрости и еликсиром. Да би алхемија била практична, сматрало се да би требало да буде у служби осталих наука и на добробит друштва. За овај преображај највећу улогу су имали лекари и фармацеути који су применом алхемијских знања створили нову грану алхемије у служби медицине која се назива *јатрохемија*. Међутим, алхемија се нашла и у служби технологије и прва примена алхемије је била за одређивање квалитета руда.

У Немачкој, у Франкфурту, је изашла књижница (1574. године) која је била нека врста упутства за одређивање квалитета метала и легура са прибором и

експериментима. Овде су алхемијски поступци уствари хемијски. Ваноко Бирингучо (1480-1539) објавио је прво значајно дело које се тицало металургије и рударства под насловом *О пиротехници*. Ово дело је одштампано годину дана након његове смрти. Поред неких алхемијских схватања, ова књига садржи опис најважнијих руда и поступке њихове прераде до метала. Руде које се нису могле истопити назвао је полуминералима. У књизи се помиње и припрема легура челика, месинга, каламине и других. Књига садржи детаљан опис поступака рафинације, купелације, амалгамације, припреме азотне киселине из стипсе и шалитре алхемијским поступцима дестилације и сублимације како их је Бирингучо назвао. На истом подручју прославио се и *Георг Бауер* (1494-1555) познат под именом Агрикола (Слика 28). Агриколино дело *О рударству и металима* објављено је 1556. године, годину дана након његове смрти (Слика 29).



Слика 28. Георг Бауер Агрикола

GEORGII AGRICOLAE
DE RE METALLICA LIBRI XII. Q.VI.
bus Officia, Instrumenta, Machinae, ac omnia deniq; ad Metallicam
speculantia, non modo luculentissime describuntur, sed & per
effigies, suis locis insertas, adiunctis Latinis, Germanicisq; appellatis
rationibus ita ob oculos ponuntur, ut clarissimi tradi non possint.
R I V S D E M
DE ANIMANTIBVS SVBTERANEIS Liber, ab Autorere
cognitissimum Indicibus diuersis, quicquid in opere tractatum est,
pulchre demonstranibus.

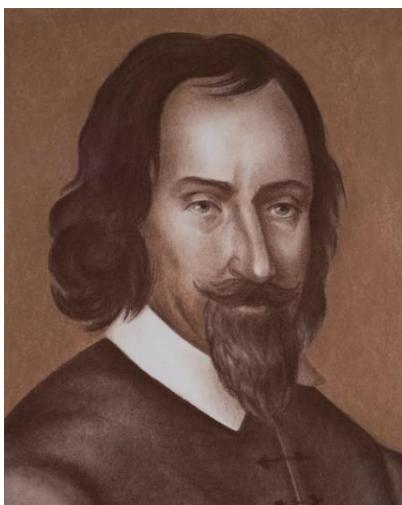


Слика 29. Насловна страна књиге
О рударству и металима

Агриколино дело се користило као уџбеник наредних 300 година. Своја запажања у књизи описао је из личних искуства посетама немачким рудницима, топионицама и лабораторијама. Ово је најдетаљнији уџбеник који садржи комплетан опис руда и технолошких поступака њихове прераде тако да Агриколу многи сматрају за оца минерологије. Агрикола класификује минерале на основу физичких својстава: боја, укус, мирис, облика, величина и тврдоћа. Такође, у књизи се налазе описи болести које су захватале рударе, као и описи рудних жила тако да је Агриколин допринос и медицини и геологији приметан. Због прецизних описа хемијских и технолошких поступака Агриколу многи сврставају у хемичаре.

С поменутим књигама и периодом ренесансе почела је и ренесанса у хемији. Хемијска знања ширила су се Европом, до душе не као хемијски уџбеници већ као примењена хемија у технологији и металургији. Бирингуч и Агрикола дају потпуну слику о хемијској технологији шеснаестог века. Они описују припрему сумпора, производњу минералних киселина, екстракцију живе и припрему других материјала који су коришћени у металуршким процесима. Уз помоћ њихових јасних упутстава, свако је могао поновити рад који су описали. Тиме су знатно помогли у експанзији производње хемикалија, обраде руда, као и саме хемије. Сама алхемија која је била у служби металургије и технологије, које су биле њен једини циљ, није одвојена као посебна област, која би се можда назавала технохемија, већ је постојала као примењена или практична хемија која се наставила и у XVII веку.

На самом почетку око 1608. године описана је производња „пушљиве“ сумпорне киселине у делу *О дестилацијама* италијанског природњака Ђованија Дела Порте (1517-1615). Ова киселина је добијена сувом дестилацијом зелене галице - гвожђе(II)-сулфата. У XVII веку је осавремењен и поступак производње минералних киселина и ова заслуга се приписује немачком алхемичару Јохану Рудолфу Глауберу (1604-1670). Глаубер (Слика 30) је усавршио поступке припреме ових киселина чиме почиње експанзија у њиховој примени.



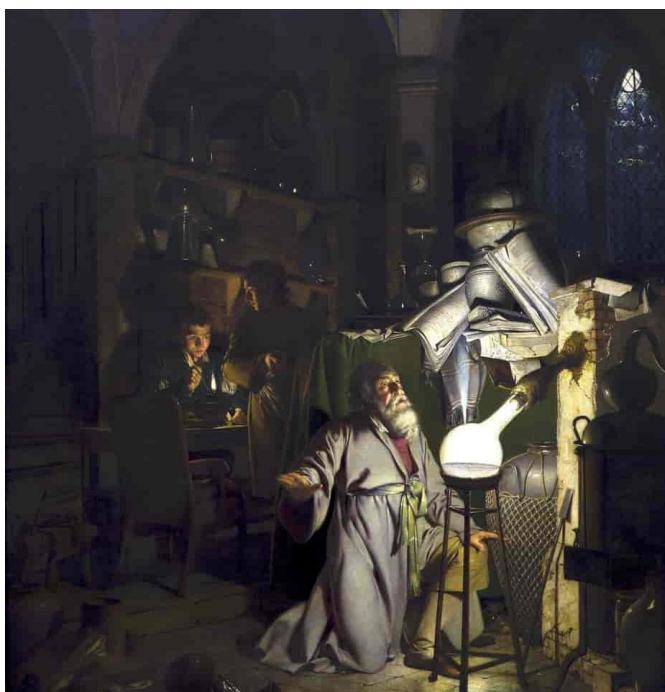
Слика 30. Јохан Рудолф Глаубер



Слика 31. Експеримент „Хемијски врт“

Глаубер је своју практичну хемију научио обилазећи бројне лабораторије у различitim деловима Европе. Креирао је нове типове пећи, које су омогућавале постизање виших температура. Посебно је упамћен по својим препаратима минералних

киселина и њихових соли. Схватио је да је сумпорна киселина добијена сагоревањем сумпора иста супстанца као и уље добијено загревањем зелене галице - гвожђе(II)-сулфата. Хлороводоничну и азотну киселину Глаубер је добио дејством сумпорне киселине на соли натријум-хлорид и калијум-нитрат. Глаубер је правио неке од својих хемикалија у великом размерама и зарађивао је за живот од њихове продаје. Вредност хемије за њега је управо била њена примена па се са правом може се сматрати раним индустријским хемичарем. Када је био оболео од пегавца лечио се водом из једне бање надомак Беча. Након излечења заинтересовао се за минералне воде и соли па су оне и постале фокус његових истраживања. Развио је неколико поступака за добијање соли, међу којима је и двострука измена. Један од његових најпознатијих производа био је *sal mirabile* (чудесна со) која је по саставу натријум-сулфат-декахидрат. За својства ове соли је тврдио да су чудесна и лековита, а ово јединство је још увек познато као *Глауберова со* и користи се као лаксатив. Топљењем соде (натријум-карбоната) и песка (силицијум-диоксида) добио је „водено стакло“ (натријум-силикат). Захваљујући овом проналаску описао је експеримент познат као „хемијски-врт“ (Слика 31).



Слика 32. Хениг Бранđ открива фосфор (Насликао Џозеф Рајт)

Практичној алхемији се приписује откриће европског порцелана. Ово је загонетка коју европски алхемичари нису успели да реше све до XVIII века, тачније

1708. године. Тајна порцелана је била у додатку беле глине, односно каолина поред фелдспата и кварца. Алхемијски ставови бивају све више напуштани током XVII века. Једно од последњих открића алхемичара које је касније нашло практичну примену је *откриће фосфора*. Фосфор је откривен случајно од стране немачког трговца и заљубљеника у алхемију Хенига Бранда (1630-1710). Хениг Бранд (Слика 32) се сматра за последњег хемичара који је трајагајући за каменом мудрости случајно открио фосфор.

Бранд је дестилујући мокраћу успео да добије фосфор. Загревајући супстанцу – суви остатак након дестилације приметио је да та супстанца у мраку сија и дао јој је назив према грчкој речи за светлећи. Алхемичари су веровали да су добили камен мудрости, због ефекта ове супстанце. Бранд је покушавао да добије злато користећи овај „камен мудрости“ међутим од њега је успео да добије само финансијску зараду продајући свој рецепт за добијање фосфора.

3.7. Јатрохемија

Кроз причу о алхемији учстало се понављају два појма – камен мудрости који би омогућио трансмутацију метала у злато и еликсир који би омогућио вечну младост, дуг живот или чак бесмртност. Ова потрага за еликсиром, чудесним леком, у неку руку је можда и утицала да се цела једна грана алхемије посвети примени алхемије у медицинске сврхе. Ова грана је позната као јатрохемија. Иако су првенствено алхемичари са истока трагали за лековима и европска алхемија је имала своје представнике. Већ су претходно поменути Рамон Љуль и Арналдо из Виланове који су увели употребу алкохола (познатог као *aqua vitae*) у медицинске сврхе. Ипак најзначајнији представник јатрохемије је *Парацелзус* који је и сам дао назив алкохол

Теофраст Бомбастус фон Хоенајм (1493-1541) познатији под именом Парацелзус (што значи већи од Целзуса, славног римског лекара из I века) био је швајцарски лекар и јатрохемичар. Овај доктор медицине преке нарави себе је сматрао за Немца иако је био Швајцарац. Чак је и предавања држао на немачком језику. Колико је Парацелзус био необична личност показује и његово прво предавање у Базелу када је пред студентима запалио књиге које су написали Гален (грчки лекар из II века) и Авицена сматрајући да су њихова дела застарела. Због овога је морао да се одсели из града, а своја учења је предавао широм Европе.



Слика 33. Парацелзус (Портрет насликао Квентин Масејс)

Парацелзус (Слика 33) је сматрао да алхемија треба да обухвати све процесе којима се супстанца мења и прилагођава за нову сврху. Иако је веровао у могућност трансмутације, проширио је обим алхемије да укључи све промене које би смо сада сматрали хемијским. Такође је веровао да је варење алхемијски процес, за који је мислио да је под контролом бића званог *Археј*. Парацелзус планете и звезде није поистовећивао са елементима већ са органима људског тела. Сунце је било мозак, Месец срце, Меркур плућа, Јупитер јетра, Венера бубрези а Марс је жуч. Парацелзус је веровао да биљке, метали и минерали садрже животни дух а да алхемичар може да издвоји овај део који ће му послужити за добијање универзалног лека - лека који би лечио сваку болест а кога је назвао *arcanum*. Сматрао је да је и смртоносни отров у неким ситуацијама лек и имао свест да је кључан однос токсичности и дозе. Његова изрека је „Све ствари су отровне и ништа није без отрова; само је доза оно што чини да нека ствар није отров“. У складу са његовом изреком увео је мале дозе живе и њених једињења у третман лечења сифилиса који је тада харао Европом.

Посебно се концентрисао на производњу лекова и залагао се за употребу низа супстанци у медицинској пракси. Сматрао је да је то једини циљ алхемије. Алхемију је делио на две велике целине на основу праваца којим су требале да се баве. Једна од њих је била она која покушава да добије злато - *alchemia transmutatoria* а друга она која служи за спрavljanje лекова - *alchemia medica*. Парацелзус је у својим лековима које је спрavљao највише користио живина и антимонова једињења. Антимонова једињења су

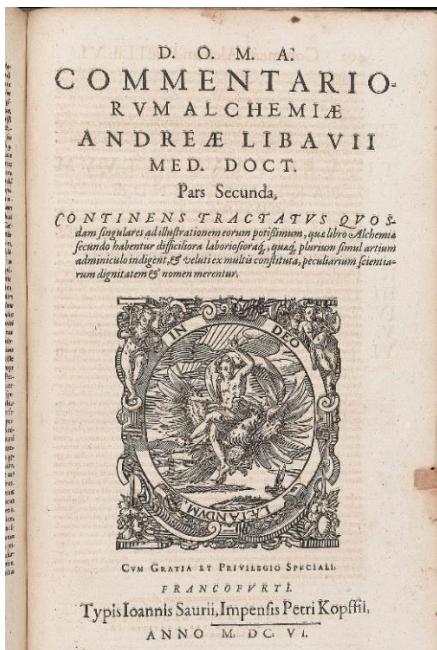
познат лаксатив и у то време су се давала болесницима, а подстицала су и одвикавање од алкохола, конкретно вина, јер би се наградио антимон(V)-тартарат, који такође има лаксативни ефекат.

Парацелзус је дао и важан допринос хемији. Он је проширио теорију о три принципа жива, сумпор и со тако да када је дрво сагоревало, запаљива компонента је поистовећена са сумпором, испарљива компонента са живом и пепео који је остао са соли. Састав свих супстанци могао би се изразити у терминима ова три принципа, или *tria prima*. Као и у претходним теоријама, сумпор, жива и со се нису поистовећивали са супстанцима са тим називима, већ са њиховим суштинским својствима. Сумпор је осликао сагорљивост, жива испарљивост, а со чврстоћу и ватросталност. Ова три принципа поставиће темеље *теорији флогистона*.

Парацелзусова дела била су инспирација многим каснијим хемичарима. Трагајући за лековитим дејствима супстанци, јатрохемичари су произвели велики број нових супстанци, као што је *диетил-етар* којег је добио Валериј Кордус (1515-1544) дејством концентроване сумпорне киселине на алкохол. Вероватно најпознатији јатрохемичар који је користио антимон у лечењу након Парацелзуса био је Базил Валентин, иако се верује да таква особа није постојала и да су његове књиге вероватно дело издавача Јохана Толдеа (1565-1614). Најпознатија књига која се приписује Валентину је *Тријумфална кола од антимона*. Овај рад је описао припрему низа соли антимона и њихову употребу у медицини. Поред примене антимонових соли у овом делу описане су минералне киселине и начини њиховог добијања из галица, бројни метали и њихови оксиди, тако да се ово дело може сматрати једним од првих уџбеника неорганске хемије тог времена. Један од најзначајних уџбеника под називом *Алхемија* написао је Андреас Либай (1540-1616), познат као Либавијус. Овај уџбеник је изашао 1597. године а друго издање је изашло 1606. године. У другом издању прихватио је назив и порекло имена хемија.

Његова књига је била подељена на две тематске целине. Прва се бавила хемијским поступцима, а друга припремом супстанци. Као и његови савременици, Либавијус је прихватио могућност прављења злата, а многе хемијске промене је сматрао неком врстом трансмутације. Његова књига је више наглашавала практичну него теоријску страну алхемије и била је важна одскочна даска ка формирању хемије као независне науке. Описи практичних рецептура за припрему супстанци су јасни и Алхемија је први уџбеник у ком је хемија почела нагињати полако ка самосталној науци и предмету. Тако да овог уџбеника могло се говорити о хемији као примењеној науци. У

свом уџбенику (Слика 34) описао је припремање царске воде, калај-тетрахлорида и олово(II)-нитрата.



Слика 34. Прва страница другог издања
Либавијусове Алхемије



Слика 35. Јан Баптиста ван Хелмонт

Можда најважнији следбеник Парацелзуса је фламански лекар Јан Баптиста ван Хелмонт (1579-1644). Ван Хелмонт (Слика 35) је један од првих који је увео мерење у хемији. Ван Хелмонт је одбацио Парацелзусово учење о елементима и принципима, а као праве елементе је истицао воду и ваздух, при чему ваздух не може бити промењен у било коју другу супстанцу. Да је вода елемент доказивао је у експерименту са заливањем врбе у једној посуди са земљом. Након пет година врба је порасла, а количина земље у посуди се није променила што говори у прилог да је узрок раста врбе вода. По њему се сва вода претворила у дрво врбе.

Схватио је да када се метал „раствори“ у киселини, на пример када се на сребро делује азотном киселином, сребро је скривено у раствору и може се накнадно повратити. Увидео је да када један метал исталожи други из раствора нема трансмутације као што је Парацелзус мислио. Оно што утиче да дође до хемијске промене ван Хелмонт је назвао *ферментом*. То је безобличан и невидљив принцип који узрокује да се деси промена којој се не види узрок.

Ван Хелмонтов велики допринос је да је он сковао појам *газ* и препознао гасове као нову класу супстанци. Открио је да када се загреје дрвени угљ, остаје само око 2% пепела и закључио да је изашло 98% гаса. Овај гас назвао је *шумски гас* односно *gas sylvestre*. Утврдио је да овај гас има иста својства као гас добијен ферментацијом. Када је затворио посуду и загревао угљ приметио је да се маса није променила. Када се гас ствара у затвореној посуди, на пример када азотна киселина дође у контакт са амонијум-хлоридом суд експлодира услед ослобођеног гаса. Ван Хелмонт је за такве супстанце схватио да се не могу укротити и назив за њих је извео из грчке речи *chaos*. Он је препознао да постоје различите врсте гасова са различитим својствима. Међу осталим гасовима које је помињао Ван Хелмонт били су *црвени гас* (азот(IV)-оксид) настао када се азотна киселина помеша са сребром и *масни гас* (*gas pingue*), запаљиви гас настао сувом дестилацијом и распадањем органске материје. Главни састојци масног гаса, односно гасне смеше, били су водоник, метан и угљен-моноксид.

До ван Хелмонтовог открића најпознатија гасовита супстанца био је сам ваздух. Неминовно је да су се током алхемијских експеримената у реакцијама добијале различите гасовите супстанце које су алхемичари називали „воздусима“ или „спиритусима“. Ван Хелмонтова истраживања увела су мерења у хемију и гасове као најпростије облике материје. Увођење квантитативности отвориће пут у модерни свет хемије са фокусом на гасове и мерење где ће бити откривени нови елементи, успостављена прва хемијска теорија и хемија бити утемељена као самостална наука. Са ван Хелмомтом почиње раздобље где фокус са алхемије и трансмутације метала прелази на хемију и хемијски важна открића.

4. ОД АЛХЕМИЈЕ ДО ХЕМИЈЕ

Један од најзначајних периода у историји науке је XVII век. У овом периоду модерна наука почела је да настаје и спровом се овај период назива *Научном револуцијом*. До краја седамнаестог века нова наука - хемија пружала је нова објашњења за својства материјала и њихове трансформације, а алхемичарски сан о прављењу злата почeo је да бледи. Ипак, као ни било која друга револуција, ни револуција у хемији није била лак процес. У XVII веку астрономија је била потпуно развијена, користила математичке операције за своја израчунавања, Кеплерове законе кретања планета око Сунца и била егзактзна наука одвојена од астрологије. Физика је добила Њутнове законе земаљске и небеске механике. А хемија је ипак каскала у одређеној мери. Питагора и Питагорејци су тврдили да се у природи све може описати бројем, али хемичари тог времена су ипак остали при ставу да се материја не може третирати на тај начин. Ипак, један ветар у леђа утемељењу хемије као науке дао је ван Хелмонтов рад са ваздухом и откриће гаса као облика материје. Други ветар у леђа било је откриће италијанског физичара *Еванђелисте Торичелија* (1608-1647) да ваздух врши притисак. Гасовите супстанце нису више биле мистерија и очигледна је била њихова разлика по агрегатном стању у односу на чврсте и течне супстанце. Торичелијева сазнања ширила су се Европом. Атмосферски притисак најбоље је демонстрирао *Ото фон Герике* (1602-1686) који је на ефектан начин користећи своју ваздушну пумпу постигао вакуум. Користећи две спојене металне полулопте Герике је уз помоћ своје пумпе извукao ваздух из њих, а затим за крајеве полулопти везао коње и упрегао их али се лопте нису могле раздвојити због ваздушног притиска. Међутим, када би само притиснуо дугме на једној од полулопти и омогућио ваздуху да уђе унутра лопте би се раздвојиле. Овај оглед је дошао до Британског острва и изазвао велику пажњу код енглеског хемичара *Роберта Бојла* (1627-1691). Он је наставио да врши експерименте са гасовима, формулишући један гасни закон и стављајући у фокус проблем сагревања који ће многим долазећим хемичарима постати примарни задатак који ће покушавати да реше. Од Бојла се све више користити реч хемичар umесто алхемичар и он је један од првих који је хемију погурао ка самосталној науци.

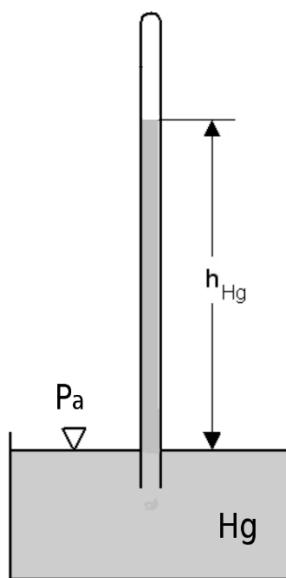
4.1. Бојлов закон

Роберт Бојл (Слика 36) био је ирски хемичар који је већи део свог живота провео у Енглеској. Један је од оснивача Краљевског друштва енглеске академије наука. Поред хемије бавио се проблемима специфичне густине, рефракције, електрицитета и хидростатике.

Када је чуо за Торичелијеве и фон Герикове резултате заинтересовао се за проблеме са гасовима. Торичели је показао да када се стаклена цев дужине један метар (Слика 37) испуни живом и урони у посуду са живом равнотежа која се постиже је да је висина живиног стуба $h_{Hg}=760\text{ mm}$. Ово је равнотежа ваздушног притиска P_a и представља нормалан атмосферски притисак. Герике је потврдио постојање атмосферског притиска како је већ претходно поменуто. Овим је опрвгнута и Аристотелова тврђња да ваздух иде према горе, и да вакуум не постоји јер га је сам Герике произвео.



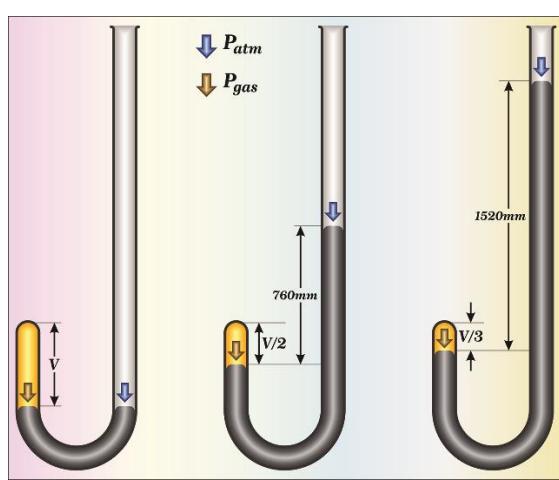
Слика 36. Портрет Роберта Бојла



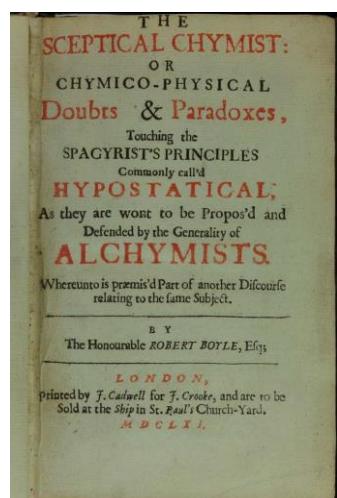
Слика 37. Торичелијев експеримент

Роберт Бојл је током боравка на Оксфорду у сарадњи са својим асистентом Робертом Хуком (1635-1703) конструисао ваздушну пумпу налик фон Гериковој 1657. године. Бојл и Хук су извели велики број експеримената којим су испистивали својства супстанци у вакууму и резултати су описани у књизи *Нови физичко-механички*

експерименти који се тичу еластичности ваздуха. Даље експериментисање ишло је у смеру испитивања зависности запремине и притиска гаса у затвореном систему. У ту сврху Бојл је конструисао стаклену цев у облику латиничног слова U неједнаких кракова са затвореним краћим крајем (Слика 38). Уливањем живе успоставила се равнотежа између притисака. Доливањем исте количине живе запремина ваздуха у краћем краку се смањила на пола а притисак тј. висина живиног стуба у дужем краку цеви се повећала за 760 mm. Додавањем још једном исте количине, запремина ваздуха у краћем краку је пала на трећину првобитне а висина стуба живе у дужем краку је сада била 1520 mm. На овај начин Бојл је доказао да се ваздух може посматрати као било која чврста или течна супстанца и дефинисао *Бојлов закон* да је запремина затвореног суда обрнуто пропорционална притиску односно да је производ притиска и запремине константан односно $p \times V = const.$ У савременим уџбеницима, овај закон се назива *Бојл-Маритов закон*. За то је заслужан француски физичар *Едме Мариот* (1620-1684) који је доказао 17 година касније, тачније 1679. године да температура мора бити такође константна. Овај закон је велико откриће, први закон који ће дати велики допринос развоју физичке хемије о чему ће бити више речи у наредним поглављима. Ипак, Бојл је значајнији за хемију јер се сматра за оснивача савремене хемије. За то је заслужан због дела *Сkeptical хемичар: или хемијско-физичке сумње и парадокси* (Слика 39) које је објавио 1661. године. У самом наслову књиге већ се види реч хемичар, а не алхемичар јер ово дело је изазвало код Бојла сумњу у неке алхемијске ставове.



Слика 38. Илустрација Бојловог закона



Слика 39. Скептични хемичар
насловна страна

4.2. Методолошки концепт савремене хемије

Бојл је своје идеје поткрепио логиком и поновљеним позивањем на експеримент. Он је у идеју да су сва једињења састављена од иста три принципа (живи, сумпор и со) или четири елемента (вода, ваздух, земља и ватра) изразио веома велику сумњу. Према Аристотелу, када дрво гори, заостаје земља а ватра, вода и ваздух излазе из дрвета. Метали када се спале остављали су пепео (земља - уствари метални оксид који је у већини случајева прашкаста супстанца), осим злата и сребра који су били савршени метали које су алхемичари и жудели да добију. Дуги низ година се веровало да ће ватра разградити све материјале на њихове елементе, али Бојл је истакао да ће број добијених производа варирати у зависности од методе којом је ватра примењена. Тако је дрво загрејано у затвореној реторти давало уље, сирће, воду и ћумур, а када се загревало на отвореном давало је само пепео и чађ. Такође, Бојл шаље опомену хемичарима да се неке ствари без експерименталног доказа не могу узимати као почела.

Већ на самом почетку Скептичног хемичара Бојл је предложио корпускуларно разматрање о грађи материје. Бојл је веровао да је сва материја састављена од исте врсте *крајњих честица* (*particles*) и да су елементи састављени од различитих група или „примитивних коалиција“ ових честица. Ове „примитивне коалиције“ називају се *клasterима*. Није дао примере елемената, али је веровао да би њихов број могао бити много већи од три или четири које су претпостављали алхемичари. Својства елемената објашњавала су се величином, обликом и кретањем група честица од којих су састављени, а хемијске реакције би се могле објаснити преуређивањем ових група. Бојлова критика старих идеја имала је мало непосредног ефекта на савремену хемијску мисао, јер није био у стању да предложи листу елемената који би заменили три принципа или четири Аристотелова елемента. Две супстанце које међусобно реагују сматрају се елементима и граде једињење. Израз елемент овде има практично значење. Бојл је неку супстанцу сматрао елементом, док се не дође до могућности и методе да се докаже супротно, односно да се растави на једноставније елементе. Бојл је такође међусобно разликовао појмове елемент, једињење и смеша.

Заступао је став да је микросвет сличан макросвету и да механика која важи у макросвету важи и у микросвету доводећи у аналогију ова два света као цепни сат и сат на кули. Бојл каже да оба сата раде на истом принципу. Зато се за њега каже да је његова филозофија механичка и он је сматрао да све то важи у микросвету.

Његова важност лежи у чињеници да је помогао да се хемија ослободи од стarih начина мишљења. Почеко је да помера нагласак теоријске спекулације са питања *зашто* је дошло до хемијске реакције на то *како* је дошло до реакције (што је Бојл покушао да уради у смислу честица). Бојл је оснивач савремене хемије јер је сматрао да се хемијом треба бавити ради ње саме. Алхемију и јатрохемију сматрао је примењеним хемијама. Увео је експеримент и тиме хемију поставио на темеље егзактне науке тражећи да се свака тврђња провери у пракси. Поставио је дефиницију елемента, кластера (који ће касније постати молекули), једињења и смеше.

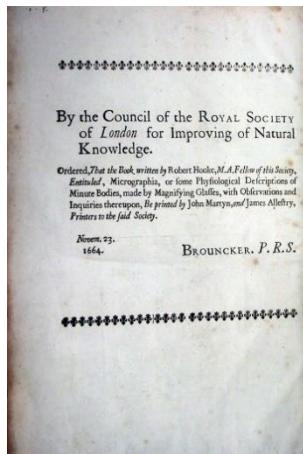
Ипак, Бојл, који је био зачетник хемије, веровао је у трансмутацију метала и да метали нису елементи и да се могу претворити један у други. Захтевао је да се сваки алхемијски експеримент провери у пракси. Упркос томе, Бојла не треба памтити по алхемијским убеђењима већ као неког ко је у Енглеску донео нову науку и покренуо научну револуцију.

4.3. Почетак решавања проблема сагоревања

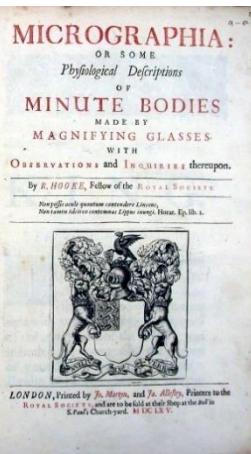
Конструкцијом ваздушне пумпе Бојл је посветио део својих истраживања гасовима. У времену које следи хемичари ће проучавати проблеме сагоревања, дисања и рђања. Ван Хелмонт је показао да шумски гас има иста својства као гас добијен ферментацијом. Бојл је приметио да у затвореном стакленом балону када се извуче ваздух долази до гашења свеће и угинућа животиња. Користећи ваздушну пумпу, Бојл је спровео и експерименте сагоревања супстанци. Његов експеримент се састојао да у посуду стави усијану гвоздену плочу, направи вакуум, а затим да комад запаљивог материјала стави на плочу. Супстанца попут сумпора није сагоревала у вакууму, али јесте када се пусти ваздух унутра. Бојл је вршио и експерименте у којима је жаро метале тако што их је снажно загревао у затвореним стакленим ретортама. Када је реторта отворена, открио је да је формирани *калкс* (*calx – оксид метала*) има већу масу од првобитног метала. Закључио је да су честице ватре, за које је мислио да имају масу, пролазиле кроз стакло и спајале се са металом. Бојл је на тај начин *сагоревање* дефинисао као продирање честица ватре у метал.

Роберт Хук (1635-1703), Бојлов асистент познати је британски научник. Он је конструисао микроскоп и познат је по закону еластичности који носи име по њему. Он је објавио једно поглавље у својој књизи *Микрографија* (Слика 40) које покушава да

објасни феномен сагоревања. Хук је веровао да запаљиви материјали садрже принцип сумпора и да ваздух делује као растворач за сумпорна тела. Ваздух садржи један део који растворава сагорљиву компоненту. Током тог процеса растворавања ослобађају се топлота и ватра под дејством супстанце из ваздуха. Слична или идентична супстанца се налази везана у шалитри (калијум-нитрат). Роберт Хук је овим објашњењем сматрао да сагоревање није хемијска реакција.



Слика 39. Насловна страна књиге Микрографија



Слика 41. Џон Мејо

Даљи рад на сагоревању наставо је енглески хемичар Џон Мејо (1641-1679). Мејо (Слика 41) је препознао сличност између сагоревања, дисања и оксидације метала. Џон Мејо је дао велики допринос у тумачењу ових феномена у књизи објављеној 1674. године у којој је написао поглавља у којим је теорију сагоревања подржао експерименталним доказима. Мејо је изводио експерименте са свећом и мишем у затвореном суду изнад воде у којем је разапео свињски мехур и омогућио да свећа може мирно да стоји и миш да не упадне у воду. Приметио је да се сагоревањем свеће и дисањем вода пење у посуду, односно да долази до смањења запремине. Закључио је да се док се свећа не угаси и миш не угине троши један део ваздуха. Џон Мејо је процес горења објаснио као хемијско спајање једног дела ваздуха, којег је назвао „нитро-ваздушни спирит“, и супстанце која сагорева. Овај део ваздуха заступљен је у „киселом делу шалитре“. Према Мејову, азотна киселина је садржавала кисели део шалитре. Открио је да је само један део ваздуха био укључен у сагоревање. Мејо је закључио да ваздух садржи ове нитро-ваздушне честице које подржавају сагоревање и дисање и још један већи део који је инертан. До емисије топлоте и светlostи приликом сагоревања долази при судару сумпорастих честица и честица ваздуха. Мејо је сматрао да се крв

загрева као резултат дисања, јер у плућима долази до предаје нитро-воздушних честица крви која их носи кроз тело и да у телу долази до сагоревања и на тај начин грејања организма.

Као и Бојл и други пре њега, Мејо је открио да се маса метала повећава сагоревањем. Међутим, док је Бојл веровао да је то због комбинације метала са честицама ватре, Мејо је сматрао да се метал комбинује са нитро-воздушним спиритом из ваздуха. Мејо је схватио да је ваздух смеша састављена из већег инертног дела и мањег дела који ступа у хемијску реакцију са металом и потребан је за сагоревање и дисање. Међутим, у то време још увек није била развијена пнеуматска када којом би се могли скупљати гасови. У међувремену, феномени сагоревања, дисања и оксидације метала дефинисани су у оквиру *теорије флогистона*. Експерименти са гасовима постaju фокус хемичара и наступа период који се назива *пнеуматска хемија*.

5. ТЕОРИЈА ФЛОГИСТОНА И ПНЕУМАТСКА ХЕМИЈА

У другој половини XVII века повећало се интересовање за улогом ватре и ваздуха у процесима сагоревања, рђања и дисања. Сматрало се да горењем из материје излазе пламен, топлота, чађ и водена пара. Сматрано је да је за горење заслужан сумпор. Метали су такође сагревали. Загревање метала на високој температури у присуству ваздуха је процес *калицинације* при чему се добијао оксид метала познат као калкс. За разлику од дрвета, уља, воска или сумпора метали су сагоревањем добијали на маси. Сматарно је да је ваздух је супстанца која помаже сагоревање али у самом не учествује. Џон Мејо је доказао у својим експериментима да ваздух учествује у процесима дисања и сагоревања, међутим, његова открића нису имала много утицаја на хемичаре тог времена. Један од разлога је тај што је Роберт Бојл био научник већег утицаја од Џона Мејоа па га у својим расправама никада није поменуо. Бојлово тумачење оксидације метала продирањем честица ватре у метал је било на широко прихваћено. Такође, Мејо је све запаљиве супстанце називао сумпорастим па су се хемичари тог времена њему наругивали називајући његова истраживања називали науком сумпора и шалитре.

Трагање за почелима, улогом ваздуха у процесу сагоревања изнедрило је прву хемијску теорију. Бојл је објашњавао хемијску промену у смислу преуређивања честица, али није била од користи у систематизацији хемије тог времена. Зато су се други хемичари тог времена ухватили у коштац и покушали да реше овај проблем. Решавање овог проблема, изнеће на видело теорију флогистона.

5.1. Теорија флогистона

Дуго се сматрало очигледним да сагоревање представља разлагање материјала на једноставније супстанце. Јохан Јоаким Бехер (1635-1682) је покушао да реши овај проблем у свом делу *Подземна физика* које је изашло 1667. године. Бехер је одбацио Аристотелове елементе и сугерисао да су сва тела састављена од воде и од три типа земље: *масна, живина и камена земља*. Вода и земља су супстанце које се не могу раставити даље па их је зато узео за елементе. Ваздух је само споредна ствар.

Камена или стаклена земља (*terra prima* или *terra lapidea*) даје телима облик и чврстину и она не гори. Масна земља (*terra secunda* или *terra pinguis*) телима даје укус,

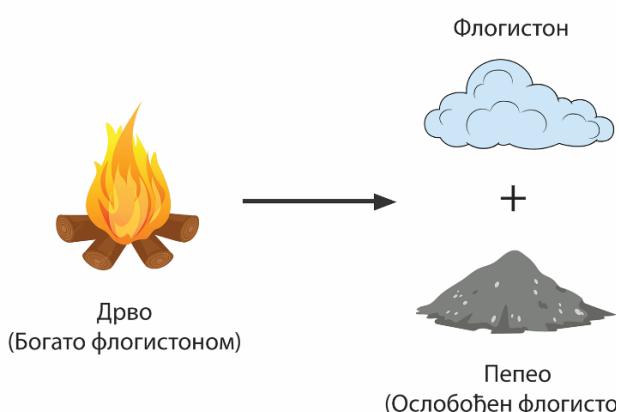
Теорија флогистона и пнеуматска хемија

мирис, боју и сагорљивост. Садрже је све органске супстанце али и метали којима она даје сјај који нестаје приликом сагоревања. Масну земљу Бехер је неколико пута у свом делу назвао флогистон према грчкој речи *phlogistos* што значи сагорљив. Живина земља (*terra tertia* или *terra mercurialis*) телима даје тежину, растегљивост и испарљивост. Металима ова земља даје ковност, густину и одређује температуру топљења. Бехер је у својим радовима први употребио реч *реакција* у значењу међусобног хемијског деловања супстанци. Био је алхемичар и сматрао је да је алхемија у служби металургије

Бехерову масну земљу под називом флогистон преuzeо је Георг Ернест Штал (1659-1734) и учинио је принципом горења под именом *флогистон*. Штал је (Слика 42) тврдио да приликом сагоревања долази до одласка флогистона из материјала. Тако на пример, сагоревањем дрвета долази до стварања пепела и отпуштања флогистона (Слика 43).



Слика 42. Ернест Штал

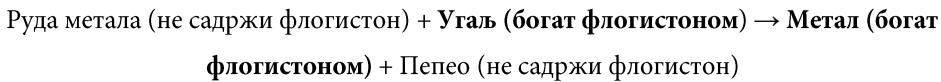


Слика 43. Илустрација феномена сагоревање флогистонском теоријом

Флогистон се могао откристи тек када је иза себе оставио материјал који га садржи и под таквим околностима се појавио као ватра, топлота и светлост. Сагоревање је стога представљало губитак флогистона, а сваки преостали остатак или пепео био је састављен од оригиналног материјала који је лишен свог флогистона. Флогистонска теорија је објашњавала велики број практичних ствари и омогућила је да се обједине проблеми горења, рђања и дисања.

Теорија флогистона и пнеуматска хемија

Штал је процес добијања метала из руда, то јест из њихових оксида покушавао да објасни теоријом флогистона. Овај процес могао би се приказати овом реакцијом:



Дакле, овом хемијском реакцијом долази до преласка флогистона са угља који је богат флогистоном на руду метала и настаје метал који је такође богат флогистоном. Штал је овде први видео оксидоредукционе реакције. Отпуштање флогистона је аналогно отпуштању електрона. Флогистон се по Шталу не губи у атмосфери већ он кружи у природи. Пошто се скоро сви метали могу претворити у материјал сличан пепелу (калкс) при јаком загревању, Штал је предложио да се калцинација (оксидација) метала такође догађа са губитком флогистона. Дакле, метал је био састављен од његовог калкса у комбинацији са флогистоном. Међутим, овде је Шталова теорија наишла на проблеме.

Први проблем са којим су се сусрели је *сагоревање у вакууму*. Примећено је да супстанце које сагоревају у ваздуху а богате су флогистоном, не сагоревају у вакууму. По Шталу, свећа се у вакууму брзо угаси јер мора да постоји средина која приhvата флогистон. Теорија флогистона је ваздуху приписивала способност да апсорбује флогистон, а када је ваздух био засићен флогистоном, сагоревање би престало. Сагоревање је било потпуно немогуће у вакууму без ваздуха који би апсорбовао флогистон.

Други проблем је да постојање флогистона није експериментално проверљиво. Штал је то објаснио чињеницом да кад флогистон напусти једну супстанцу нема те силе ни науке која би га могла вратити уназад.

Трећи проблем је да *рђање и сагоревање метала нису два иста процеса* због непостојања пламена. Штал је ово објаснио чињеницом да постоје две класе процеса отпуштања флогистона, брзи и спор. Када се јавља пламен долази до брзог отпуштања флогистона, док је рђање спор процес отпуштања флогистона без пламена.

Теорија флогистона је била прва обједињујућа теорија хемије и показало се да је могуће да се искористи за рационализацију многих нових открића. Једна чињеница која се није могла на задовољавајући начин објаснити теоријом флогистона и представљала је највећи проблем је *повећање тежине метала при калцинацији*. Многи хемичари, а ни сам Штал нису били забринути јер је у првој половини осамнаестог века

мало ко размишљао у квантитативним терминима. За већину је било довољно што је теорија дала добро квалитативно објашњење хемијских промена и пружила обједињујућу теорију за многе различите хемијске чињенице тамо где ниједна раније није постојала. Крајем века, неки су се приклонили постулату да флогистон може да има негативну тежину, па би стога његово издвајање из метала при загревању довело до тога да чврста материја постаје тежа. У питању је заправо мисаони експеримент да флогистон може да има негативну масу. Под водом се налазе теразије са празним тасовима у равнотежи. Ако се за десни тас веже плута, она ће повући тас према горе и виртуелно је тај тас лакши иако би у ваздуху био тежи. Исто се дешава и приликом сагоревања метала: металу се приододаје флогистон који га чини виртуелно лакшим него што јесте.

Штал је бурно реаговао на критике о Теорији флогистона тако да је изградио репутацију да Теорија буде прихваћена. Она је могла да објасни промене и у изгледу и својствима али не и промене масе. Нису сви хемичари прихватили ову теорију. Највећи критичар ове теорије био је Херман Берхаве (1668-1738). Његов уџбеник *Основе хемије*, из 1732. године постао је један од најутицајнијих уџбеника широм Европе. Берхаве је био подстакнут да напише ову књигу тек када су неки од његових студената објавили сопствену верзију његових предавања. Књига његових студената је одмах постигла успех, али Берхаве се одрекао ове књиге, истичући да је било грешака на свакој страници. Берхаве је усвојио гледиште о природи метала дијаметрално супротно оном од флогистониста. Одбацио је идеју да су метали сложена тела састављена од флогистона и калкса јер упркос поновљеним покушајима, није могао да разложи живу и олово у једноставније супстанце. Сматрао је да ваздух није средство за хемијску промену већ да у њој и учествује, односно хемијски реагује. Берхаве је настојао да подигне хемију у независну академску дисциплину. Привлачио је студенте из целе Европе, од којих су многи касније радили на медицинским факултетима универзитета у својим земљама и подстицао је наставу хемије. Иако је Берхавеових сопствених хемијских открића било јако мало, његов утицај на утемељењу хемије био је огроман.

Звучи невероватно али флогистонска теорија је учинила хемију посебном науком. Тако су хемичари добили своју науку која је имала за циљ да се открије узрок хемијских појава а не њена примена у производњи лекова. Флогистонска теорија доживеће свој врхунац у раздобљу када је откривен велики број гасова. То је период пнеуматске хемије.

5.2. Пнеуматска хемија

Пнеуматска хемија није грана хемије, већ једно раздобље од шездесетак година у осамнаестом веку. Прецизно почела је са Стивеном Хејлсом (1677-1761) око 1730. године а завршава се са Лавоаџеовим делом Основе хемије око 1790. године. *Пнеума*, грчка реч за дах, је корен речи пнеуматска хемија. У овом периоду је откривен велики број гасова и пнеуматска хемија је период када су хемичари схватили да је гасовито агрегатно стање подједнако важно као течно и чврсто.

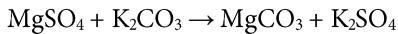
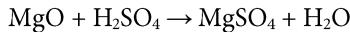
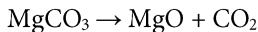
Стивен Хејлс, није открио никакав револуционарни гас али је конструисао апаратуру помоћу које су се гасови могли скупљати. Ова направа, која је једноставна, била је генијалан изум. У питању је *пнеуматска када*. Хејлсова генијалност се огледала у томе да је у једној посуди производио гас а да га је у другој посуди окренутој наопако хватао под водом у пнеуматској кади. Хејлс је, попут Бојла и других све гасове називао *ваздусима* и извео је серију квантитативних експеримената да утврди колико ваздуха може да се избаци из различитих супстанци јаким загревањем. Пнеуматска хемија је проучавала све гасове, односно ваздухе који су се разликовали од атмосферског ваздуха. Гас који је највише збуњивао хемичаре био је шумски гас ван Хелмонта. Откриће везаног (фиксираниог) ваздуха је прво откриће у пнеуматској хемији.

5.2.1. Везани (фиксни) ваздух

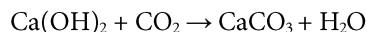
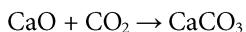
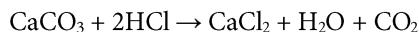
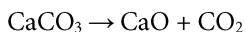
Први доказ да је гас посебан хемијски ентитет а не само модификација атмосферског ваздуха, пружио је британски хемичар Џозеф Блек (1728-1799). Порекло Блековог рада био је покушај да се пронађе неагресиван ефикасан алкални растворач за припремање лека за камен у бубрегу. Ова потрага за леком је у току истраживања Блека довело до тога да је пронашао везу између благих и каустичних алкалија (карбоната и хидроксида). Као лек за горушицу у Блеково време користила се со *Magnesia Alba* која је у основи базни магнезијум-карбонат. Блек је приметио да се при јаком загревању поред воде која се кондензовала, ослобађа одређена већа количина гаса, који је Блек назвао *везаним ваздухом* (угљен-диоксид). Блек је затим је растворио чврсти остатак у разблаженој сумпорној киселини и третирао раствор благим алкалијама (калијум-карбонатом). Открио је да је *Magnesia Alba* исталожен и да је по маси скоро идентичан

Теорија флогистона и пнеуматска хемија

маси почетног материјала. Једначинама хемијских реакција ови процеси се могу приказати на следећи начин:

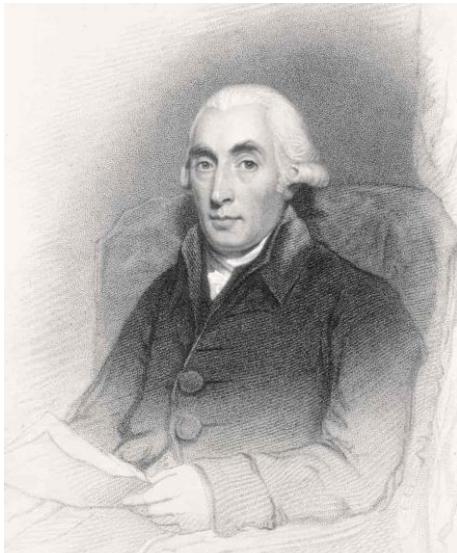


Блек је затим доказао да је кречњак једињење састављено из негашеног креча и везаног ваздуха. Загревањем кречњака добијао се негашени креч и везани ваздух. Стајањем негашеног креча на ваздуху, Блек је приметио да је за негашени креч поново реаговао са везаним ваздухом. Дејством хлороводоничне киселине на кречњак и увођењем добијеног гаса у гашени креч приметио је да се поново добија кречњак. Приметио је да је маса угљен-диоксида која се ослобађа у реакцији кречњака и хлороводоничне киселине иста као маса угљен-диоксида која се веже за гашени креч. Приказано једначинама хемијских реакција то изгледа овако:

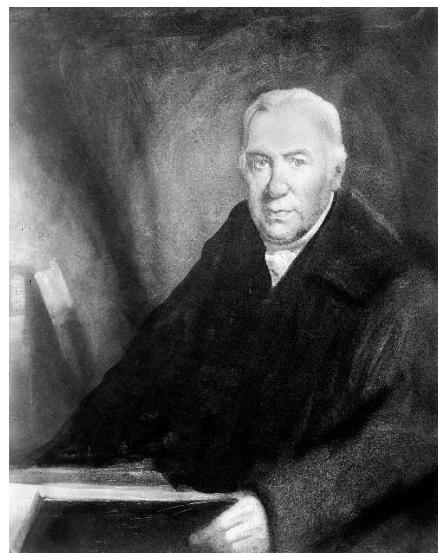


Своја запажања Блек је описао у књизи *Експерименти са Magnesia Alba, негашеним кречом и другим алкалним супстанцима* 1756. године. Свакако, угљен-диоксид био је познат и препознат од стране ван Хелмонта, али Блекова истраживања дала су јак печат савременој хемији. Постоји неколико разлога за то. Прво, Блек је приметио да је овај његов везани ваздух истоветан као ван Хемлмонтов шумски гас. У својим експериментима са крењаком показао је да гасовите супстанце могу реаговати и са чврстим и течним супстанцима. Овим је погурао развој пнеуматске хемије. Истим експериментом, када је негашени креч оставио на ваздуху да настаје кречњак пружио је неоспоран доказ да је везани ваздух састојак ваздуха. Помогао је да се успостави однос између киселина, база и соли. Блек је своје експерименте пажљиво бележио и мерио масе. Његова пажљива мерења које је направио из уочених промена нагласила су важност масе у хемијским експериментима. Иако није конкретно формулисао Закон одржања масе, он је дефинитивно начинио први корак ка његовом формулисању. Најважније од свега, Блек је дао објашњење низа хемијских промена без позивања на теорију флогистона и био је један од оних који су Лавоазјеу пружили важне назнаке које ће он искористити да формулише своје идеје.

Проучавајући својства угљен-диоксида Блек (Слика 44) је приметио да се свећа у њему гаси, а да животиња под стакленим звоном брзо умире. Своја запажања делио је са својим учеником Данијелом Радерфордом (Слика 45) који је наставио његове експерименте и открио флогистовани ваздух.



Слика 44. Џозеф Блек



Слика 45. Данијел Радерфорд

5.2.2. Флогистовани ваздух

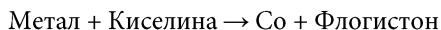
Данијел Радерфорд (1749-1819) био је сарадник Џозефа Блека који је наставио експерименте са везаним ваздухом. Радерфорд је приметио да када под стакленим звоном остави свећу или миш, након одређеног времена свећа се угаси а миш угине. Након овог експеримента, а познајући својства везаног ваздуха, пропустио је ову гасну смешу кроз раствор базе како би се апсорбовао угљен-диоксид. Гас који је заостао након одвајања није подржавао горење и није омогућавао дисање. Радерфорд је сматрао да је овај гас засићен флогистоном након сагоревања свеће и да није могао да апсорбује још флогистона и зато се горење у њему не одвија. Радерфорд је у складу са флогистонском теоријом овај гас назвао „флогистовани ваздух“. Овај гас је био азот, и Радерфорду се приписује откриће овог елемента 1772. године. Слична запажања имао је и Хенри Кевендиши (1731-1810), Радерфордов савременик који је тражио експерименталну потврду флогистона.

5.2.3. Запаљиви ваздух

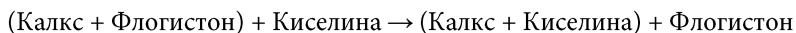
Хенри Кевендиш је био један од најбрилијантнијих умова у Великој Британији. Међутим, као особењак екстремне стидљивости који је избегавао пуно да прича и проводи време са људима, велики део резултата је записивао и остављао само за себе. Да није било Џејмса Максвела (1831-1879) који је пажљиво читao његове белешке за многе његове резултате не би се никада сазнало. Колико је био стидљив говори и чињеница да је са својом послугом комуницирао преко писаних порука, као и да је изградио посебан улаз у кући како се не би сретао са женском послугом. Кевендиш је обавио пионирска истраживања о електричитету и топлоти, одредио густину земље и гравитациону константу.

Године 1766. Хенри Кевендиш добио је „запаљиви ваздух“ дејством разблажене хлороводоничне и сумпорне киселине на цинк, гвожђе и калај. Приметио је да је овај гас изузетно запаљив, чак и да реагује експлозивно. Кевендиш је препознао да се разликује од других запаљивих гасова називајући га „запаљиви ваздух добијен из метала“. Он је мислио да је овај запаљиви ваздух чист флогистон, а пошто би метали требало да се састоје од калкса спојеног са флогистоном, претпостављало се да киселина ослобађа флогистон из метала. Наравно, Кевендиш је открио водоник и њему се приписује ово откриће.

Ово је било разумљиво објашњење у то време јер се сматрало да су метали богати флогистоном и састојали су се из калкса и флогистона па је реакција која се дешавала:



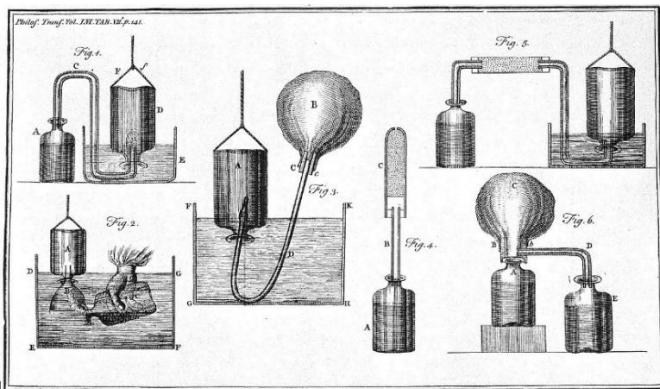
односно



Међутим ово није било баш у складу са теоријом флогистона. Запаљиви ваздух је горео а по теорији флогистона горење је отпуштање истог.



Слика 46. Хенри Кевендиш



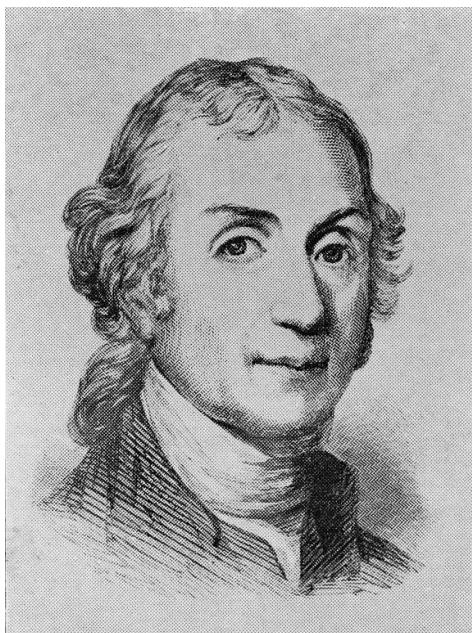
Слика 47. Кевендишеве апаратуре за истраживање гасова

Кевендиш (Слика 46) је добијао различите гасове и одређивао њихове густине, растворљивост у води и проверавао да ли подржавају сагоревање. За то је користио различите апаратуре (Слика 47). Знајући да се везани ваздух (угљен-диоксид) растворава у води хватао је гасове под живом. Како је био изузетно прецизан у својим мерењима установио је да је водоник око 11 пута лакши од ваздуха, а угљендиоксид око 1,6 пута тежи.

5.2.4. Дефлогистовани ваздух

Након открића флогистованог ваздуха, откривен је дефлогистовани ваздух. Њега је откrio британски свештеник, доктор права, који се хемијом бавио из разоноде, Џозеф Пристли (1733-1804). Пристли је помоћу великог сочива загревао живин калкс (жива(II)-оксид) и приметио да су се на зидовима издавајале капљице живе. Још значајније је било понашање новог гаса који се ослободио. Пристли је био веома изненађен јер свећа је горела у овом ваздуху са изузетно снажним пламеном. Био је потпуно у недоумици како да то објасни. Пристли је одлучио да нови гас назове *дефлогистовани ваздух* јер се чинило да апсорбује флогистон из запаљеног материјала снажније од природно флогистованог, обичног ваздуха. Наравно овај новооткривени гас је био *кисеоник*. Својства кисеоника Пристли је покушао да објасни у оквиру теорије флогистона и објашњење о томе да живин калкс треба да садржи дефлогистовани ваздух било је далеко од убедљивог. Своје резултате Пристли је објавио у књизи *Огледи и запажања на различитим врстама ваздуха* 1775. године.

Пристли (Слика 48) је проценио да је нови гас „пет или шест пута бољи од обичног ваздуха“ и сам је практиковао да удише овај гас и открио је да му је овај гас давао више енергије, невероватну лакоћу, покретљивост и олакшано дисање. Пристли је сматрао да се крв у плућима ослобађа флогистона, кога прима проласком кроз тело јер флогистована крв је тамна а дефлогистована црвене боје. Неколико месеци након открића кисеоника, Пристли је био у Паризу где је упознао Антоана Лавоаџеа. Пристли је описао своја размишљања Лавоаџеу, који је у почетку био скептичан, али је убрзо поновио Пристлијеве експерименте и почeo да формулише своје ставове о сагоревању и дисању. Прихватио је експерименталне чињенице до којих је дошао Пристли, али не и његово објашњење експерименталних истраживања. Лавоаџе је показао да у процесу сагоревања долази до сједињавања са нечим из ваздуха, а не до отпуштања флогистона у ваздух. О овом ће бити више речи у наредном поглављу.



Слика 48. Џозеф Пристли



Слика 49. Карл Вилхем Шеле

Трећи хемичар који је учествовао у открићу кисеоника је шведски хемичар Карл Вилхем Шеле (1742-1786). Шеле (Слика 49) је био врстан експериментатор и добио је кисеоник на неколико начина. Прво је загревао пиролузит (манган-диоксид) са концентрованом сумпорном киселином. Затим је добио кисеоник загревањем шалиltre. Шеле је затим припремио кисеоник и загревањем живиног калкса. Шеле је кисеоник назвао *ватреним ваздухом*. Не само да је Шелеов метод добијања кисеоника

био пре Пристлијевог (1771), већ су и његови експерименти били пажљиво планирани, а кисеоник који је добијао је показао својства која је за њега предвидео. Резултате својих експеримената где је добио кисеоник загревањем сребро-карбоната слao је чак и Лавоајеу. Нажалост, Шелеов рад је објављен тек 1777. године у књизи *Хемијска расправа о ватри и ваздуху*, када је Пристлијево дело већ било добро познато. За ову објаву крив је делимично његов ментор *Торнберн Бергман* (1735-1784), који је проверавао Шелеова открића, а још више немар издавача који је требао да штампа његове резултате. Датуми Шелеових открића су утврђени прегледом његових дневника. Ипак откриће кисеоника се званично приписује Пристлију а назив му је касније дао Лавоаје.

5.2.5. Откриће осталих гасова

Дефинитивно највећи допринос по броју откривених гасова у периоду пнеуматске хемије дали су Пристли и Шеле. Џозеф Пристли је започео свој период открића гасова током периода када је постао бискуп у Лидсу. Поред бискупије је била стационирана пивара и тако је Пристли почeo проучавати гасове. Једно од његових првих открића је везано за комерцијалну употребу - „сода-воде“. Приметио је да вода има много пријатнији укус када се обогати угљен-диоксидом. Ово је био само почетак јер је Пристли заиста открио велики број гасова: *азотни ваздух* (NO), *дефлогистован азотни ваздух* (N_2O), *шалитрен кисели ваздух* (NO_2), *кисели ваздух* (HCl), *базни ваздух* (NH_3), *витриолни кисели ваздух* (SO_2) и *запаљиви ваздух* (CO).

Карл Вилхем Шеле сматра се једном од најтрагичнијих личности у свету хемије. Због тога је познат у свету хемије као „Баксузни Шеле“. Шеле је дошао до великих открића или је због претходно поменутих разлога, многа од њих објавио касније када су већ била приписана другима. Шеле је највећу подршку и сарадњу имао са Торнберном Бергманом, професором хемије Универзитета у Упсали. У њиховим експериментима Шеле је био експериментатор а Бергман теоретичар. Вештину експериментисања Шеле је стекао радећи у апотеци где је у слободно време читao књиге и вршио експерименте. Он је једина особа која је примљена у Шведску академију наука а да није имао диплому факултета. О открићу кисеоника и непризнавању његовог открића је већ писано. Шеле је независно од других хемичара открио велики број елемената или су открића приписана другим хемичарима или су била ветар у леђа за њихово откриће. Шеле је открио велики број метала: баријум (1774. као баријум-оксид; 1808. елементарни

баријум изоловао Хемфри Дејви), манган (1774. као манган-диоксид; 1774. елементарни манган изоловао Јохан Готлиб), молибден (1778. као молибденит; 1781. елементарни молибден изоловао Јакоб Хјелм), волфрам (1781. као калцијум-волфрамат; 1783. у елементарном стању изоловала су га браћа Елујар). Шелеа многи сматрају и пиониром органске хемије јер је описао велики број органских једињења.

Што се тиче периода пнеуматске хемије, Шеле је открио неколико гасова за време свог кратког живота. Његов кратак живот је и последица тровања супстанцама које је волео да проба, и удисања отровних гасова које је производио. Открио је и испитао својства три изузетно токсична и опасна гаса водоник-сулфид, цијановодоник и флуороводоник. Једно од његових најзаначајнијих открића је откриће хлора - жутозелених пара „дефлогистоване соне киселине“ загревањем пиролузита у хлороводоничној киселини. Ово откриће које се десило 1773. године потврдио је Хамфри Дејви који је електролизом натријум-хлорида 1810. године изоловао овај гас и дао му име хлор. Хамфри Дејви је говорио за Шелеа да је био брилијантан ум који је скромним средствима открио велика дела. Поред ових гасова, Шеле је доста радио на открићу састава ваздуха.

5.2.6. Флогистонска разматрања о саставу ваздуха и воде

Шеле је први закључио да у атмосфери преовладавају два гаса. Године 1773. атмосферски ваздух је држао у међуру изнад раствора калијум-сулфида који је апсорбовао кисеоник. Открио је да је преостали гас нешто лакши од обичног ваздуха, а пошто није подржавао сагоревање, назвао га је *поквареним ваздухом* (азот). У складу са флогистонском теоријом, закључио је да покварени ваздух нема способност да апсорбује флогистон. Друга компонента ваздуха, за коју је проценио да заузима од једне четвртине до једне трећине запреминске смеше закључио је да би имала посебно јаку привлачност за флогистон и то је био претходно поменути ватрени ваздух (кисеоник). Затим је почeo да изолује ватрени ваздух. Шеле је посматрао својства ватреног ваздуха и његовим сједињавањем са флогистоном (водоник) сматрао је да је добио топлоту која је материјална супстанца и предложио је да се топлота састоји од ватреног ваздуха и флогистона. Стога је тврдио да мора да изложи топлоти супстанцу која је имала већу привлачност за флогистон од ватреног ваздуха. Одлучио је да користи азотну киселину коју је грејао и након што је апсорбовао браон испарења (азотови оксиди) у кречној

Теорија флогистона и пнеуматска хемија

води, открио је да преостали гас има очекивано својство да подржава сагоревање много лакше него сам ваздух. На овај начин Шеле је почeo да се интересујe за кисеоник.

За састав ваздуха интересовао се и Хенри Кевендиш. У експериментима са електрицитетом 1785. године открио је да флогистовани ваздух улази у састав азотне киселине и шалитре. Након одвајања везаног (угљен-диоксид), флогистованог (азот) и дефлогистованог (кисеоник) ваздуха Кевендиш је приметио да је заостајао један мали део ваздуха, око 1/120 део запремине који је био потпуно инертан. Тек сто година касније Ремзи и Рајли су доказали да је ово био аргон.

Поред проблема на саставу ваздуха, Кевендиш је покушавао да откријe састав воде. Пре њега Пристли је утврдио да када пропусти електричну варничу кроз смешу водоника и кисеоника боца се ороси. Када је Кевендиш чуо за ове експерименте, поновио их је и открио да је маса росе која се добијe приближно једнака маси реактаната. Затим је анализираo росу и открио да је то чиста вода. Пажљивим квантитативним радом открио је да када у реакциони суд унесе обични ваздух долази до смањења заремине за једну петине као резултат експлозије. Извео је даљe експерименте у којима је запаљиви ваздух спајао са дефлогистованим ваздухом и открио је да када су гасови присутни у запреминском односу од 2,02:1 долази до потпуне конверзије гасова у воду. Међутим, Кевендиш је сада закључио да запаљиви ваздух није само флогистон, већ флогистонована вода. Такођe је сматраo да је дефлогистовани ваздух вода лишена флогистона. Стога је реакцију између запаљивог и дефлогистованог ваздуха представио као пренос флогистона:



односно



Током већег дела осамнаестог века теорија флогистона је била главна теорија хемије. Како се хемијско знање повећавало, теорија често није могла да објасни нова открића. Пнеуматски хемичари пружили су доказе на којима би се могла заснivати нова теорија. Хемичар који је био главни одговоран за одбацивање старих идеја и доношење револуције у хемијској мисли био је Антоан Лоран Лавоазје (1743-1794).

6. УТЕМЕЉЕЊЕ САВРЕМЕНЕ ХЕМИЈЕ

Пред сам крај осамнаестог века, заједно са француско-буржоаском револуцијом и хемија је доживела врхунац своје револуције. Хемија је доживела највећу промену до тада и ниједна промена која се дододила пре или која се дододила после није била толико велика. До Антоана Лорана Лавоазјеа (слика 50) скоро сви хемичари су прихватили теорију флогистона као велики обједињујући принцип сагоревања, дисања и оксидације метала али су исто тако постојале и неке чињенице које је било тешко помирити са теоријом флогистона, као што је, на пример, да флогистон може имати негативну масу. Напретком пнеуматске хемије, у чијем је раздобљу живео, Лавоазје је одлучио да се и сам бави гасовима због убеђења да ће пнеуматска хемија донети нешто револуционарно. И био је у праву, Лавоазје је поставио теорију сагоревања, реформисао номенклатуру хемије, успоставио је модеран концепт елемента и написао први уџбеник за тумачење хемије у смислу нових идеја.



Слика 50. Портрет Марије Ане и Антоана Лаваозјеа

6.1. Тријумф мерења

Лавоазје иако дипломирани правник, никада није марио за права. Одувек се интересовао за природне науке. За Лаваојеа као хемичара сазнаће се 1765. године када је објавио свој први научни рад. Његов први оригинални научни рад датира из овог периода и бавио се различитим истраживањем гипса (калцијум-сулфат-дихидрат). Лаваоје се од почетка заинтересовао за мерење. Он је мерио масу воде коју гипс губи при загревању. Овај рад је представљен Академији наука 1765. године, а исте године Лаваоје се пријавио на конкурс који је Академија организовала за есеј о најбољем начину за ноћну расвету улица великог града. Лаваојеов есеј је одликован златном медаљом. Као резултат ових активности, изабран је за члана Академије 1768. године у раној двадесетпетој години. Након што је изабран у Академији, Лаваоје је постао закупник пореза.

Лаваоје је водио полемике и расправе са члановима Академије, јер није могао да верује да постоје чланови који су веровали у Аристотелове елементе и да вода представља почело. Они су као доказ да је вода почело и да се може трансформисати у земљу наводили ван Хелмонтов експеримент са врбом. Такође, позната је била и чињеница да након неколико дестилација вода у суду остави чврсти талог. Лаваоје је поставио циљ да открије одакле потиче овај талог јер је одбацивао Аристотелове елементе. Користио је пеликан, суд који је познат алхемичарима, који је савременим речником дестилатор са повратним хладњаком. Ова посуда јако подсећа на птицу пеликан раширених крила. Пошто је извагао празан суд, додао је у њега количину кишнице која је већ осам пута дестилована. Загрејао је суд да би се истерао ваздух, и затим је чврсто уметнуо чеп, оставил да се апарат охлади и поново измерио. Након тога је загрејао чврсто зачепљени пеликан на пешчаном купатилу тако да је непрекидна дестилација трајала током периода од 101 дан. Када се дестилација завршила, охладио је апаратуру и чврсти материјал је био јасно видљив суспендован у води. Још једном је измерио пеликан. Маса је остала непромењена, а овај резултат је сам по себи оповргао Аристотелову теорију о претварању воде у земљу. Такође опрвгао је Бојлову теорију о продирању честица ватре у посуду и спајању са водом да би честице ватре произвеле земљу. Лаваоје је тако показао да се вода не претвара у земљу и објаснио је порекло чврстог материјала који се формира дестилацијом. Профилтрирао је смешу, добро осушио и измерио масу талога и масу пеликана. Збир масе талога и масе пеликана након експеримента био је једнак маси пеликана пре почетка дестилације. Материјал у води

потиче од тога што је вода растварала посуду. Ове закључке изнео је на Академији 1773. године и истако да је у хемији *мерење од изузетног значаја и да треба извагати све учеснике у хемијској промени.*

6.2. Улога кисеоника у сагоревању и грађењу киселина

Лаваозје се заинтересовао и за проблеме сагоревања. У Академији заједно са колегама објавио је два рада 1772. и 1773. године о загревању дијаманата у затвореном суду и отвореном суду. Када се дијамант загревао у вакууму, није долазило до промене а када је загреван у струји ваздуха продукт овог загревања био је везани ваздух. То је Лавоаџеју пробудило жељу и радозналост да експерименте са сагоревањем настави сам. Наставио је са експериментима сагоревања фосфора и сумпора. У оба случаја Лаваозје је приметио повећање масе. Лаваозје је поставио питање о улози ваздуха у процесу сагоревања. Лавоаџејов сународник и близак сарадник, *Луј Берtran Гитон де Морво* (1737-1816) је потврдио да метали добијају на тежини калцинацијом. Иако је де Морво дао објашњење за своја сазнања у духу теорије флогистона, Лаваозје је спекулисао о томе да је ваздух био укључен у процес калцинације. С обзиром да је Лаваозје инсиситирао на мерењу у хемијским променама, исто је решио да учини у процесу калцинације метала. Експеримент је изводио користећи минијум (Pb_3O_4). Загревањем минијума и угља приметио је да се ослобађа гас који је идентичан гасу који се ослобађа загревањем кречњака. На основу експеримента, Лаваозје је дошао да закључка да у свим случајевима сагоревања и калцинације се примећује повећање масе, да метални оксид садржи део ваздуха, а да се реакцијом калкса угљем ослобађа везани ваздух.

Своје уверење да при калцинацији метала долази до сједињавања метала са једним делом ваздуха Лаваозје је потврдио загревајући калај у затвореној реторти. Вагањем реторте пре и после одигране хемиске реакције установио је да је маса идентична. Отварањем реторте утврдио је да се запремина ваздуха смањила за 1/5, односно да је ова запремина ваздуха реаговала са калајем.

Након ових експеримената 1774. године Пристли је посетио Лаваозјеа и описао дефлогистовани ваздух који је добио од живиног калкса исте године. Пристли је био изненађен резултатом свог експеримента, али је Лаваозје већ био убеђен да се гас издваја када се калкс редукује до метала. Лавоаџејов сународник, *Пјер Бајен* (1725-1798), показао је да је дрвени угљ непотребан за редукцију живиног калкса и да том приликом долази

до смањења масе. Лавоазје је поновио Пристлијев и Бајенов експеримент. Гасови који настају имају различита својства. Он је показао да се у Бајеновом експерименту производи везани ваздух (угљен-диоксид), а да у Пристлијевом експерименту настаје *изузетан ваздух који се може удахнути* (Лавоазјеов израз за Пристлијев дефлогистовани ваздух - кисеоник). Такође при проучавању проблема дисања утврдио је да људи удишу ваздух који се може удахнути а издешу везани ваздух.

Лавоазје је утврдио да дефлогистовани ваздух не мути кречну воду, не раствара се у води, а да са нитрозним ваздухом (NO) даје mrке паре које у реакцији са водом даје азотну киселину. Ово је Лавоазјеу било довољно да дође до закључка да је дефлогистовани ваздух заступљен у атмосфери и схвати да он повећава масу метала калцификацијом и да се тај део ваздуха налази у азотној киселини. Лавоазје је открио да производи сагоревања угљеника, фосфора и сумпора када су растворени у води показују кисела својства. Закључио је да је део ваздуха - дефлогистовани ваздух обавезан у саставу киселина и 1779. и назвао га је прво „принцип киселости“ да би му касније дао назив кисеоник што на грчком значи „градитељ киселина“.

Решавањем проблема сагоревања Лавоазје је утврдио да при том процесу долази до сједињавања са кисеоником, а не одласка флогистона из супстанци. Своја запажања о сагоревању објавио је у саопштењу „О горењу уопште“ 1780. године. Четири појаве су кључне током сагоревања: долази до појаве пламена или светlosti; супстанце сагоревају у кисеонику; током реакције са кисеоником долази до повећања масе супстанце за масу изреагованог кисеоника и при сваком сагоревању супстанца која сагорева претвара се у киселину. Лавоазје је оксиде неметала сматрао киселинама а данас се производи реакција већине оксида неметала са водом називају киселинама.

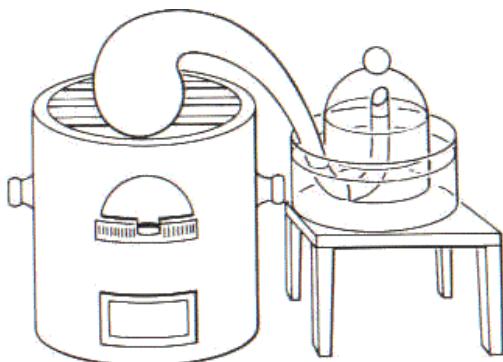
6.3. Закон одржања масе и састав ваздуха

Један од најзначајнијих проблема који је уследио заједно са решавањем проблема сагоревања је жеља да се прецизно одреди састав ваздуха. Из ових потрага уследило је откриће Закона о одржању масе. Овај закон се назива *Лавоазје-Ломоносов закон одржања масе* јер га је, такође, независно од Лавоазјеа открио и руски хемичар *Михаил Васиљевич Ломоносов* (1711-1765). Ломоносов (Слика 51) се сматра утемељивачем хемије у Русији, а до Закона о одржању масе дошао је 1748. године. Лавоазје је Закон о одржању масе открио 1777. године независно од Ломоносова. Мало

пре тога Лавоазје је именован у Комисију за барут и убрзо је побољшао квалитет и количину произведеног барута. Након именовања основао је лабораторију која није виђена у Француској. Његова лабораторија је поседовала преко 13.000 комада стакленог посуђа и других хемијских апаратова и преко 250 физичких инструмената, укључујући три прецизне ваге.



Слика 51. Михаил Васиљевич
Ломоносов



Слика 52. Лаваоазјев дванаестодневни
оглед

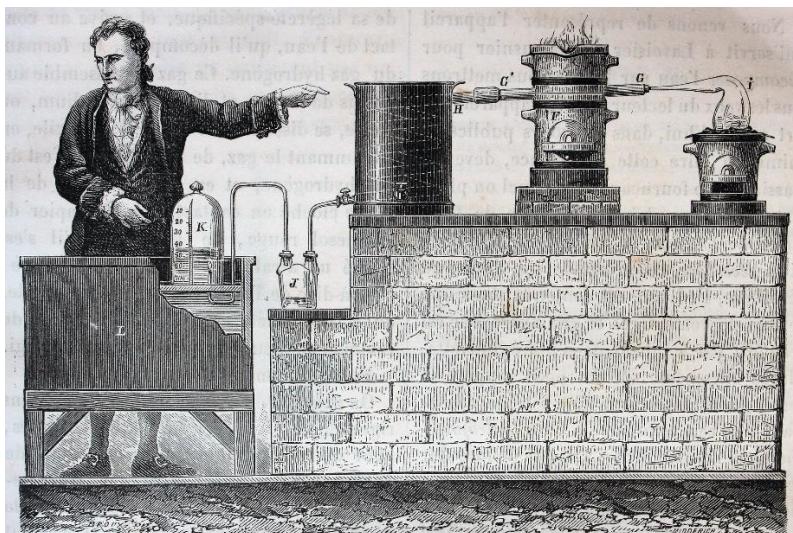
Лавоазје је у суду који је био спојен са ваздухом под стакленим звоном загревао живу дванаест дана. Наравно, цео систем је претходно измерио (Слика 52). Систем је загревао до температуре близу тачке кључања живе. Након дванаестог дана прекину је са загревањем и охладио је систем. На површини живе се јасно видио наранџasti прах од жива(II)-оксида. Приликом хлађења, установљено је да се запремина ваздуха у апаратури смањила за једну петину своје запремине и да остатак у апаратури није погодан ни за сагоревање ни за дисање. Када се произведени калкс живе јаче загрева у малој реторти, ослобађа се запремина ваздуха једнака оној запремини ваздуха изгубљеној у формирању калкса. Запремински однос кисеоника и азота у смеши добијеној у овом огледу је био идентичан односу запремина ова два гаса у атмосферском ваздуху. Лавоазје је стога показао да је ваздух мешавина две компоненте, азота и кисеоника и да кисеоник са металима учествује у реакцији калцинације и узрок је повећања масе.

Такође Лавоазје је још једном показао да је у хемији мерење масе круцијално, да се маса реактаната и производа реакције мора узети у обзир и да је маса реактаната једнака маси производа реакције.

6.4. Састав и анализа воде

Лавоазје се заинтересовао и за проблем запаљивог ваздуха који је описао Кевендиш. За многе присталице флогистонске теорије запаљиви ваздух је био сам флогистон. Када је киселина реаговала са металом, флогистоничари су представили тај процес као реакцију у којој настају со и флогистон. Лавоазје се запитао ако метал није састављен од калкса комбинованог са флогистоном, шта је порекло запаљивог ваздуха добијеног када метал реагује са киселином? Теорија флогистона дала је објашњење да се калкс претвара у метал при загревању у запаљивом ваздуху а да се флогистон апсорбује у том процесу. Лавоазје је такође извео експеримент у ком је сједињавао запаљиви ваздух и кисеонику. Није успео да открије било какав знак киселости у производу, што је било предвиђено по његовој теорији да кисеоник ствара киселине.

Кевендишови квантитативни експерименти у којима су реаговале две запремине запаљивог ваздуха са једном запремином дефлогистованог ваздуха показали су да када се смеша помеша у овом односу, она бива потпуно претворена у воду. Кевендиш је дао објашњење овог резултата у духу флогистонске теорије а Лавоазје је схватио да ова реакција представља синтезу воде из једноставнијих супстанци. Лавоазје је поновио Кевендишов експеримент, а такође је извео експеримент у којем је разлагао воду пропуштајући је кап по кап дуж загрејане бакарне цеви која садржи гвожђе да би добио запаљиви ваздух (Слика 53).



Слика 53. Лавоазјеов експеримент анализе воде на гвозденој цеви

Гвожђе се оксидовало у магнетит (Fe_3O_4). Пажљивим вагањем Лавоаџе је утврдио да вода није елемент већ једињење кисеоника и запаљивог ваздуха, који је убрзо преименовао у водоник (градитељ воде). Лавоаџе је потом објаснио добијање водоника реакцијом метала са киселином рекавши да се метал комбинује са кисеоником из киселине ослобађајући водоник, а метални оксид се одмах комбинује са киселином да би се добила со. Сазнање да је вода оксид водоника, и успостављање везе између метала, кисеоника, водоника и воде објављено је у делу „Разматрања о флогистону као наставак теорије о сагоревању и калцинацији“ 1783. године задало је ударац флогистонској теорији и поставило хемију на нове темеље.

6.5. Хемијска номенклатура

Након решавања проблема сагоревања и пораза флогистонске теорије, Лавоаџе је размишљао како да новостечена хемијска сазнања подели са светом. Јавила се потреба за хемијском номенклатуром јер је хемија била оптерећена мноштвом имена која су датирала из времена алхемије, као што су антимонов маслац, горка со, витриол итд. Такође, сви гасови називани су ваздусима, а све течне супстанце водама. Де Морво је 1782. године предложио да се хемијска имена реформишу на начин сличан оном који је користио Карл Лине у својој систематизацији биљака. Француски хемичари Луј Бертран Гитон де Морво, Клод Луј Бертоле (1748-1822) и Антоан Франсис Форкрој (1755-1809) прихватили су Лаваоаџеове резултате и заједно са њим учествовали у реформи хемијске номенклатуре.

Де Морво је предложио да супстанца има једно фиксно име, које би требало да говори о саставу супстанце, ако је познат, и да имена генерално треба бирати из грчких или латинских корена. Нови предлози Лаваоаџеа, де Морвоа и њихових колега садржали су листу супстанци које се не могу даље раставити па је елементарни састав једињења изражен овом номенклатуром. Подела супстанци на једноставне (елементи) и сложене(једињења) представља темељ номенклатуре а задржана је до данас. Према томе, ваздух више није био елемент. Нови предлози су прво представљени Академији, а затим су их Лаваоаџе и његови сарадници објавили у уџбенику 1787. године под насловом *Методе хемијске номенклатуре* (Слика 54).

Према новом систему, калкс је постао оксид, уље витриола је постало сумпорна киселина, а друга оксикиселина сумпора се звала сумпораста киселина. Одговарајуће

соли су постале сулфати и сулфити. Сумпор, фосфор и угљеник, као и сви познати метали постали су хемијски елементи. Киселине су се разликовале према елементу и маси кисеоника коју садрже: азотна, азотаста, сумпорна, сумпораста, карбонатна итд. Нађен је систем суфикса и префиксa како би се разликовајају једињења која су састављена од истих елемената у различитом уделу. Нова номенклатура је помогла у објављивању нове антифлогистонске хемије; свако ко је желео да прочита рад који користи нову номенклатуру морао је да размишља у смислу Лавоаџеове теорије кисеоника. Кисеоник је доминирао номенклатуром: био је градитељ киселина, градио је базе са металима, а киселине и базе су у међусобној реакцији продуковале соли.

MÉTHODE
DE
NOMENCLATURE
CHIMIQUE,

*Proposée par MM. DE MORVÉAU,
LAVOISIER, BERTHOLET,
& DE FOURCROY.*

ON Y A JOINT

Un nouveau Système de Caractères Chimiques, adaptés à cette Nomenclature,
par MM. HASSENFRATZ & ADET.



A PARIS,
Chez CUCHET, Libraire, rue & hôtel Serpente.

M. DCC. LXXXVII.

Sous le Privilège de l'Académie des Sciences.

Слика 54. Насловница уџбеника Методе хемијске номенклатуре

TRAITÉ
ÉLEMENTAIRE
DE CHIMIE,

PRÉSENTÉ DANS UN ORDRE NOUVEAU
ET D'APRÈS LES DÉCOUVERTES MODERNES;

Avec Figures :

Par M. LAVOISIER, de l'Académie des Sciences, de la Société Royale de Médecine, des Sociétés d'Agriculture de Paris & d'Orléans, de la Société Royale de Londres, de l'Institut de Bologne, de la Société Helvétique de Bâle, de celles de Philadelphie, Harlem, Manchester, Padoue, &c.

TOME PREMIER.



A PARIS,
Chez CUCHET, Libraire, rue & hôtel Serpente.

M. DCC. LXXXIX.

Sous le Privilège de l'Académie des Sciences & de la Société Royale de Médecine.

Слика 55. Насловница уџбеника Основе хемије

Методе хемијске номенклатуре су биле инспирација да Лавоаџе напише своју најважнију књигу Основе хемије (слика 55).

6.6. Основе хемије

Након издавања уџбеника о номенклатури Лавоазје је издао уџбеник *Основе хемије по новом саставу и савременим открићима*. У овом уџбенику Лавоазје је још једном нагласио важност експерименталних доказа и нагласио потребу да се хемија ослободи идеја које не би могле бити поткрепљене таквим доказима. Он је одбацио грчку теорију четири елемента. Лавоазје је увео *модерну дефиницију елемената*, односно да све супстанце које још нису биле разложене на једноставније треба прихватити као елементе. Елементи нису крајњи делови деобе, већ крајњи резултат који даје хемијска анализа. Уџбеник је био подељен на три дела.

Први део уџбеника се бавио гасовима, сагоревањем и стварањем киселина. У њему је приказан и описан Закон одржања масе. Он је поставио формулатију да је маса супстанци једнака пре и после извршене хемијске промене. Закон одржања масе је потврдио посматрајући реакцију алкохолног врења где је пажљиво измерио масу шећера и масу издовојеног угљен-диоксида. Добијени алкохол је одредио аналитичком методом. Сагоревање је најдетаљније описано у овом уџбенику. При сагоревању и калцинацији метала долази до сједињавања супстанце са кисеоником. Том приликом кисеоник се раставља на његову основу (елементарни кисеоник) и топлоту. Метали при реакцији са кисеоником имају већи афинитет према основи него према топлоти. Зато у хемијским реакцијама долази до ослобађања топлоте и светлости. Лавоазје је у хемијским реакцијама уврштавао топлоту и светлост, а такође их је унео у таблицу елемената у другом делу Основа хемије.

Други део уџбеника се бавио једињењима формираним од парова елемената и солима које су формирале тада познате неорганске и органске киселине. На почетку је приказана Таблица елемената (Табела 1). Прва група елемената су биле једноставне супстанце. Лавоазје је укључио у своју табелу једноставних супстанци светлост и калорик (топлота). Такође, постојање сва три агегатна стања код било које супстанце Лавоазје је тумачио количином топлоте која је доведена телу, односно закључио да је основ постојања агрегатног стања неке супстанце температура. У осамнаестом веку савремени концепт енергије лежао је далеко у будућности, а топлота и светлост су прихваћене као материјалне супстанце. Лавоазје је предложио да при загревању чврсте супстанце, честице топлоте окружују чврсте честице стварајући течност, и да ако је присутан вишак честица топлоте тада се формира гас.

Утемељење савремене хемије

У другој групи елемената налазе се неметали који формирају оксиде и киселине. То су три елемента и три радикала.

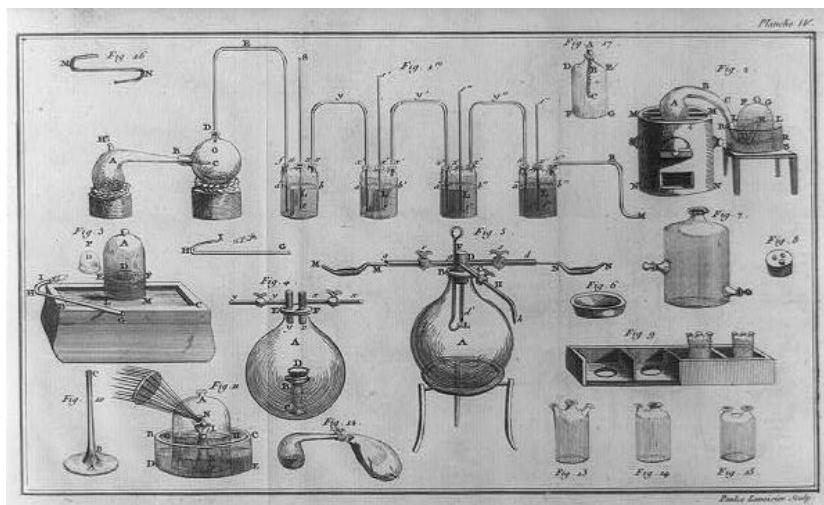
Табела 1. Лавоазјеова Таблица хемијских елемената

	Назив хемијског елемента
Једноставне супстанце које припадају царствима природе а можемо их сматрати елементима	Светлост Топлота Кисеоник Азот Водоник
Неметалне супстанце која могу да се оксидују и дају киселине	Сумпор Фосфор Угљеник Радикал соне киселине Радикал флуороводоничне киселине Радикал борне киселине
Металне супстанце која могу да се оксидују и дају соли	Антимон Арсен Бизмут Кобалт Бакар Злато Гвожђе Олово Манган Жива Молибден Никл Платина Сребро Калај Волфрам Цинк
Земљане једноставне супстанце које граде соли	Негашени креч Магнезија Барит Глина Кремен

Радикали представљају основу киселине која реагује са кисеоником и даје киселину. Овај концепт је једноставана супстанца непознатог састава која се у реакцијама понаша као елемент. Термин радикал сковао је Гитон де Морво. Списак радикала био је знатно краћи од листе радикала које су дате у претходном уџбенику о номенклатури, у којој су били наведени радикали деветнаест органских киселина. Лавоазје је показао да се органске киселине састоје од водоника и угљеника. Идеја једињења радикала као групе атома која се понаша као јединица је постала важан концепт у органској хемији деветнаестог века. За Лавоазјеа кисеоник је био есенцијални састојак свих киселина. Он је у своју табелу једноставних супстанци укључио радикал за који је закључио да се комбинује са кисеоником у хлороводоничној киселини. Сам хлор је открио Шеле 1774. године, Геј-Лисак и Тенар су показали да хлороводоник не садржи кисеоник, а Дејви је показао да је овај радикал уствари хемијски елемент хлор.

Трећу групу елемата чине метали и металоиди који граде соли. Четврту групу чине земљане супстанце као што су креч и магнезија, али је Лавоазје сумњао да су то једињења и коментарисао је да ће експеримент то показати. Са листе је изоставио алкалне хидроксиде (калијум-хидроксид, натријум-хидроксид) и амонијак јер ове супстанце су очигледно сложене, иако хемичари нису знали њихов тачан састав.

Трећи део уџбеника је био опис апаратура и лабораторијских поступака које је користио Лавоазје. Овај део представља Лавоазјеа као вештог експериментатора и конструктора апарата. Све цртеже и илустрације у уџбенику илустровала је Лавоазјеова супруга Марија Ана Лавоазје (Слика 56).



Слика 56. Илустрација Ане Лавоазје у уџбенику Основе хемије

Након Основа хемије Лавоазје се бавио проблемима дисања. Мерио је потрошњу кисеоника и количину издахнутог угљен-диоксида код радника. Због ових експеримената Лавоазје сматрају за утемељивача *физиолошке хемије*.

Лавоазје се оженио Марија Аном која је њему била велики ослонац. Преводила је хемијске текстове са француског језика и на француски језик и вешто је бележила и скицирала његове експерименте. Овај брачни пар волео је да изводи хемијске експерименте у друштву, сам Лавоазје их је радио плански ујутру и увече.

Једна је од иронија историје да је Лавоазје, који је довео до онога што се зове хемијска револуција и сам био невина жртва политичке револуције. Међутим, „хемијски револуционар“ постаће херој хемијске револуције а жртва политичке буржоаске револуције. Ухапшен је и оптужен за утају пореза. Писао је из притвора и молио колеге за помоћ, међутим, они су то се чинили некако млако у страху да не заврше као Лавоазје. Проглашен је издајником уз образложение да новој Републици не требају научници. На гильотину је послат док је још био на врхунцу својих моћи. Ако је за утеху и судија који га је осудио и Робеспјер који је вршио крвави пир су завршили истом судбином. Чувени француски математичар Лагранж ће у тренутку погибије револуционара рећи чувену реченицу: „Био им је потребан тренутак да смакну ову главу, а Француској можда неће бити довољно ни сто година да се једна таква опет роди“. И није било довољно већ скоро 250 година. Новонастало буржоаско друштво (Француска република), иако је тада имало прогресивна схватања у већини области људских делатности није имало капацитет да у потпуности сагледа бенефите које је својим поступцима у хемији доносио Антоан Лоран Лавоазје. Ипак то друштво је показало да је еволуирало у правом смеру признајући сопствену грешку и скинувши љагу са имена и дела величине каква је Лавоазје. Након годину дана Лавоазје је ослобођен свих оптужби. Подигнута му је статуа али урађена по туђем лицу. Након претапања никад није враћена нова. Данас је његова статуа присутна на градском тргу у Паризу.

Лавоазје је дао подстрек хемичарима да наставе испитивања супстанце. У годинама после њега доћи ће до открића многих хемијских елемената. Иако је откриће хемијских елемената важно, било је важно и дати одговор на питање о постојању честица.

7. АТОМИ, МОЛЕКУЛИ И ХЕМИЈСКИ ЗАКОНИ

Идеја да се сва материја састоји од ситних атома први пут је предложена у старој Грчкој, а Бојл је користио концепт атомизма у својој филозофији. Међутим, атомизам је још увек био неразвијен. Било је тешко разумљиво како ситне честице, које су универзални градивни блокови природе, могу да буду објашњење за хемијска својства огромног броја супстанци чији се број повећавао.

Лавоазјеов концепт елемента пружио је основу за развој теорије о атомима. Нова теорија, која је формулисана у XIX веку, позната као *Далтонова атомска теорија*, показала је да се атоми елемената разликују. Као што се разликују макроскопска својства елемената, тако се разликују и микроскопска својства њихових атома. Ово је објаснило различита својства елемената и показало је да је трансмутација немогућа.

Лавоазје је у хемијским истраживањима користио вагу и наглашавао важност прецизног мерења. Са Лавоазјеом доба квантитативне хемије је заиста стигло. Закон одржања масе следили су други хемијски закони који су унапредили даљи развој и утемељење хемије.

7.1. Закони хемијског спајања

Атоми су били ствар филозофије. Хемичари су могли да верују или не верују у њихово постојање али није имало начина да се њихово постојање докаже. Технолошки развој хемије ишао је у прилог откривању хемијских закона. Два француска хемичара *Клод Луј Бертоле* и *Жозеф Пруст* (1754-1826) су водила дискусију да ли су два елемента која граде неко једињење у овом једињењу присутна у истом односу или састав једињења зависи од начина његовог добијања.

7.1.1. Закон сталних масених односа

Године 1802., Жозеф Пруст (Слика 57), након неколико експеримената са једињењима бакра, цинка, платине, калаја и гвожђа, закључио је да без обзира да ли се једињење налази у природи или не, и начина на који је добијено у лабораторији оно има сталан састав. Ако је једињење чиста супстанца, оно треба да има скуп дефинисаних својства, од којих је једно да његов масени састав треба да буде непроменљив. Ова хипотеза је позната као „Закон сталних масених односа“. Први експеримент који је ово потврдио Пруст је извео 1799. године. Пруст је синтетисао бакар(II)-оксид из минерала малахита (базни бакар(II)-карбонат) и из елементарног бакра. Пруст је утврдио да ова два оксида имају сталан састав без обзира на начин на који су добијена.



Слика 57. Жозеф Пруст



Слика 58. Клод Луј Бертоле

Многи хемичари су прихватили Прустов рад о закону сталних масених односа али било је и других који су га одбацили. На пример, Бертоле (Слика 58) је претпоставио да су хемијске реакције обично непотпуне и да се једно једињење може поделити на две различите супстанце које су променљивог састава. Он је закључио да једињења немају константан састав, већ су променљива, у зависности од начина на који су добијена, а понекад је њихов састав могао да осцилира између фиксних граница. Бертолеов концепт о једињењима променљивог састава није био у складу са тумачењима о недељивости атома и око 1808. године Прустови ставови су били опште прихваћени.

Међутим, много година касније откривено је да нека једињења, као што су оксиди и сулфиди гвожђа, заиста могу имати променљив састав. У случају гвожђе(II)-сулфида и гвожђе(II)-оксида, ретко се среће једињење које одговара формулама FeS или FeO , а узорци ових једињења обично садрже мањак гвожђа у променљивој мери. Приближне формуле ових једињења су $\text{Fe}_{0.98}\text{S}$ и $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$. Ова једињења настају због тога што су нека од места у кристалној решетки остала празна са гвожђе(II)-јоном, док се на другом месту један јон оксидује у гвожђе(III)-јон да би се одржала електрична неутралност. Ова једињења нестехиометријског састава се називају *бертолиди*, док се једињења сталног састава називају *далтонидима*.

Бертоле је открио и елементарни састав амонијака. Установио је да раствор базе кроз који се пропусти хлор има својство избељивача, али то својство изгуби када се раствор загреје. На овај начин открио је хипохлорите и хлорате. Калијум-хлорат се у неким уџбеницима може наћи под називом Бертолеова со.

7.1.2. Стхиометрија и закон о еквивалентима

Хемичари XVIII века били су упознати са својством да киселина и база међусобно реагују и неутралишу се дајући као реакциони производ со и воду. Хемичари су се питали како је неутрализацијом нестала киселост и базност. *Николас Лемери*(1645-1715), француски хемичар је сугерисао да се својства супстанци могу објаснити у смислу облика њихових атома (молекула) (Слика 59).



Слика 59. Честични модел киселине и базе предложен од стране Лемерија

Оштар укус киселина настао је због тога што су њихови атоми били игличasti и могли су да убоду језик. Базе су са друге стране представљане атомима који су били удубљени и на тај начин се дешавала реакција неутрализације. Метали су се „растварали“ у киселинама јер су честице киселине биле у стању да разбију агрегацију металних честица због игличастог облика. Немачки хемичар *Бенцамин Рихтер* (1762-1807) се заинтересовао за неутрализационе реакције и израчунао тачне количине различитих киселина које реагују са одређеном количином базе. Своја истраживања и резултате објавио је у књизи *Основе стехиометрије или мерења хемијских елемната* која је објавена 1792. године.

Термин „стехиометрија“ је кованица грчког језика која значи у преводу *мерење елемената* и очувала се до данас. *Стехиометрија* је одиграла кључну улогу у развоју хемије означавајући разлику између квалитативне и квантитативне хемије. Развој квантитативне хемије у великој мери је утицао на савремену хемију. Након формирања стехиометрије појавиле су се нове идеје код хемичара које укључују потребу да се разуме састав различитих супстанци, да се добије јасно разумевање хемијских реакција, исправна хемијска нотација, итд. У потрази за одговорима на сва ова питања, развијене су различите теорије, пружајући основу за хемију као савремену науку. Због тога је проучавање развоја стехиометрије толико важно када је у питању разумевање хемије и њених основних концепата. Стехиометрија је уметност пропорција којом се одређује масени однос реагујућих супстанци. Рихтер је био математичар заинтересован за хемију и веровао је да хемију треба сматрати граном математике, бавио се проналажењем правилности у хемијским реакцијама. Рихтер је докторирао филозофију пишући тезу о примени математике у хемији. Био је опседнут математичким односима у хемији и помогао је да се успостави концепт *еквивалентна маса* представља масу једне супстанце која реагује са одређеном масом друге супстанце.

Рихтер је открио да су пропорције маса реактаната константне. Другим речима, еквивалентне количине киселине и базе у реакцији неутрализације су увек константне. Он је 1792. године формулисао оно што је познато као „закон о еквивалентима“ односно „закон реципрочных пропорција“. Рихтер је тај закон формулисао алгебарски на начин који није баш разумљив хемичарима и данас се ретко наводи у извornом облику. Зато се овај закон интерпретира на следећи начин: „Када се два раствора киселине и базе помешају нови резултујући производ је неутралан; а киселина и база међу собом реагују у сталном односу“.

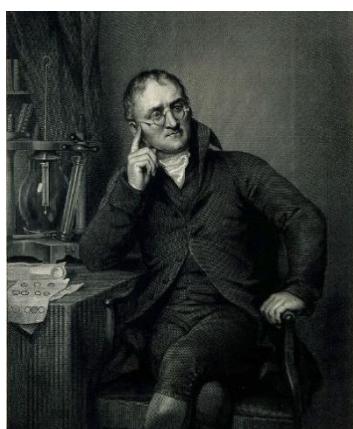
Конечно, *Ернст Фишер* (1754–1831) је 1802. године је дао прави смисао Рихтеровим резултатима. Да би се приказале еквивалентне масе киселине и базе креирана је табела еквивалентних тежина киселина и база где је референтна вредност сумпорне киселине 1000. Део те табеле приказан је у Табели 2. Табела се тумачи на следећи начин: За неутрализацију 1000 делова сумпорне киселине као стандарне супстанце потребно је за 525 делова глинице или 615 делова магнезије. Истовремено 859 делова соде неутралише 712 делова соне киселине или 1405 делова азотне киселине.

Табела 2. Фишерова таблициа еквивалентних маса

Базе	Киселине		
Глиница (Al_2O_3)	525	Сона	712
Магнезија (MgO)	615	Азотна	1405
Сода (Na_2CO_3)	859	Сумпорна	1000
Поташа (K_2O)	1605	Фосфорна	979

7.1.3. Закон умножених масених односа

Прустов закон прихватио је Џон Далтон (1766-1844). Далтон (Слика 60) је формулисао Закон умножених масених односа. Овај закон је приметио да се масени односи два елемента који се једине градећи већи број једињења могу приказати у односу малих целих бројева. Далтон је закон открио 1803. године проучавајући одређене масене односе између елемената је приметио правилности. Посматрајући азотове оксиде (Слика 61) иста маса азота једини са различитим масама кисеоника које су умношци броја 8.



Слика 59. Џон Далтон

N_2O	28:16	14:8	14: 1 x 8
NO	14:16	14:16	14: 2 x 8
N_2O_3	28:48	14:24	14: 3 x 8
NO_2	14:32	14:32	14: 4 x 8
N_2O_5	28:80	14:40	14: 5 x 8

Слика 60. Закон умножених масених односа

У садашњем времену изгледа да су сви ови закони и еквивалентна маса тражиле објашњења у терминима атома и молекула. Ови односи су помогли хемичарима да развију различите хипотезе о саставу једињења од елемената. Сви ови закони посматарни су и проучавани макроскопски у смислу масе. Роберт Бојл је спекулисао о атомима, али тек у Далтоновим публикацијама укључена су размишљања о атомима и молекулима. То је значило преокрет где су хемичари почели да свет посматрају микроскопски чак и у погледу елемената и једињења.

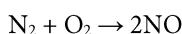
Далтон је био марљив и вредан још од малих ногу и веран рачунању. Био је страствен за школом. Једном приликом када је школа коју је похађао затворена због смрти учитеља отворио је своју школу и наставио са подучавањем. Бавио се метеорологијом бележећи временске прилике сваког дана. Он и његов брат боловали су од болести која је позната по њему – далтонизам, односно слепило за боје.

7.2. Атомска теорија

Далтон је искористио Прустов и Рихтеров рад као емпириску референцу за своју атомску хипотезу. Своју атомску теорију, прве хемијске формуле, закон о парцијалном притиску као и експерименте које је изводио Џон Далтон је изложио у књизи „*Нови систем хемијске филозофије*“ коју је објавио 1808 године. Овај уџбеник поставио је још један камен темељац савременој хемији након уџбеника Бојла и Лавоаазјеа.

Далтон је почeo да користи термин атом за крајње честице свих супстанци; према његовом виђењу елементи су били састављени од простих атома, а јединења од сложених атома. Бојл је претпоставио недељиве атоме али није их повезао са елементима. Лавоаазје је открио елементе али није разматрао атоме. Далтон је *појам елемената сјединио са појмом атома*. Он је сугерисао да су сви атоми који припадају истом елементу идентични.

Далтон је нарочито био заинтересован за својства гасова. Проучавао је њихово мешање и растворљивост гасова. Ово га је водило до открића о улози величине и масе честица у овим процесима а то је коначно довело до формирања *атомске теорије*. У реакцији азота и кисеоника, при настањању азот(II)-оксида Далтон је приметио да се запремина не мења иако је честица азота и кисеоника било два пута више. Једначином хемијске реакције:

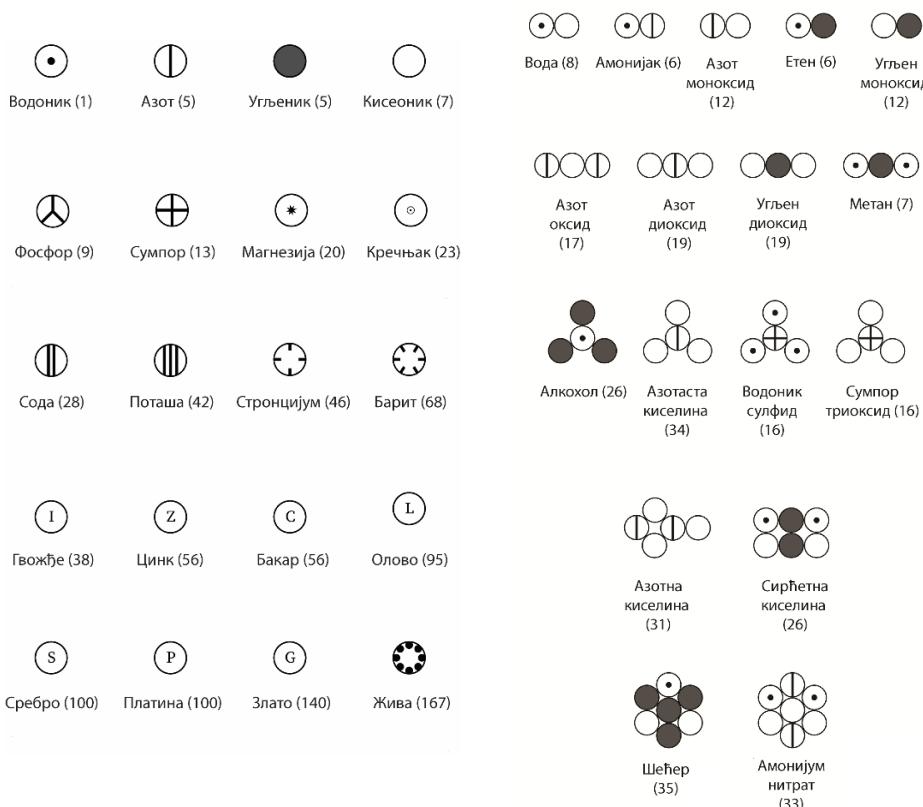


Он је закључио да се гасови разликују по величини честица али су честице истог гаса једнаке.

Далтон је атоме замишљао као куглице у средини окружене топлотним облаком. Величина честице је била одређена величином топлотног облака око атома. Да би израчунао реалтивну величину честице он је у формулу за израчунавање унео релативну масу атома која је сконцентрисана у језгру (куглица). Да би одредио релативне масе гасова Далтон је претпоставио да се атомске масе односе као густине гасова при истом притиску и температури. Однос густине неког гаса према густини водоника чини Далтонову таблицу атомских маса. Прилично лоши аналитички подаци, доступни из 1808. године, показали су да су водоник и кисеоник комбиновани у односу 1:7 (а не 1:8 колико је стваран однос), па је тако кисеонику дата релативна вредност масе

Атоми, молекули и хемијски закони

7 на основу релативне масе водоника који има вредност 1. Да би се доделиле атомске масе, било је неопходно направити претпоставке о саставу једињења. Далтон је усвојио оно што је назвао *принципом једноставности*, у којем је изјавио да, када два елемента А и Б формирају само једно једињење, његово једињење садржи један атом А и један атом Б и има формулу АБ. Ако постоји друго једињење, његови атоми ће формирати једињење формуле A_2B или AB_2 . На основу тога Далтон је предложио да се молекул воде (иако тај концепт тада није био познат) састоји од једног атома водоника спојеног са једним атомом кисеоника.



Слика 62. Симболи елемената

Слика 63. Формуле једињења

Иако је Далтонова формула за воду била погрешна, он је предложио тачан атомски састав многих једноставних једињења, као што су угљен-моноксид, угљен-диоксид, азот(II)-оксид и азот-диоксид. Остале формуле нису биле у сагласности са данашњим као на пример, већ поменута формула воде H_2O , амонијака NH_3 , водоник-сулфида SH_2 . Због тога су постојале и грешке у атомским масама. Азот је имао масу 4,2;

сумпор 14,4; фосфор 7,2 итд. Правилности које је открио Далтон је приказао симболима елемената (Слика 62) и првим хемијским формулама (Слика 63). Број у загради означава заокружену атомску, односно молекулску масу према Далтону.

Део Далтонове атомске теорије био је атомски симболизам који је он успоставио. Ранији хемичари и алхемичари су користили различите симbole, али они су били мало више од неке врсте стенографије, а за алхемичаре симбол је могао да сугерише мистичну везу, на пример између метала и планете. Далтон је увео симbole који су имали квантитативно и квалитативно значење. У хемијској реакцији елемент је био заступљен атомом, па је Далтон узео атом за симбол елемента. Како је атом био у облику куглице, симболи су били кругови са препознатљивим узорком или словом унутар њих. Сваки круг је представљао један атом тог одређеног елемента. Сложени атоми (једињења) су представљени круговима који се додирују. Распоред елементарних атома у молекулима једињења био је донекле произвољан, али Далтон је сугерисао да би се атоми исте врсте међусобно одбијали. Иако су Далтонови дијаграми једињења такође преносили структурне информације, Далтонови атомски симболи су убрзо замењени системом слова који је осмислио Јенс Јакобс Берцелијус (1779-1748). Истина, многи хемичари у XIX веку нису се усуђивали да доносе закључке о свету атома на основу макроскопских својстава. Далтоново решење проблема заснивало се на томе што је израчунао коначну релативну атомску масу и ујединио стварност са атомском теоријом чији су основни постулати следећи:

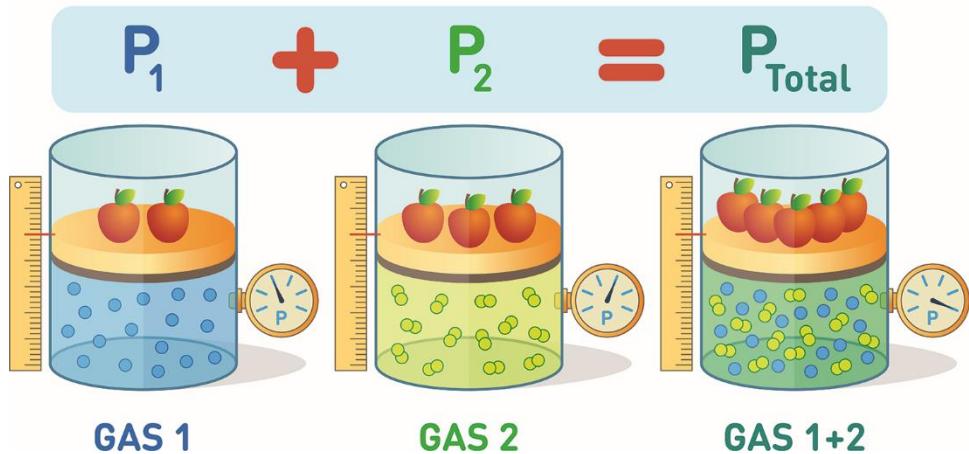
- Материју формирају атоми;
- Атоми су недељиви и не могу се створити или уништити;
- Сви атоми или сложени атоми (Далтон је користио термин сложен атом за молекул) чисте супстанце су идентични и њихове масе су такође идентичне;
- Атоми различитих елемената имају различите масе;
- Сложени атом једињења - најмања честица једињења која се формира од фиксног броја атома његових саставних елемената;
- Маса атома једињења је збир маса атома који га формирају;
- Атомска маса сваког елемента у свим његовим једињењима је иста.

7.3. Гасни закони

Далтонова књига *Метеоролошка запажања и есеји* која је објављена 1793. године садржи прве Далтонове спекулације у вези са атмосфером и воденом паром коју она садржи, а као резултат таквих спекулација рођена је хемијска атомска теорија. У почетку, Далтон је користио модел гаса, где је гас приказан као статичан, и сасвим другачије од динамичког модела који пружа кинетичка теорија гасова, која је развијена средином деветнаестог века. Њутн је замислио гас као тродимензионални низ међусобно одбојних честица. Он је показао да, ако је одбојна сила обрнуто пропорционална растојању између честица, онда се притисак константне количине гаса удвостручује када се запремина преполови, у складу са Бојловим законом. Даља разматрања је објавио Законом о парцијалним притисцима.

7.3.1. Закон парцијалних притисака

Енглески физичар *Исаак Њутн* (1643-1727) је замишљао да су честице ваздуха идентичне. Честице ваздуха састављене су од атома који се одбијају силом која је већа како се атоми приближе. Међутим, у Далтоново време било је познато да се ваздух највећим делом састоји од азота и кисеоника, са променљивим количинама водене паре и угљен-диоксида. Далтон је одбацио Њутнову идеју да је ваздух хемијско једињење, али се тада јавио проблемом да физичка смеша треба да се раздвоји на слојеве, при чему најгушћа супстанца формира доњи слој. Овом логиком угљен-диоксид би био у доњим деловима атмосфере, па живота на земљи не би било, изнад њега би се налазио слој кисеоника, затим азота и на kraју водене паре. Далтон је покушао да објасни хомогеност ваздуха. Дошао је на идеју да свака честица може само да одбије друге честице своје врсте и да различите честице не врше никакве силе једна на другу. Другим речима, између молекула кисеоника и азота у атмосфери не постоје привлачне ни одбојне силе и у мешавини гасова, сваки гас врши исти притисак као што би вршио да заузима ту запремину. Овај закључак, иако заснован на погрешном моделу атмосфере, важи и сада и познат је као *Далтонов закон парцијалних притисака*.



Слика 64. Илустрација Далтоновог закона парцијалних притисака

Притисак помешаних гасова једнак је збиру притисака сваког појединачног гаса у датој запремини (Слика 64). Његов закон објављен је 1801. године и није био оберучке прихваћен. Прву критику му је упутио Вилијам Хенри (1774-1836).

7.3.2. Хенријев закон

Далтон је тврдио да када се гас раствори у течности, процес је једноставно механичко мешање гасовитих честица са честицама течности, а не хемијска комбинација. Недостатак ове хипотезе је то што би течност попут воде требало да раствори све гасове у истој мери, а Далтон је као објашњење за овај недостатак навео то да честице различитих гасова имају различите величине и масу. Хенри је сугерисао да је количина гаса растворена у течности зависи директно од притиска изнад течности. Овај закон је познат као Хенријев закон о растворљивости гасова.

Свакодневни пример примене Хенријевог закона можемо наћи у газираним пићима. Када се боца са газираним напитком отвори долази до пада притиска гаса изнад течности и директног ослобађања угљен-диоксида у виду мехурића. Рониоци такође морају обратити пажњу при израњању да полако израњају да би се избегла нагла декомпресија и пуцање крвних судова. Најпознатија катастрофа као последица растворљивости гаса у течности десила се на језеру Ниос у Камеруну 1986. године када се током ноћи из језера ослободила велика количина угљен-диоксида и убила око 1700 људи и 3500 грла стoke.

7.3.3. Закон сталних запреминских односа

Још за време периода пнеуматске хемије, хемичари су знали и приметили да је гасовима лакше измерити запремину него њихову масу. У реакцијама је најлакше описати колике запремине гасова су међусобно реаговале.

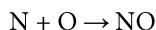
Француски хемичар Жозеф Луј Геј-Лисак (1778-1850) приметио је да се запремине гасова у хемијским реакцијама сједињавају у односу малих целих бројева. Био је ученик Клода Луја Бертолеа. Он је 1809. године представио важан део рада који је имао фокус на реакције између атома гасова. Већ је било познато да водоник и кисеоник реагују у запреминском односу 2:1, а Геј-Лисак је открио да у другим реакцијама реактанди и производи стоје у односу простих целих бројева. Ово је Закон сталних запреминских односа, познат и као Први Геј-Лисаков закон. Други Геј-Лисаков закон биће поменут у поглављу историје физичке хемије. Ови резултати сугеришу да једнаке запремине гасова могу да садрже једнак број једноставних или сложених атома.

Међутим, било је проблема у помирењу Далтонове атомске теорије са овим законом. Далтон никада није прихватио Геј-Лисакове резултате. Далтон је истакао да би на принципу да једнаке запремине садрже исти број атома, угљен-моноксид, чији молекули садрже један атом кисеоника и један атом угљеника, требало да буде гушћи од самог кисеоника. Насупрот томе, познато је да је угљен-моноксид мање густине од кисеоника. Грешка у Далтоновом размишљању последица је тога што није знао да је кисеоник двоатомни молекул. Геј-Лисак је открио да једна запремина азота реагује са једном запремином кисеоника и даје две запремине азот(II)-оксида, што није очекивани однос према Далтону према коме у реакцији једног атом азота са једним атомом кисеоника настаје један атом једињења азот(II)-оксида. Ни Далтон ни Геј-Лисак у том тренутку нису знали за концепт молекула.

Геј-Лисаков закон и Далтонову теорију објединиће Амадео Авогадро (1776-1856) и употребити 1811. године као Авогадров закон који, са Геј-Лисаковим, чини основу гасне стехиометрије.

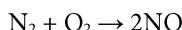
7.3.4. Авогадров закон и концепт молекула

Геј-Лисакове резултате о закону сталних запреминских односа Далтон није никада признао. То смо већ поменули на примеру синтезе азот(II)-оксида. Према Далтону, у реакцији једнаких запремина азота и кисеоника настаје иста запремина азот(II)-оксида, што би написано савременим хемијским симболима и формулама гласило:



Далтон је сматрао да један атом азота реагује са једним атомом кисеоника и даје једну честицу азот(II)-оксида. При томе, запремина се смањује јер се укупан број честица смањи на пола. У прилог тог објашњења му је ишла и мања густина добијеног производа у односу на густину кисеоника, па се у истој запремини коју је заузимао кисеоник налазило мање честица. Исто тумачење Далтон је користио код настајања воде. Наравно, Далтон није био у праву јер је имао претпоставку да су гасови попут водоника, кисеоника и азота састављени од једноатомних честица. Геј-Лисак је показао да настају две запремине азот(II)-оксида што је Далтон одмах образложио чињеницом да једнаке запремине гасова не садрже исти број честица. Далтонову Атомску теорију и Закон сталних запреминских односа помирио је италијански доктор права Амадео Авогадро у свом раду: „Есеј о одређивању релативних маса елементарних молекула супстанци и односи по којима они граде овакве комбинације“ које је објавио 1811. године.

Авогадро (Слика 65) је претпоставио да се честице гасовитих елемената могу поделити на два дела када ступају у хемијску реакцију. Ако би се то десило онда би једнаке запремине различитих гасова могле садржати исти број честица, а реакција између азота и кисеоника могла би се објаснити у смислу да се две половине молекула кисеоника комбинују са две половине молекула азота да би се формирала два молекула азот(II)-оксида или приказано модерном једначином хемијске реакције:

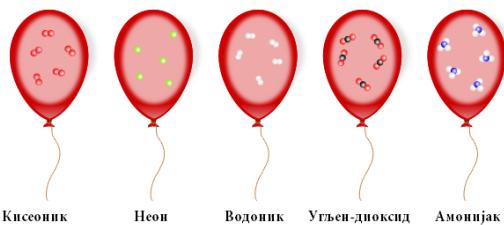


Авогадро је спојио Далтонов атомизам и Геј-Лисакове запреминске односе и формулисао *Авогадров закон* који тврди да два гаса једнаких запремина при константној температури и притиску имају једнак број честица (Слика 66). Прихватање Авогадрових идеја било је доста споро због његове прилично комплексне

терминологије. Авогадро је користио термин *молекул* за честицу било атом било молекул. Термин молекул је реч француског порекла и представља деминутив латинске речи *moles* што значи маса. Авогадро је термине *состављени молекул* користио за честицу једињења, *конститутивни молекул* за честицу гасовитог елемента и *елементарни молекул* (или пола молекула) за атом елемента. Многим хемичарима је такође било тешко да прихвате да основне честице гасовитих елемената садрже више од једног атома.



Слика 65. Амадео Авогадро



Слика 66. Илустрација Авогадровог закона

У својој другој хипотези, он је предложио постојање молекула формираних од два или више атома истог елемента. Авогадро је израчунao да су молекули кисеоника, азота, водоника и хлора двоатомни, да је молекул воде троатоман H_2O , молекул амонијака четвороатоман NH_3 итд. Ову хипотезу научна заједница није прихватила све до Конгреса у Карлсруеу 1860. године, где је препознат значај Авогадрових хипотеза, а постигнут је захваљујући Станиславу Каницару (1826-1910). На Конгресу је прихваћена чињеница да атоми, као што су кисеоник, водоник и халогени, формирају двоатомске молекуле. Наглашено је постојање две врсте главних обележавања једињења, где једно једињење може бити представљено молекулском формулом, а друго, еквивалентно означавање односило се на емпиријске формуле.

Авогадро је био веома вредан и скроман, без жеље за славом, али у току са најновијим открићима у хемији. Разлог зашто је његово откриће прихваћено касније може лежати у чињеници да је своју хипотезу о молекулима тумачио на Геј-Лисаковим резултатима а не на својим експериментима. Такође, све већа пажња у то време придавала се органској хемији која је померила фокус хемичара са гасова. Далтонова атомска теорија није била на широко прихваћена. Главни камен спојицања биле су

Далтонове произвољне претпоставке о формулама једињења и велики број различитих атома које је теорија захтевала. Далтоново одбацивање Геј-Лисаковог и Авогадровог закона се такође чинило ирационалним. Многи хемичари су сматрали да је Далтонов најважнији допринос Закон умножених масених односа. *Јенс Јакоб Берцелијус* (1779-1848) је ипак прихватио Далтонову атомску теорију која га је успешно довела до хемијских формулa и молекулских маса без Авогадрове хипотезе.

7.4. Хемијска симболика и атомске масе

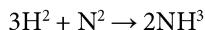
Четири грчка елемента била су основа која је коришћена све до периода модерне хемије. Четири научника, која су хемију поставила на модерне основе, заслужна су за одбацивање ова четири елемента. Три научника већ су поменута: Бојл са својим „Скептичним хемичарем“, Лавоазје са Законом о одржању масе и Далтон са атомском теоријом. Четврто име које треба поменути је шведски хемичар Берцелијус - отац хемијске симболике и научник који је одредио најпрецизније атомске масе до тада. Далтонове вредности атомских маса су биле нетачне па се Берцелијус фокусирао на што прецизније одређивање атомских маса и хемијску симболику.

7.4.1. Хемијски симболи и формуле

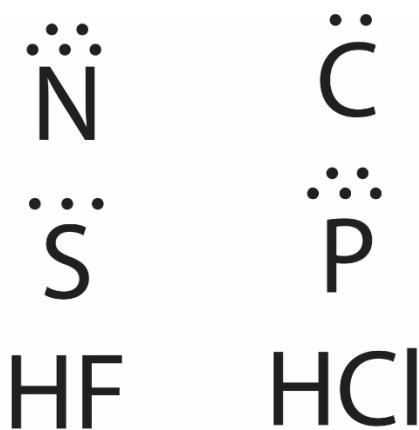
Џон Далтон је покушао да уведе симbole и формуле у хемију. Као што је већ речено, хемијске симbole елемената и формуле једињења приказивао је кружићима који су били испуњени тачкама, линијама или симболима. Кружић је симболизовао лоптасти облик атома. Берцелијус је сматрао да је симбол круга сувишан и да се симболи елемената могу означавати словима.

Године 1813. Берцелијус је предложио систем хемијских симбола који је постао хемијска азбука до данас. Он је предложио да се један атом елемента представи великим почетним словом његовог латинског имена. Тамо где су два елемента имала исто почетно слово, симболу неметала је додељено једно слово, а симболу метала је поред тог почетног слова додато и друго, мало слово. Утврђено је да су Берцелијусови симболи бољи од Далтонових, који су били незгодни за писање и штампање. Берцелијус је симбол азота представио са *Az* (по француском називу *azote*) док су енглески и немачки хемичари користили данашњи симбол N, који је задржан. Берцелијус је користио

суперскрипте, где је то било потребно, у формулама једињења. Тако је једначина хемијске реакције синтезе амонијака била записивана као:



Слика 67. Јенс Јакоб Берцелијус



Слика 68. Берцелијусови симболи
киселина

Касније је Берцелијус (Слика 67) покушао да поједностави систем предлажући да број атома кисеоника у оксидима буде означен тачкама изнад симбола другог елемента (Слика 68). Вода се није рачунала као састојак киселине па су формуле киселина биле у ствари формуле анхидрида. Берцелијус је такође предложио да се два слична атома у формули прикажу помоћу прецртаних симбола, па би по овој логици формула молекула водоника била написана као H . Ови предлози су на крају одбачени, а савремени систем се мало разликује од Берцелијусовог оригиналног концепта. Једна од разлика је што се у модерним формулама користе индекси, а не суперскрипти. Индексе је увео Јустус вон Либиг (1803-1873) 1834. године.

7.4.2. Берцелијусове атомске масе

Одређивање атомске масе постало је важно за хемичаре, а Берцелијус је постао први који је прецизно израчунавао масе за велики број тада познатих елемената. Био је посвећен одређивању и исправљању атомских маса.

Берцелијус, несуђени лекар, са докторатом медицине, био је одличан хемичар и професор хемије. Он је објавио неколико веома важних радова о хемијским реакцијама, електрицитету, саставу и анализи минерала. Био је и врстан познавалац аналитичке хемије. Конструисао је велики број хемијског посуђа и филтер-хартију која није остављала велику количину пепела при спаљивању. У Берцелијусовој лабораторији откријено је неколико хемијских елемената: силицијум, селен, торијум и церијум, чијим открићима је допринео директно сам Берцелијус као и литијум, лантан, тербијум и ербијум које су открили његови студенти. Најпознатији његов студент је Фридрих Велер (1800-1882) синтетичар првог органског једињења из неорганских супстанци. У Берцелијусовим уџбеницима се први пут срећу појмови *алотропија, полимер, изомерија и катализ*.

За оне који су прихватили Далтонову теорију, успостављање атомских маса постало је главна брига. Берцелијус је објавио три табеле атомских маса 1814., 1818. и 1826. године, а вредности у његовој последњој табели се у већини случајева добро слажу са савременим вредностима. Берцелијусову логику и пут истраживања је тешко пратити јер је сам, у неколико наврата поправљао таблицу атомских маса. За утврђивање атомске масе елемента било је потребно имати тачне аналитичке податке за једно његово једињење са другим елементом познате атомске масе и знати тачну формулу једињења. Као пратилац Лаваоазјеових резултата, Берцелијус се определио за *кисеоник* као стандард и анализу једињења различитих елемената и кисеоника. Он је био врстан аналитичар и користио је различите методе да би извео формуле једињења. Кисеоник је узет као стандард јер већина елемената формира стабилне оксиде сталног састава, иако није било сагласности о вредности коју вредност атомске масе треба приписати кисеонику. Берцелијус је користио стандард да је атомска маса кисеоника 100 и добио одличне резултате, што се види када се релативне масе прерачунају на основу вредности 16 која се користи и данас.

Берцелијус је, пре него што је објавио своју коначну табелу атомских маса 1826. године, за ревизију својих вредности атомских маса искористио резултате два важна открића. Прво поменуто откриће је био закон изоморфизма, који је 1820. године објавио Еилхард Мичерлих (1794-1863), Немац који је радио при Берцелијусовој лабораторији. Био је зачетник кристалохемије. Он је пажљивим кристалографским мерењима уочио да су једињења која кристалишу у истом облику (тј. изоморфна) слична по атомском саставу, а као пример је навео фосфатне и арсенатне соли натријума, у којима атом арсена заузима место атома фосфора. Мичерлих је користио чињеницу да је калијум-селенат изоморфан са калијум-сулфатом и одредио атомску масу селена. Берцелијус је користио изоморфизам сулфата и хромата и одредио формулу хром(VI)-оксида. Предложио је да оксид хрома нижег оксидационог броја има формулу Cr_2O_3 , а пошто је он изоморфан са оксидима гвожђа и алуминијума, био је у стању да предложи исправне формуле за ова једињења уместо претходних неисправних формула AlO_3 и FeO_3 .

Берцелијус је такође користио закон *Пјера Луја Дуплонга* (1785-1838) и *Алексис Терез Пита* (1791-1820). Ова два Француза су 1819. године дефинисала Закон атомских топлота. Приметили су да је за један број елемената да производ атомске масе и специфичне топлоте (атомска топлота) константан. Ово откриће обезбедило је тачан метод за одређивања атомске масе великог броја елемената у XIX веку. Берцелијус је искористио овај закон да потврди правилне формуле оксида земноалкалних метала као MO уместо MO_3 и израчуна прецизне атомске масе неколико елемената: силицијума, калијума, натријума и сребра.

Пошто Берцелијус није могао да прихвати Авогадров концепт двоатомних молекула, није могао у потпуности да прихвати принцип да једнаке запремине гасова имају једнак број честица, али је прихватио концепт двоатомних молекула да важи за елементе који су гасовити. Стога је комбинацију водоника и кисеоника представио као H_2O и на тај начин је могао да додели исправне формуле води и другим једињењима која су настала од гасовитих елемената.

Највећа разлика између Берцелијусових и Далтонових атомских маса је што Берцелијусове масе нису цели бројеви. Такође Берцелијус је атомске масе рачунао према кисеонику док је Далтон као стандард узео водоник. Док Берцелијус није поставио своју Таблицу атомских маса, *Вилијам Праут* (1785-1850) је 1816. године објавио своју хипотезу да се сва материја састоји од водоника. Праут је као доказ навео чињеницу да се чини да су атомске масе гасовитих елемената вишеструко веће од вредности атомске

масе за водоник и да зависе од броја водониковых атома који изграђују материју. Тако је он израчунao да је атомска маса кисеоника 15,9 односно да се атом кисеоника састоји из 15,9 атома водоника. Права корист од Праутове хипотезе била је што је покренула прецизније одређивање атомских маса. У годинама које су долазиле све боље су израчунаване атомске масе. *Жан Стас*(1813-1891) и *Теодор Ричардс*(1904) израчунавају прецизније атомске масе и атомска маса кисеоника добија данашњу вредност 16. Од 1957. године усваја се стандард да се атомске масе рачунају према атомској маси угљениковог изотопа ^{12}C који важи и данас.

Многи хемичари нису користили атомске масе које су предлагали Далтон или Берцелијус већ су користили *еквивалентне масе* које је предложио *Вилијам Воластон* (1766-1828). Рихтер је израчунao еквиваленте за киселине и базе а Воластон је проширио концепт на соли и појединачне елементе. Воластонове еквивалентне масе користили су *Хамфри Дејви* (1778-1829) и *Мајкл Фарадеј* (1791-1867), једни од првих научника који су повезивали хемијске реакције са електрицитетом.

7.5. Атоми и електрицитет

Веома велики допринос схватању атома дала су истраживања о електрицитету. У свом уџбенику Основе хемије Лаваоазје је неке супстанце које су сложене, односно припадају у ствари хемијским једињењима сврстао у елементе док се не развију методе које ће доказати супротно. Коришћењем електрициитета хемичари су то управо успели.

Реч електрицитет потиче од грчке речи *elektron* што је назив за ћилибар. *Вилијам Жилберт* (1540-1603), енглески физичар, показао је да се супстанце трљањем о вуну наелектришу. Италијански физичар *Луиђи Галвани* (1737-1798) у чувеном експерименту са контракцијом мишића жабљег батака сматрао је да је открио животињски електрицитет. Његов сународник *Алесандро Волта* (1745-1827) је појаснио да жабљи батак није неопходан, да животињски електрицитет не постоји, већ је трзање мишића било последица додира проводника са два различита метала у случају Галванијевог експеримента, бакра и цинка. Волта је приметио да се између два метала раздвојена хартијом натопљеном водом произведи електрична струја. Када је поређао плочицу бакра, натопљен картон, плочицу цинка, натопљен картон, плочицу бакра и тако даље добио је прву батерију, познату као *Волтин стуб*. У овој батерији цинкова плочица била је позитиван пол а бакрова негативан. У низу метала цинк, олово, калаж,

гвожђе, бакар, сребро и злато приметио је да што су метали међусобно у низу удаљенији долази до већег напона. Волта је растворе соли, база и киселина сврстао у проводнике друге врсте, односно *електролите*. Ово је било веома значајно откриће јер је помоћу хемијских реакција произведена електрична струја. Дејство електричитета, односно струје већ је било поменуто у претходним поглављима.

Хенри Кевендиш, чији је допринос у пољу пнеуматске хемије је поменут, користећи електричитет открио је састав ваздуха и синтезу воде. Електричитет је користио Клод Луј Бертоле и утврдио елементарни састав амонијака. Дејство електричне струје убрзо након конструкције Волтиног стуба показали су *Вилијам Николсон* (1753-1815) и *Антони Карлајл* (1768-1840) који су показали декомпозицију воде при чему се водоник издвајао на негативном полу а кисеоник на позитивном. Овај процес разградње супстанце дејством електричне струје назван је *електролиза*. Чим је Хамфри Дејви чуо за ово дело, започео је сопствено истраживање и објавио је неколико радова.

7.5.1. Изоловање нових елемената

Дејви је приликом проучавања електролизе дошао до хипотезе да оно што се није могло постићи хемијским поступцима помоћу хемикалија, могло би можда да се уради коришћењем електричне струје. Он је био једна од најхаризматичнијих личности у историји хемије. Дејвијева предавања, која је држао традиционално крајем године на Краљевској академији увек су била посећена и веома атрактивна. Болујући од зубобоље открио је анестетска својства азот-моноксида и прозвао га „гасем смејавцем“. Овај гас је након Дејвија нашао велику примену у зубарству и хирургији. На позив Британског друштва за спречавање несрећа у рудницима конструисао је безбедону рударску лампу која није изазивала експлозије у контакту са метаном и запаљивим гасовима.

Он је спојио велики број Волтиних елемената (око 250 плочица) и пропуштао струју кроз растворе и растопе соли. Одбацио је став да се електрична енергија производи пуким додиром два различита метала. Показао је да је струја производ хемијске реакције. Експериментисао је са разним паровима метала и различитим растворима и закључио да се један од метала оксидује. Приметио је да позитиван пол привлачи водоник и метале, а негативан пол кисеоник и киселине. Пропуштајући струју кроз водене растворе соли добијао је увек водоник и кисеоник. Зато је Дејви одлучио да

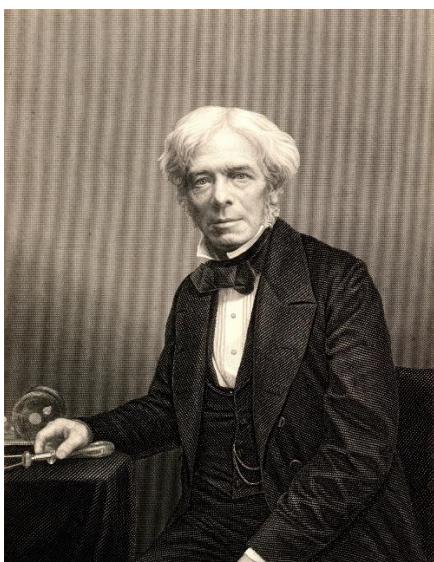
струју пропушта кроз растопе једињења. У електрицитету је препознао силу која ће можда бити у стању да надвлада хемијске везе које елементе држе на окупу. Дејви је електролизом растопа хидроксида алкалних метала изоловао елементарни *натријум* и *калијум*. Дејви у почетку није био сигуран како да класификује натријум и калијум, али на крају их је на основу њиховог сјаја и проводљивости струје и топлоте, сврстао у метале. Такође, приликом електролизе на једној од електрода се издвајао кисеоник, и Дејви је дошао до закључка да је *кисеоник саставна компонента алкалних хидроксида*. Геј-Лисак са сарадницима је наставио Дејвијева истраживања и показао да је *водоник саставни део хидроксида*, што је било огромно откриће јер су се до тада оксиди сматрали за хидроксиде. Годину дана након ових открића, тачније 1808. године из оксида земноалкалних метала, Дејви је изоловао *баријум, магнезијум, калијум и стронијум*. Свим овим металима дао је имена.

Као што је својим експериментима допринео да се одреди састав хидроксида, Дејви је допринео и обарању неких схватања које је поставио сам Лавоазје. По Лавоазјевом мишљењу све киселине садрже кисеоник и опште се веровало да је хлороводонична киселина једињење непознатог елемента са кисеоником, а да зелени гас, добијен оксидацијом киселине, садржи већи удео кисеоника. Пажљивим истраживањем реакције хлороводоничне киселине са калијумом, његовим оксидом и хидроксидом Дејви је закључио да хлороводонична киселина не садржи кисеоник. Он је овај гас сматрао елементом и дао му је назив *хлор* због његове боје (*chloros* - бледо зелен). Такође је показао да је ова киселина једињење хлора и водоника и тако пружио доказе против Лавоазјеве теорије да је кисеоник есенцијална компонента свих киселина. Такође, поред хлора Дејви је дао имена другим халогеним елементима, *флуору* и *јоду*.

Радећи са азот(III)-хлоридом 1812. године, експлозивним једињењем које је Пјера Луја Дулонга коштало губитка прстију и ока, Дејви је био озбиљно повређен. Од ове повреде се опорављао скоро пола године и био је принуђен узети себи помоћника. Његов помоћник постао је *Мајкл Фарадеј*, за кога је касније сам Дејви рекао да је он његово највеће откриће.

7.5.2. Закони електролизе

Мајкл Фарадеј (Слика 69) је ученик Хамфри Дејвија (Слика 70) који је превазишао свог учитеља. Када је Дејви доживео лабораторијски инцидент за помоћника је узео Фарадеја који му је послао белешке са његових предавања на скоро 400 страница. Фарадеј је научник који је дао велики допринос физици откривши електромагнетну индукцију, дијамагнетизам и Фарадејев кавез. Међутим, Фарадеј је једнако плодоносан био и у пољу хемије.



Слика 69. Мајкл Фарадеј



Слика 70. Хамфри Дејви

Своја саопштења објављивао је у часописима Британског Краљевског друштва која је касније сабрао у две књиге *Експериментална истраживања о електрицитету*. Посматрајући пролазак електричне струје кроз комад папира навлаженог раствором скроба и раствором калијум-јодида посматрао је формирање плаве боје на месту контакта позитивног пола на папиру. Користећи галванометар, за овај јодни тест, он је проценио да је количина издвојеног јода сразмерна количини електричне енергије која је протекла. Упоређујући интезитет боје која је настала када се пропуштају различите количине електрицитета, он је 1832. године могао да формулише своју прву изјаву о ономе што је касније постало познато као његов *Први закон електролизе*. Он је за овај случај утврдио да је „хемијска снага у директној пропорцији са количином струје која пролази“.

По предлогу Вилијама Вевела (1794-1867), енглеског филозофа, једињења која проводе струју назвао је *електролитима*. Фарадеј је први увео појам електролиза – појаву разлагања једињења под дејством електричне струје. Увео је појмове *електрода, катода, анода, јон, катјон и анјон*. Све ове речи воде порекло из грчког језика. Фарадеј је веровао да је пролаз електричне струје изазвао раскидање сила које су држали јоне у једињењима на окупу. Разлагање је стога био хемијски процес, а количине различитих елемената ослобођених проласком исте количине електричне енергије требало би да буду пропорционалне њиховој хемијској еквивалентној маси. Да би тестирао ову хипотезу, пропуштао је електричну струју кроз бројне растворе и у сваком случају је повезао волтметар (који је сам конструисао) да би измерио електричну струју која је протекла, и мерио је масу метала произведену истом количином електричне енергије. Уочивши да је маса супстанце која се излучи на електроди сразмерна количини електрицитета, утврдио је да се масе издвојених супстанци односе као хемијски еквиваленти. Практично, иста количина електрицитета при проласку кроз раствор хидроксида на аноди издваја 3,5 пута више масе баријума него калцијума. Ово запажање је познато као *Други закон електролизе*.

Фарадејеви резултати указали су на везу између хемијских својства и електрицитета. Ако се узме у обзир атомска теорија, атоми супстанци које су еквивалентни у свом уобичајеном хемијском деловању, имају једнаке количине електрицитета природно повезане са њима. Фарадеј није био поверљив према термину атом, јер иако је врло лако говорити о атомима, веома је тешко формирати јасну представу о њиховој природи, посебно када се разматрају сложеније супстанце. Иако Фарадеј није волео да размишља у терминима атома, он је јасно видео могућност јединствених атомских електричних набоја.

Постојала је још једна врста атомизма која се допала Дејвију и Фарадеју. Овај атомизам је изведен из теорије коју је првобитно предложио дубровачки научник Руђер Бошковић (1711-1787). Он је сматрао да атоми нису ситне материјалне честице, већ тачкасти центри силе. Када су били далеко један од другог, две тачке атома су се међусобно привлачиле према закону обрнутог квадрата (слично Њутновом закону гравитације). Како би се растојање између атома смањивало, сила је неколико пута прелазила из привлачне на одбојну. Како се растојање између тачака атома приближава нули, одбојна сила тежи ка бесконачној вредности. Ова теорија је довела до претпоставке да ови „тачкасти атоми“ могу формирати много различитих стабилних агрегата а ти различити агрегати представљају честице хемијских елемената. Откриће

електролизе показало је да привлачне и одбојне силе између атома треба приписати електрицитету, а Берцелијус је без двоумљења тврдио да су супстанце састављене од позитивног и негативног дела и да је електрицитет главни узрок хемијских појава.

7.5.3. Дуалистичка теорија

Дејви је наговестио да је хемијска привлачност електричне природе. Берцелијус је имао исто мишљење и развио је своју *дуалистичку теорију*, која је у ствари била прво разматрање хемијске везе. Према овој теорији, атоми су носили оба наелектрисања са преовладавајућим позитивним или негативним наелектрисањем. Метали су класификовани као електропозитивни (пошто се приликом електролизе њихови јони издвајају на аноди), а најелектронегативнији елемент био је кисеоник. Хемијска веза, према томе, настаје између елемената као резултат привлачења између супротних електричних наелектрисања. Пошто су атоми носили оба набоја истовремено један атом могао је да буде негативан према једном елементу а позитиван према другом. Тако се сматрало да је сумпор негативан према металима, али позитиван према кисеонику. Када се атоми комбинују, то се дешава као резултат електричног привлачења, а резултирајуће једињење би и даље могло имати вишак позитивног или негативног наелектрисања. Тако се бакар(II)-оксид, који је благо електропозитиван, формира реакцијом електропозитивног бакра и електронегативног кисеоника. Са друге стране сумпорна киселина настаје од електропозитивног сумпора и електронегативног кисеоника и благо је негативна. Ово је објаснило да бакар(II)-оксид може реаговати са сумпорном киселином да би формирао бакар(II)-сулфат. Основа дуализма је двојство у грађи супстанци, где се електропозитиван део у формули раздвајао од електронегативног дела. Према томе је бакар(II)-сулфат дуалистичком теоријом приказан као $\text{CuO} \bullet \text{SO}_3$.

У дуалистичкој теорији можемо видети неке савремене идеје. Берцелијус је распоредио елементе по електро-афинитетима, кисеоник је најелектронегативнији, а калијум најелектропозитивнији. Редослед који је он предвидео је у великој мери сличан оном који се налази у Табели електродних потенцијала. Међутим, Берцелијус није био вољан да напусти Лаваозјеово тумачење да кисеоник мора бити саставни део киселина и његова теорија није дозволила да дође до стварања молекула између идентичних атома. Ово је био један од разлога зашто Авогадров концепт молекула није успео да буде прихваћен.

Иако је Берцелијус бранио дуалистичку теорију до своје смрти, немогућност теорије да пружи задовољавајуће објашњење за будућа открића довела је до њеног коначног напуштања. Током прве половине деветнаестог века, открића у органској хемији су била та која су имала највеће импликације и за електрохемијски дуализам и за хемијску атомску теорију. Брзо растући број угљеникових једињења такође је представљао потешкоће за атомску теорију, јер су несигурности у вредностима атомске масе значиле да није могућ договор о формулама нових једињења која су се откривала.

8. ИСТОРИЈА ОРГАНСКЕ ХЕМИЈЕ

Органска хемија представља фокус истраживања у хемији од XIX века, када долази до издавања посебне гране хемије која се бавила проучавањем једињења угљеника. Прва подела супстанци била је на сагорљиве и несагорљиве супстанце. Током ове поделе доминирао је елемент сумпор, који се сматрао за принцип сагорљивости. Од формирања модерне хемије фокус је био на кисеонику, док органска хемија у центар ставља угљеник. Такође, хемичари су приметили да супстанце попут шећера, масти или уља горе док куhiњска со и минерали остају непромењени. Напретком хемије примећено је да супстанце неорганског порекла могу поднети грубе поступке и високе температуре, док се органске супстанце мењају већ на ниској температури. Пораст броја откривених органских једињења током деветнаестог века допринео је да се реши питање тачних молекулских формула. Покушаји да се систематизује све већи број угљеникових једињења довели су до открића концепта валенце.

Како се знање о органским супстанцима повећавало и синтетисало и изоловало све више органских једињења, термин органска хемија постепено је постао синоним за хемију угљеникових једињења. Темеље органској хемији је ипак поставио Лавоаџе спаљивањем органских супстанци у струји кисеоника при чему је добијао угљендиоксид и воду. Берцелијус је први употребио термин *Органска хемија* 1806. године, а Аугуст Кекуле (1829-1886) је дефинисао органску хемију (1891) као хемију органских једињења.

Органска хемија је напредовала постављањем јаснијих граница између класа органских и неорганских једињења. Из данашњег угља и угља хемијске везе, органска хемија представља прихватање ковалентне везе. Органска хемија дефинисала је и молекул у правом смислу те речи. Решавање молекулске структуре и просторног распореда атома представљало је основу да би се предвидела својства органских једињења. Органска хемија имала је два правца којима се развијала. Један је био изоловање органских супстанци, елементарна анализа и органска синтеза. Овај период је трајао до средине XIX века а наставио се другим правцем који је имао циљ проучавање структуре органских молекула што је постало фокус савремене органске хемије.

8.1. Изоловање органских супстанци

Рад са супстанцама органског порекла датира још од доба алхемије. Једна од првих органских супстанци која је изолована био је алкохол, односно етанол. Пре Шелеа биле су познате само четири органске киселине: мравља, сирћетна, бензоева и ћилибарна киселина. Шеле је изоловао још неколико, укључујући оксалну, винску, лимунску и млечну киселину. Добио је и низ естара, а изоловао је и глицерол. Органске киселине у чистом стању Шеле је добијао дејством сумпорне киселине на њихове соли. На исти начин, уз употребу сумпорне киселине руски хемичар *Готлиб Сигисмунд Кирхоф* (1764-1833) показао је да скроб даје глукозу када се кува са сумпорном киселином (1812. године). До 1835. године изоловани су и многи алкалоиди, укључујући морфијум, стрихинин, кинин и кофеин.

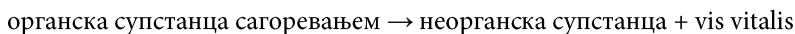
Жозеф Пруст је изоловао три шећера, глукозу, фруктозу и сахарозу, а такође добио аминокиселину леуцин из сира. Његов сународник *Хенри Бракон* (1780-1855) је дејством сумпорне киселине из желатина изоловао глицин 1820. године. По Берцелијусу ова једињења су названа амино-киселинама.

Истраживања масти и сапуна су такође унапредила органску хемију. *Мишел Шеврел* (1786-1899) је разлажући масти добио масне киселине и глицерол 1809. године. Масне киселине и глицерол је одредио анализом садржаја угљеника и водоника, тако што је узорак сапуна растворио киселином, потом помешао са бакар(II)-оксидом и спалио у затвореној посуди. Касније је показао да поступак сапонификације масти представља реакцију триацилглицерола са алкалним хидроксидима уз издвајање глицерола. Реакцију естерификације масних киселина са глицеролом показао је *Марселин Бертело* (1827-1907) и синтетисао тристеарин 1854. године, естар стеаринске киселине и глицерола. Међутим, Бертелоова синтеза тристеарина није прва синтетисана органска супстанца. *Фридрих Велер* је то учинио 1828. године када је из неорганске супстанце синтетисао органску супстанцу и допринео одбаџивању витализма.

8.2. Витализам и органска синтеза

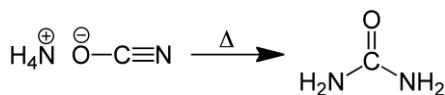
Хемија је до органске хемије била наука која је имала за циљ да одгонетне о чега је састављена материја. Хемијска анализа је била циљ али и главна метода. Синтеза је такође била заступљена у хемији, али нико добијање нових супстанци спајањем две или више полазних супстанци није звао синтезом. Реч синтеза, данас се најчешће налази у оквиру слогана *органска синтеза*, што означава добијање органске супстанце лабораторијским путем. Након што је остварена, органска синтеза није само довела до напуштања витализма већ је касније постала метода за потврђивање теоријских претпоставки.

До XIX века органске супстанце су биле оне које су екстраховане из биљака или су животињског порекла. Под појмом органска супстанца подразумевало се органско порекло. Један од првих хемичара који је заступао теорију *витализма*, постојања „животне силе“ *vis vitalis*, био је Штал. По овој теорији у организму постоји животна сила која неорганска једињења претвара у органска. Хемичари су приметили да се сагоревањем органска једињења претварају у неорганска. По овој теорији дешава се следећа хемијска промена:



Међутим, повратна реакција није била могућа. Ова немогућност претварања је додатно подгревала (не)прихватање виталистичке теорије. Берцелијус је такође подржавао витализам и тврдио да је природа подељена на органску и неорганску, и да неорганских елемената има више сједињења на малију начину, док органских елемената има мало али се једине на великију број начина. Веровање у животну силу није уназадило органску хемију, већ ју је, напротив, погурало је напред.

Мит о витализму који је дugo заступљен у историји хемије је оповргнут 1828. године када је Фридрих Велер (Слика 71) синтетисао *уреу*. Велер је покушавао да припреми амонијум-цијанат реакцијом сребро-цијаната са амонијум-хлоридом. Управањем до сува амонијум-цијанат се трансформисао у уреу:



Велер је обавестио Берцелијуса да је успео да синтетише органску супстанцу из неорганске без употребе *vis vitalis*. Међутим, Берцелијус је тврдио да ова синтеза не представља опасност за витализам јер амонијум-цијанат и уреа имају исти састав те ова реакција представља само рани пример *изомеризма*. За разлику од Велеровог учитеља Берцелијуса који није био одушевљен овим открићем, Либиг је био одушевљен јер је најавило синтезу као будућност органске хемије.

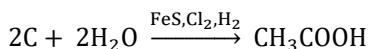


Слика 71. Фриđрих Велер

У неким расправама око историјске улоге овог открића наговештава се да ово откриће не треба прецењивати јер је молекул урее, односно карбамида изграђен од потпуно истих елемената као и молекул амонијум-цијаната. За органску синтезу сматрала се синтеза супстанце из елемената. То је успело Херману Колбеју (1818-1884) Велеровом студенту.

Витализам је доживео озбиљан ударац 1844. године када је Колбе синтетисао сирћетну киселину из неорганских материјала. Већ је било познато да гвоздена руда пирит и угљеник када се загревају заједно производе угљен-дисулфид. Колбе је показао да је реакцијом угљен-дисулфида са хлором настаје угљен-тетрахлорид, који се затим претвара у тетрахлоретен пропуштањем паре кроз усијану цев. Такође је открио да тетрахлоретен реагује са хлором и водом у присуству сунчеве светlostи и добија се трихлорсирћетна киселина. Пошто је Фредерик Мелсенс (1814-1886) претходно показао да се трихлорсирћетна киселина може редукцијом са насцентним водоником претворити у сирћетну киселину, Колбе је показао да се сирћетна киселина, до сада

позната само као производ добијен оксидацијом органске материје, може директно синтетисати из елемената. Ово представља *тоталну синтезу* и коначна једначина хемијске реакције је:



Доктрина витализма је тада постепено напуштена, али се и даље сматрало да је применљива на биохемијске реакције, као што је ферментација до краја деветнаестог века. Ако Велерова синтеза није оборила теорију витализма, Колбеова синтеза је то дефинитивно учинила. Колбе је први употребио реч синтеза у хемији. У пољу синтезе остао је и запамћен у хемији по *Колб-Шмитовој синтези ацетил-салицилне киселине* и *Колбеовој синтези нитрила*. Након Колбеа велики број тоталних синтеза извео је Марселин Бертело који је успешно синтетисао добро познате и важне супстанце као што су метан, етин, метанол, етанол, бензен и друге полицикличне ароматичне угљоводонике.

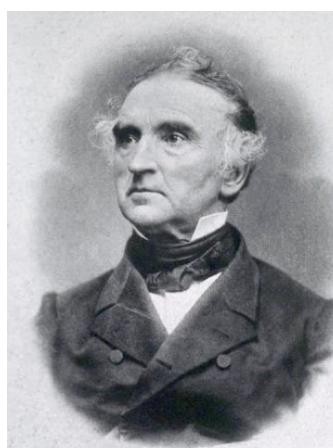
Бертело се сматра за утемељивача науке о експлозивима јер се и сам њима бавио. Сматрао је да је експеримент основа хемијске науке. Према теорији је био прилично равнодушан. Да је експеримент основа сазнавања у науци сматрао је и Јустус вон Либиг, Колбеов студент и утемељивач експерименталне наставе у хемији.

8.3. Органска анализа и изомерија

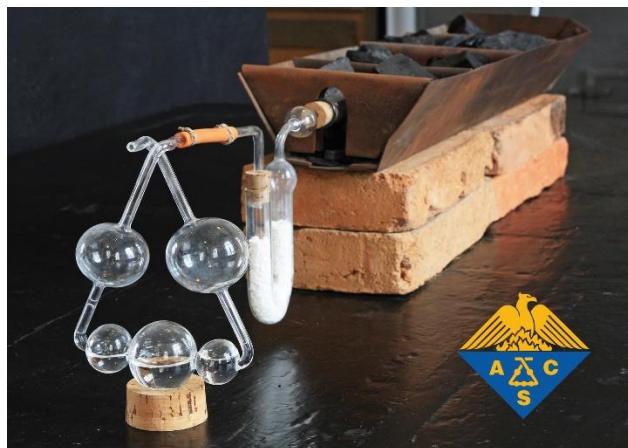
Хемијска анализа се заснива на поступцима којима се из непознатог узорка издваја супстанца познатог састава, односно једињење познате *емпиријске формуле*. Ове формуле дају однос броја атома елемената присутних у молекулу. Велики пораст броја органских супстанци почетком деветнаестог века био је праћен усавршавањем техника квантитативне елементарне анализе коришћене за утврђивање састава нових једињења. У првим деценијама деветнаестог века сматрало се да свако једињење има различиту емпиријску формулу. Емпиријске формуле нису биле довољне за означавање органских молекула. На пример 2-метил-1-пропанол и бутанол имају исту емпиријску формулу а потпуно су два различита једињења.

Оригиналну методу анализе угљеника и водоника развио је Лавоајзе 1780. године, који је спаљивао органско једињење у ваздуху или кисеонику и сакушио и измерио произведени угљен-диоксид и воду. Уколико би узорак садржао азот,

сагоревање требало изводити пажљиво и азот превести у елементарно стање, а потом азот одредити волуметријски. Међутим, он се суочио са проблемима са овим методом који нису били беззначајни. Позивајући се на сагоревање уља, он наводи да су тешкоће које је искусио непремостиве и проблематичне и да није у могућности да тачно одреди настале производе. Геј-Лисак и Луис Тенар (1777-1857) су значајно унапредили технику 1810. године када су органско једињење спаљивали заједно са оксидационим агенсом калијум-хлоратом који је служио као извор кисеоника. Пошто је калијум-хлорат експлозиван пет година касније су га заменили са бакар(II)-оксидом. На овај начин добијали су добре резултате за једињења која садрже угљеник, водоник и кисеоник. Вагањем масе ослобођене воде и угљен-диоксида, успешно су израчунавали количину угљеника и водоника а из разлике су успешно одређивали количину кисеоника. На овај начин су успешно одредили формуле простих шећера. Даља усавршавања увели су Берцелијус и Јустус вон Либиг (Слика 72).



Слика 72. Јустус вон Либиг



Слика 73. Либигова апаратура за органску анализу.

Калијапарат се налази на грбу Америчког хемијског друштва

Берцелијусово унапређење односило се на додавање натријум-хлорида калијум-хлорату да би се избегла експлозија. За апсорпцију водене паре убацио је калцијум-хлоридну цевчицу, а за апсорпцију угљен-диоксида користио је калијум-хидроксид. На овај начин Берцелијус је успешно одредио формуле за неколико органских киселина.

Либиг је уместо посуде са калијум-хидроксидом употребио калијапарат (Слика 73). Ово је била нека врста стаклене испиралице са раствором калијум-хидроксида, која

се састојала од пет куглица савијених у троугао како би се омогућило вагање упијеног угљен-диоксида након проласка смеше кроз калцијум-хлоридну цев. Ова Либигова метода била је доста бржа и ефикаснија у односу на Берцелијусову, Геј-Лисакову и Лавоазјеову методу а време је било злата вредно у периоду који је долазио када су открића нових органских супстанци постала свакодневица.

Либиг је, осим што је био научник био одличан предавач и ментор. Његови студенти дали су значајан допринос развоју органске хемије и биће поменути у овом поглављу. Либиг је осмислио модерне методе учења оријентисане на експерименталну настави и зато се може сматрати за једног од највећих учитеља хемије. Увео је обавезне лабораторијске вежбе за студенте и наставу ујединио са истраживањем. Биле су то експерименталне вежбе које су обухватале изоловање органских супстанци, елементарну анализу, али и синтезу. Либигов хладњак, иако се назива по њему, није конструисао, али га је користио у настави и истраживањима. Либигов допринос хемији XIX века је заиста велики. Либит је увидео значај азота и амонијум соли за раст биљака што га је водило до тога да направи азотно ђубриво. Дао је велики допринос и у индустрији дефинишући технолошке процесе припреме у индустрији прашка за пециво и месних екстраката. Основао је *агрохемију* и *физиолошку хемију*. Био је велики љубитељ експеримента, а то га је неколико пута коштало током живота. Док је као средњошколац радио у апотеци, вршио је експерименте на тавану апотеке са фулминатима живе и сребра и изазвао је експлозију након чега је избачен са посла. У априлу 1853. године изводио је демонстрацију огледа „псећи лавеж“ пред баварском краљевском породицом. То је хемијска реакција спаљивања угљен-дисулфида у струји азот(I)-оксида у веома уској цеви праћена звуком који подсећа на лавеж паса и ослобађањем велике количине топлоте. Међутим, стаклени контејнер је експлодирао приликом демонстрације а комадићи стакла су нанели мање повреде на лицу краљице Терезе, њеног сина и самог Либига. Ипак Либигу ово није нико замерио јер је број немачких хемијских истраживача захваљујући њему и Велеру знатно порастао, а немачки допринос хемији, посебно органској хемији, у складу с тим се повећао. Штавише, пораст броја произведених квалификованих хемичара омогућио је Немачкој да успостави хемијску индустрију која је постала и остала најмоћнија на свету.

Француски хемичар Жан Баптист Дима (1800-1884) изумео је методу за одређивање органског азота (1833. године) међу осталим производима сагоревања. Мерила се запремина издвојеног гасовитог азота. Ову методу 1883. године усавршио је дански хемичар Јохан Густав Кјелдал (1849-1900). Ова метода почиње издвајањем азота

као амонијум-сулфата дејством сумпорне киселине на органску материју. Овај корак се назива *дигестија*. Затим се из амонијум соли дејством натријум-хидроксида издваја амонијак. Амонијак произведен у овом кораку је дестилован и растворен у стандардизованом раствору хлороводоничне киселине или сумпорне киселине. Коначно, овај раствор је поново титрован са натријум-хидроксидом да би се коначно одредио азот.

Садржај кисеоника у органском једињењу процењиван је разликом између укупних процената свих осталих присутних елемената и 100 процената. Иако је тачна елементарна анализа постала рутинска, у одређивању формуле једињења из аналитичких података и даље је било потешкоћа. Остао је проблем колико је јединица емпириске формуле садржано у молекулској формулама једињења. Поред проблема у вези са молекулским формулама, било је случајева да два једињења поседују исти елементарни састав, а ипак показују различита својства.

Први пример овог феномена откривен је 1823. године. Велер је синтетисао со сребро-цијанат (AgOCN), док је Либит, радећи у Геј-Лисаковој лабораторији у Паризу, припремио сребро-фулминат (AgCNO). Утврђено је да ова два једињења имају исти елементарни састав, а ипак се доста разликују. Док је сребро-цијанат стабилан, сребро-фулминат је експлозивно једињење. Већ смо поменули да је Велер претворио амонијум-цијанат у уреу, једињење истог елементарног састава. Године 1830. Берцелијус, који је и даље био водећи хемијски ауторитет у Европи, напустио је став да различита својства супстанци морају бити резултат различитог састава, када се уверио да су грожђана и винска киселина различита једињења исте емпириске формуле. Берцелијус је предложио назив *изомерија* за нови феномен, кованицу од грчких речи што у преводу значи „једнаке пропорције“. У годинама које су следиле откривен је велики број изомера.

8.4. Теорија органских радикала

Де Морво и Лавоазје су увели концепт радикала. По њиховом тумачењу када се радикал спајао са кисеоником, настајала је киселина. За минералне киселине, радикал је био елемент, док је за органске киселине радикал део који садржи угљеник и водоник. Радикали различитих органских киселина садржали су угљеник и водоник у различитим размерама. Берцелијус је прихватио појам радикал и 1815. године објавио своје анализе бројних оловних соли и органских киселина. Он је представљао органске

соли, попут неорганских соли, у дуалистичким терминима. Тако је олово-сулфат био $\text{PbO}\bullet\text{SO}_3$ (сумпорна киселина је представљена као SO_3 , што је у ствари анхидрид сумпорне киселине), а олово-ацетат је представљао као формулу $\text{PbO}\bullet\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$. Из овог следи да је формула сирћетне киселине $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$.

Концепт радикала проширио је 1815. године Геј-Лисак који је истраживао цијановодоник и соли цијановодоничне киселине. Приметио је да CN група опстаје низом реакција, са својствима донекле сличним хлоридном или јодидном анјону. CN група је назvana цијанидни радикал, па је термин *радикал* тиме добио значење посебно стабилне групе атома. Радикал води порекло од латинске речи за корен. Прву радикалску групу у органској хемији предложили су 1828. године Жан Баптист Дима и Феликс Булај (1806-1835). Они су сугерисали да етен поседује алкални карактер и као што једна запремина амонијака реагује са једном запремином хлороводоника, тако и једна запремина етена реагује са једном запремином хлороводоника и настаје хлоретан. Могла би се формулисати и бројна друга једињења која показују присуство етена као радикала. Булај је страдао у лабораторији од опекотина које је задобио услед сагоревања етра. Иако Дима није користио термин „радикал“ Либиг и Велер су га употребили у свом истраживању када су изоловали уље горких бадема (бензалдехид) и из њега синтетисали неколико других једињења укључујући бензоил-хлорид и бензоеву киселину. Анализа свих тих једињења открила је присуство заједничке групе, коју су назвали *бензоил-радикал* и формулисали као $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (заправо $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$).

Берцелијус је био одушевљен открићем радикала који садржи три елемента, али је након даљег размишљања одлучио да не може да прихвати присуство кисеоника у радикалу. Он је тврдио да би органски радикали требало да садрже само угљеник и водоник, а њихова својства би се модификовала комбинацијом са кисеоником. Он је предложио да неки угљоводонични радикали у комбинацији са кисеоником дају киселине као што је сирћетна киселина ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$), док други производе супстанце сличне металним оксидима. Типичан пример за последњу тврђњу је етар, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. За таква једињења би се очекивало да се комбинују са киселинама и граде соли. Ово погрешно Берцелијусово тумачење је водило да се на пример једињење етил-ацетат пише као со $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}\bullet\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ и тако је Берцелијус успео да прошири своје дуалистичке идеје у област органске хемије. Грешка да етар реагује са сирћетном киселином и да настаје естар, превазиђена је када је Либиг препознао да су алкохол и етар једињења истог радикала C_2H_5 (Либиг га је писао удвостроченог C_4H_{10}) и дао му је име *етил-радикал*. Касније су

откривене и друге радикалске групе као што су метил (CH_3) и ацетил (CH_3CO) радикали.

Убрзо након што је усвојена теорија радикала, Дима је почeo проучавање реакција супституције. Резултати ових истраживања били су кључни да се модификује концепт радикала и да се сруши Берцелијусова идеја о дуализму у органској хемији.

8.5. Супституција и теорија језгра

Замена водониковог атома атомом хлора у молекулу органског једињења је прва *реакција супституције* која је имала велики утицај на развој органске хемије. Наиме, ова реакција по Берцелијусу није била могућа. Берцелијус је сматрао да се молекули састоје од позитивног и негативног дела. Код примера натријум-хлорида ово је било лако прихватљиво. Органски радикали се састоје само од угљеника и водоника и у овом случају угљеник је негативан а водоник позитиван. Замена водоника хлором (који је негативан) из угла Берцелијусове дуалистичке теорије је из тог разлога била немогућа. Електростатичка сила која држи атоме на окупу није могла да се јави између два негативна набоја а такође и претходно није могла да објасни постојање молекула састављених од истородних атома. Откриће супституције је теорију радикала заменило прво *теоријом језгра* из које се касније дефинисала *теорија типова*, а дуалистичку теорију заменила је *јединствена (унитарна) теорија*.

Супституција је постала предмет Диминих истраживања након једне незгоде на балу у Паризу током 1834. године. Током бала, дим који се ослобађао из белих свећа које су сагоревале, јако је пекао очи и изазивао је кашаљ код учесника. Дима је установио да је дим потицао од хлороводоника који се ослобађао током сагоревања свећа које су избельиване хлором. Он је открио да хлор није био присутан као нечистота у воску већ је ступио у хемијску реакцију са воском. Проучавао је затим реакцију хлора, брома и јода са терпентинским уљем и другим супстанцама и закључио да атом халогена мења атом водоника и да за сваку запремину ослобођеног хлороводоника реагује једнака запремина халогена. Дима је истакао да су хемичари и раније приметили реакције супституције, као и Либиг и Велер када су из бензандехида синтетисали бензоил-хлорид.

Студијом о супституцији наставио је да се бави Аугуст Лоран (1808-1853), Димин студент. Он је скренуо пажњу на чињеницу да се својства хлорисаног производа

не разликују значајно од својства полазне супстанце. Дакле, у молекулу производа атом хлора испољава ефекат сличан атому водоника који је заменио. Берцелијус је био бесан када је чуо Лоранову идеју, рекавши да је немогуће да електропозитивни угљоводонични радикал садржи хлор и задржи слична својства. Електронегативни атом хлора, према његовој дуалистичкој теорији, био је уграђен у молекуле једињења привлачењем електропозитивног ентитета. Дима се трзнуо због Берцелијусовог напада иако је и сам успео да три водоникова атoma у молекулу сирћетне киселине супституише атомима хлора и добије трихлорсирћетну киселину, понео се као куквица и одрекао се свог ученика Лорана и удаљио се од Лоранових теоријских ставова. Чак се и извинио Берцелијусу и тврдио да није крив и није упознат са Лорановим претеривањима. Лоран није био узнемирен и даље је развијао своју теорију, тврдећи да постоје основни и изведени радикали. Основни радикал је садржао само угљеник и водоник, и из њега настаје изведени радикал заменом једног или више атoma водоника атомима другог елемента са генерално сличним својствима. Ово је било потпуно одступање од концепта радикала као непроменљиве групе атoma, а Лоран је на крају заменио термин радикал појмом *језгро* и своју теорију назвао *теоријом језгра* или *теоријом нуклеуса*. Према Лорану органски молекул садржи језгро (које може да садржи и само један атом) око ког се везују различити радикали. Теорија језгра је показала да се свако органско једињење изводи из свог основног угљоводоника било супституцијом или адацијом што је основа органско-хемијске класификације.

8.6. Теорија остатка и нове хемијске формуле

Синтезом трихлорсирћетне киселине Дима је приметио оно што се назива теоријом типова. Трихлорсирћетна киселина (CCl_3COOH) припада „типу сирћетне киселине“ (CH_3COOH). Реакцијом сирћетне киселине са натријум-ацетатом добио је метан а реакцијом трихлорсирћетне киселине са базом добио је хлороформ. Тиме је још једном показано да киселине припадају истом „хемијском типу“. У раду објављеном 1840. године Дима је дефинисао „хемијске типове“ као једињења која садрже једнак број еквивалената сједињених на исти начин.

Лоран је још једном доживео разочарање јер је Дима позајмио његове идеје без дужног признања, и настали раскол између њих је спречио Лораново напредовање унутар француског хемијског света. Дима је наставио да износи непоткрепљене тврдње

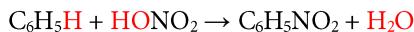
за теорију типова, сугеришући да унутар типа и други атоми, укључујући атоме угљеника, могу бити замењени.

Теорија типова и Димина експериментална потврда теорије типова полако су почеле да руше Берцелијусову дуалистичку теорију. Берцелијус је често био приморан да измишља нове скупове радикала како би могао да настави да пише формуле у дуалистичким терминима који су били у складу са новим открићима. Тако је представио трихлорсирћетну киселину као комбинацију радикала хексахлоретана C_2Cl_6 и оксалне киселине C_2O_3 који се затим комбинују са H_2O , а сирћетна киселина је представљена као комбинација ацетил-радикала C_4H_6 , триоксид радикала O_3 и воде H_2O . Идеја да замена атома водоника атомом хлора изазвала је преуређење радикала па су многи почели да одбацују дуализам и постајало је све уобичајније да се пишу једноставне формуле, $C_4H_8O_3$ за сирћетну киселину и $C_4Cl_6O_3$ за трихлорсирћетну киселину. Са оваквим представљањем формула једињења било је лако видети да оба једињења припадају истом хемијском типу.

Берцелијус никада није писао воду у саставу киселина и база. Вода је за њега била само средина у којој се одиграва реакција неутрализације. Он је и хлор једва признао елементом. Његова формула калијум-сулфата је била комбинација оксида калијума и сумпора и писана је као $KO \bullet SO_3$. Калијум-ацетат је писао на исти начин- $KO \bullet C_4H_4O_3$. Оснивач колоидне хемије, шкотски хемичар *Томас Грахам* (1805-1869) је први који је закључио да се вода мора урачунати у формуле киселина и база и да киселине чине њихови анхидриди у комбинацији са водом (1833. године). Бројем молекула воде одређена је „базност“ киселине, односно да ли је киселина монобазна, двобазна или тробазна. Либиг је преузео Грахамово тумачење и исправио формуле органских киселина. Пет година након Грахамовог тумачења и он је додао тумачење да се у молекулима соли атом водоника мења атомом метала. Либиг је навео да водоник није присутан као вода и да се налази изван радикала. Вода настала када киселина реагује са металним оксидом да би настала со, могла би настати комбинацијом водоника киселине са кисеоником металног оксида. Берцелијус је до краја живота био противник вишебазних киселина и улогом водоника у киселинама, већ је остао при тумачењу на основу кисеоника. Либигова велика заслуга је увођење разлике између „киселог“ водоника у структури органских киселина од водоника у угљоводоничном низу.

Године 1839. француски хемичар, *Чарлс Герхарт* (1816-1856), представио је *теорију остатака*, која органске реакције објашњава као раздвајање и поновно спајање

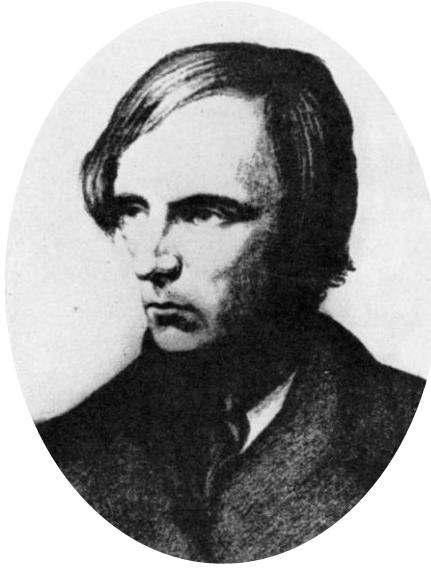
остатака (делова молекула), за које је сматрао да су донекле сличне радикалима. Тако се једначина хемијске реакције бензена и азотне киселине, реакција коју је Мичерлих први пут извео 1833. године, сматрала елиминацијом делова сваког од реактаната да би се формирала вода и комбинацијом преосталих делова (остатака) да би се формирао нитробензен. У смислу модерног представљања, ова једначина хемијске реакције гласи:



Бензенсулфонска киселина је састављена од остатка бензена и остатка сумпорне киселине $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$. Герхарт је своју теорију применио на неорганске и органске киселине па су од њега киселине и соли писане уобичајеном и нама познатим молекулским формулама HNO_3 , H_2SO_4 , CH_3COOH ... Због сличности Герхартове формулатије остатка и појма радикал теорија остатка се у неким уџбеницима може наћи као *теорија нових радикала*. Герхарт је (Слика 74) велику инспирацију налазио у Лорановим резултатима (Слика 75). Заједно су радили велики део истраживања. Али Герхартово пријатељство са Лораном, кога је Дима шиканирао, Герхарту је доносило неприлике. Међутим, иако непризнати за време својих кратких живота они су исписали странице историје органске хемије. Теорија остатка била је само почетак Герхартових резултата. Она га је повела ка реформи релативних атомских и молекулских маса (1843. године), јединственој теорији (1848. године) и хомологим низовима (1848. године).



Слика 74. Чарлс Герхарт



Слика 75. Август Лоран

Герхарт је веровао да структуру молекула није могуће експериментално одредити, односно да је немогуће утврдити просторни распоред атома. Молекули по њему немају структуру, већ су одређени само бројем и врстом атома.

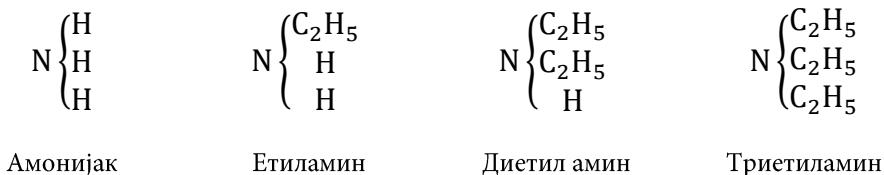
Герхарт је предложио реформу релативних атомских маса и хемијских формулa. У том периоду владала је разноликост - неки хемичари су користили Далтонове, а неки Берцелијусове атомске масе, једни су рачунали преко еквивалената једни преко запреминских удела. Ово је било нарочито проблематично за органску хемију где се број једињења константно повећавао. Герхарт је приметио да су многе формуле органских супстанци можда дупло веће од тачних вредности. До овог закључка је дошао на основу тога да се једноставне супстанце као што су вода, амонијак или хлороводоник елиминишу у органским реакцијама, под претпоставком да су Берцелијусове формуле H_2O , NH_3 и HCl тачне за ова једињења. Тако је Герхарт предложио да се тренутне формуле органских једињења преполове, јер је Берцелијус тврдио да је формула сребро-оксида AgO , па су све формуле сребрових соли органских киселина писане дупло. Формула сирћетне киселине по дуалистичкој теорији и без воде која је била средина у којој се одиграва реакција је била до тада $C_4H_4O_3$ а тада је промењена у $C_2H_4O_2$. Ово у бити представља основе јединствене теорије, која је заменила дуалистичку теорију. Ове формуле су довеле Герхарта до класификације органских једињења.

Герхарт је у својој књизи *Нацрти органске хемије* низовима једињења дао назив *хомологи низ*. Хомологи низ је низ једињења који се међусобно разликују за метиленску групу ($-CH_2$). Откривањем ове правилности, хемичари су прихватили хомологе низове и почели да ову новину инкорпорирају у своје уџбенике.

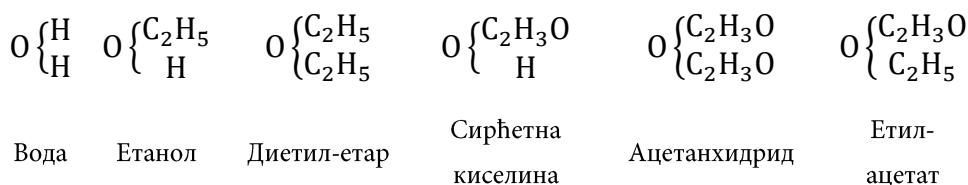
8.7. Теорија типова

Димин појам „типа органског једињења“, добро је дошао у класификацији органских једињења према неком заједничком својству. Средином XIX века Герхарт је предложио четири основна типа изградње органских молекула. Метиламин и етиламин које је синтетисао Чарлс Вирц (1817-1884) имали су слична својства амонијаку. Његов рад наставио је Аугуст вон Хофман (1818-1892), који је синтетисао примарне, секундарне и терцијарне амине. Приметио је да су њихова својства базна јер са

хлороводоничном киселином граде соли као и амонијак. Хофман је одредио да су амини изграђени по типу амонијака:



По овом типу једињења грађени су и амиди. У исто време *Александар Вилијамсон* (1824-1904) покушавао је да синтетише више алкохоле заменом водоника у етанолу алкил-радикалом. Пробао је да изведе реакције етил-алкохола са калијум-етоксидом, и етил-јодида са калијум-етоксидом и уместо другог алкохола добијао је диетил-етар. Ова синтеза је значила да етанол и етар припадају једињењима истог типа, а Вилијамсон је сугерисао да су ово једињења по *типу воде*. Лоран је формуле алкохола и етара и хидроксида сматрао да припадају типу воде, а Герхарт је додао да типу воде припадају и карбоксилне киселине, анхидриди киселина и естри:



Герхарт је додао још два типа. По типу водоника изграђени су угљоводоници, алдехиди и кетони:



По типу хлороводоника изграђени су хлориди киселина и алкил-халогениди:



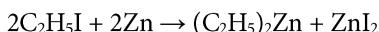
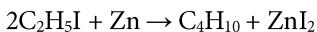
До формирања теорије типова Герхарт је дошао на крилима резултата Лорана, Вирца, Хофмана и Вилијамсона. Теорија типова се често и приписује Аугусту Лорану. Теоријом типова у то време сва органска једињења могла су се представити. Важно је схватити да ове формуле нису биле само формуле за представљање једначина хемијских

реакција већ су указивале да постоје одређене хемијске сличности између једињења истог типа. Герхарт је ујединио теорију типова и теорију радикала. Оно што сам није знао је то да ће теорија типова довести до открића структурних формулa.

8.8. Теорија валенце и четворовалентни угљеник

Теорија типова допринела је том да се многи хемичари заинтересују како се повезују атоми и радикали. Број атома који се спајају са другим атомима, односно са њима граде везу одређен је *валенцом*. Валенца је била присутна у хемијским законима али је сво време остала скривена хемичарима. Валенца је откривена захваљујући органској хемији средином XIX века. Само откриће валенце није било циљ, већ је дошло као последица интересовања Едварда Френкланда (1825-1899) за изоловањем слободних радикала.

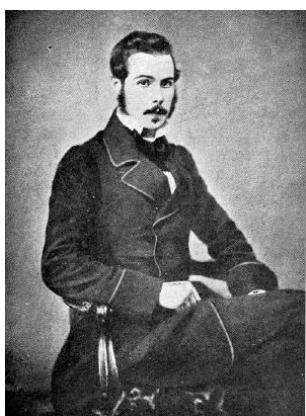
Одушење Колбеовим концептом радикала Франкланд је дао себи задатак да исте покуша да изолује. Његов метод је био заснован на реакцији органометалних једињења у којима су органске атомске групе везане за атом цинка. Он се надао да ће у реакцији цинка са етил-јодидом доћи до реакције метала и јода и да ће остати органски радикал остати у слободном стању. Међутим до ове реакције није дошло већ су се следеће хемијске реакције одигравале:



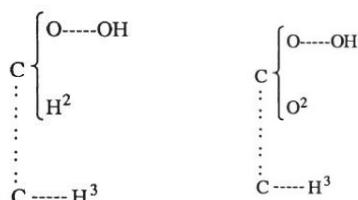
Исти резултати су добијени када је цинк реаговао метил-јодидом. Чинило се да ови експерименти нису резултирали производњом слободних радикала, већ су отворили и поље *органометалне хемије*. Органометална једињења су имала широку примену као синтетички интермедијери. Франкланд се посветио истраживањима ових једињења и напустио је своја истраживања на изолацији радикала. У раду из 1852. године он је објавио низ синтетисаних органометалних једињења цинка, живе, калаја и антимона. Поставио је разматрање које ће касније постати познато као *теорија валенце*. По Франкланду сваки елемент или атомска група има „спајајућу моћ“, односно способност да се веже са одређеним бројем других атомских група. Ова спајајућа моћ није ништа друго него валенца. Он је одредио да азот, фосфор, арсен и антимон могу имати валенцу 3 или 5.

Концепт валенце је коначно могао да споји концепте атомске и еквивалентне масе, чиме је валенца количник атомске и еквивалентне масе. Теоријом валенце био је одушевљен *Аугуст Кекуле* (1829-1896). Године 1857. Кекуле је предложио да се у Герхартова четири типа дода и пети, онај из мочварног гаса (метана). Узимајући само најједноставнија једињења угљеника као што су метан, метилен-хлорид, угљен-тетрахлорид, хлороформ, угљена киселина, угљен-дисулфид. Кекуле је дошао до закључка да се атом угљеника увек комбинује са четири атома моноатомског или два атома двоатомског елемента односно да је валенца угљеника четири. Тада је Кекуле рекао да је угљеник тетратомски (или тетрабазан), односно да његова једињења припадају типу метана.

Теорија типова је имала проблем како да се запишу формуле дугачких угљоводоничних ланаца. Кекуле је предложио да се атоми угљеника могу повезати заједно како би формирали ланце. Кекуле је дошао до неких од основних идеја алифатичних угљоводоника, али је природа ароматичних једињења остала још увек нејасна. То је такође Кекуле решио касније. Практично решење писања формула органских молекула дао је шкотски хемичар *Арчибалд Скот Купер* (1831-1892). Теорија четворовалентног атома угљеника предложена је независно од Кекулеа и скоро у исто време од стране Купера (Слика 76). У неким аспектима Куперове идеје су биле боље од Кекулеових, јер је сматрао да угљеник има променљиву валенцу (на пример у угљен-моноксиду и угљен-диоксиду) и представљао је састав угљеникових једињења помоћу графичких формулa. Купер није био присталица теорије типова јер она није приказивала и узимала у обзир повезаност атома у молекулу.



Слика 76. Арчибалд Купер



Етанол

Сирћетна киселина

Слика 77. Куперове формуле

Купер је типове заменио графичким формулама. Везе између атома Купер је означавао тачкицама, а касније су замењене цртицама како се и данас означавају. Пошто је Купер користио вредност 8 за релативну атомску масу кисеоника, симбол за кисеоников атом је писао два пута (код хидроксилне групе) или је користио суперскрипт 2 (код карбонилне групе) (Слика 77). Куперове формуле биле су претеча оног што данас користимо као структурне формуле.

Термин валенца је уведен 1860. године од стране немачког хемичара *Ричарда Ерленмајера* (1825-1909). Ерленмајер је претпоставио двоструку везу код алкена и троструку везу код алкина. Он је увео појам *незасићеног једињења*. Занимљиво је приметити да концепт валенце води порекло из обе савремене традиције органске хемије. Франкланд је био присталица теорије радикала, док је Кекуле дошао до својих закључака на основу посматрања органских једињења у погледу теорије типова. Концепт валенце чини основу модерне структурне органске хемије.

8.9. Структурне формуле

Хемичари су одувек тражили начин да некако обележавају формулама супстанце око себе. Почек од алхемијске симболике, па преко Лавоазјеових формулама о емпиријском саставу дошло се до Берцелијусових дуалистичких формулама где се формула једињења писала одвајањем електропозитивног од електронегативног дела. Формуле које су претходиле структурним креирао је Купер 1858. године. Кекуле је увео појам везе која представља „цртицу“ која се означавала у формулама органских молекула. Он у почетку није користио структурне формуле, а у свој систем их је увео тек 1861. године. Валенца је представљала број избочина, а веза је представљала додире избочина. Ове репрезентације изгледају грубе у поређењу са онима које је користио Купер, а чак су их и неке Кекулеове немачке колеге назвали „формулама кобасица“ (Слика 78). Ове формуле су само графичка замена теорије типова јер су угљеникови атоми уместо витичастим заградама са другим атомима везани преко избочина.

Данас се може поставити питање шта је било важно, валенца, веза, Куперове формуле? Шта је важно за разумевање физичких и хемијских својстава? Да, сва својства молекула потичу искључиво од атома које молекул садржи и начина на који су они распоређени. Иако је ова идеја потекла у радовима Купера и Кекулеа, Руски хемичар *Александар Михаилович Бутлеров* (1828-1886) је био тај који је јасно и доследно

заступао структурну теорију. У раду „О хемијској структури ствари“ из 1861. године, у којем је први пут изнео своје ставове и увео појам хемијска структура, он је објавио да је само једна рационална формула могућа за једно једињење. Молекулска структура показује како су атоми везани једни за друге, а физичка и хемијска својства зависе искључиво од те структуре. Најбољи пример важности молекулске структуре може се илустровати кроз прост случај етанола и диетил-етра, два једињења исте емпиријске формуле C_2H_6O а потпуно различитих својстава. За Бутлерову теорију сви су чули јер је била објављивана у француским и немачким часописима, а и он је често учествовао на научним конгресима на којима је саопштавао своје резултате.

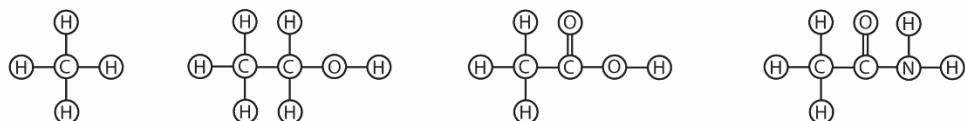
Кекулеове формуле



Лошмитове формуле



Крам Браунове формуле



Слика 78. Структурне формуле

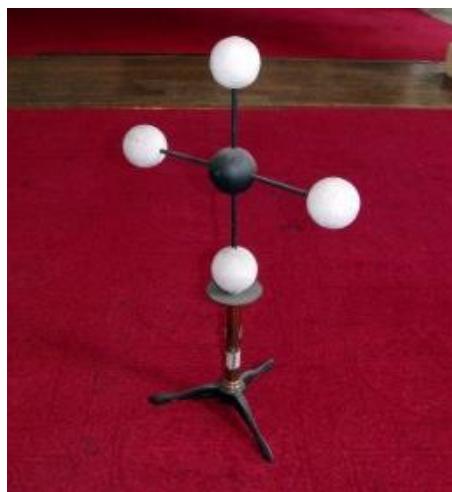
Бечки физичар Јохан Лошмит (1821-1895) предложио је графичке формуле 1864. године (Слика 78). У његовим формулама велики круг представља угљеник, мали круг водоник, двоструки круг је кисеоник, троструки круг је азот. Двоструку везу је означавао са две цртице, а троструку са три.

Куперове структурне формуле, које хемичари нису много познавали, искористио је Шкотланђанин Александар Крам Браун (1833-1922) да представи нову

врсту графичких формулe 1864. године. Браун и Купер су били колеге неколико месеци у Единбургу, а Браунове формуле врло вероватно су креиране по Куперовом утицају. Браун је заступао став да елементи могу имати различите валенце, док је Кекуле и даље био при ставу да угљеник може имати само валенцу четири. Крам Браунове формуле (Слика 78) су се прилично брзо успоставиле, а од 1866. године почеле су да се приказују без кружића око симбола елемента што је предложио Френкланд.

Бечки физичар Јохан Лошмит (1821-1895) предложио је графичке формуле исте године као и Крам Браун (Слика 78). У својим формулама велики круг представља угљеник, мали круг водоник, двоструки круг је кисеоник, троструки круг је азот. Двоструку везу је означавао са две цртице, а троструку са три.

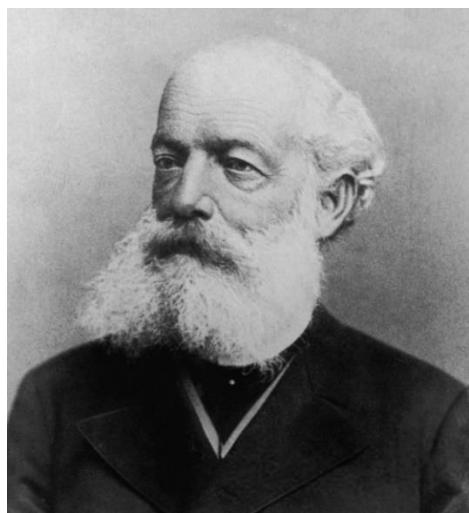
Хофман је Крам Браунове формуле приказивао моделима, претечама модела куглице и штапића (Слика 79). На својим предавањима користио је ове моделе у којима је увео боје којима се означавају атоми различитих елемената у моделима молекула. Он је илустровао моделе користећи куглице за игру крокет. Беле куглице представљају атоме водоника, зелене атоме хлора, атоми кисеоника су представљени куглицама црвене боје, атоми азота куглицама плаве боје, док су атоми угљеника представљени црним куглицама. Ово је стандард који је остао до данас. Везе које се остварују између атома, Хофман је приказивао помоћу цеви и штапића, спајањем куглица. На овај начин добијала се механичка структура која је требало да илуструје структуру неког молекула.



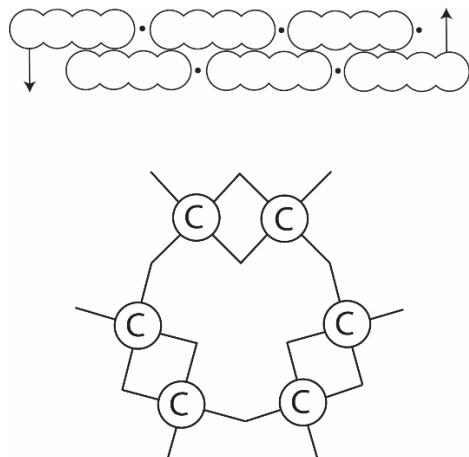
Слика 79. Хофманов модел метана

8.10. Ароматичност

Термин „ароматичан“ употребио је Аугуст Кекуле за незасићене угљоводонике са мањим уделом водоника у односу незасићене угљоводонике. Такође, оно што је за њих карактеристично је реакција супституције уместо очекиване реакције адиције. Иако незасићена, она се понашају као засићена једињење са шестоатомним прстеновима. Ароматичност је назив за хемијско својство бензена, његових деривата и сличних једињења. Представљање незасићених алифатичних угљоводоника било је проблематично у погледу структуре и везивања до открића Крам Браунових формулe. Међутим, структура бензена представљала је озбиљну потешкоћу и Кекуле (Слика 80) је овде дао још један витални допринос развоју органске хемије, разрешивши структуру бензена. Касније у животу Кекуле је тврдио да су му концепт прстенасте структуре бензена и способност међусобног повезивања атома угљеника пали на памет током снова. Сањајући змију која сама себи гризе реп Кекуле је дошао до цикличне структуре бензена. Међутим, као и Дарвинову теорију еволуције, тадашња штампа је и ово откриће исмевала у сличном маниру, представљајући структуру као мајмуне који се држе у кругу, тако да сваки други мајмун са обе руке држи свог суседа, који следећег држи једном руком, и сваки од њих држи по банану.



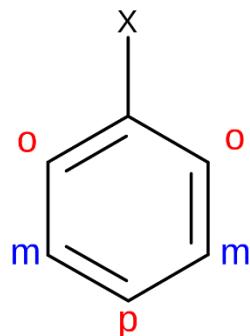
Слика 80. Аугуст Кекуле



Слика 81. Кекулеове прве формуле бензена

Први Кекулеов рад о цикличној структури бензена појавио се 1865. године. Структура је представљена помоћу једне од његових чувених „кобасица“ формулa где се сваки дугачак танак атом угљеника додирује са својим суседом на једној страни са две додирне тачке, а са суседним атомом угљеника на другој страни са једном додирном тачком (Слика 81 горе). Касније исте године је представио бензен помоћу једноставног шестоугла (циклохексан), а 1866. године објавио је дијаграм модел који је направио од бензена, који је показао наизменичне једноструке и двоструке везе (Слика 81 доле). Већина хемичара дочекала је Кекулеову формулу као победу структурне теорије.

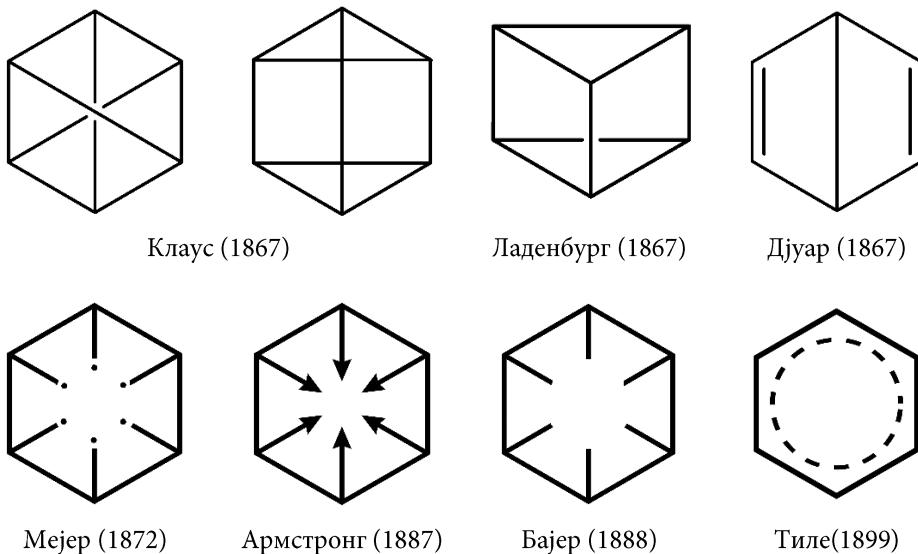
Међутим, убрзо су изнети приговори да бензен не показује реактивност која би била предвиђена за једињење које показује три двоструке везе (циклохексатриен). Иако би нам ове критике могле изгледати као веома озбиљне, тадашњим хемичарима је хексагонална структура бензена решила толико проблема да је била широко прихваћена. Разлог за еквивалентност веза угљеник-угљеник и недостатак реактивности остао је предмет нагађања, али основни концепт хексагоналног прстена наишао је на противљење. Прва од критика која је упућена је да није долазило до реакција адиције која је очекивана. Проблеми су настали у реакцијама настајања дисупституисаних бензена. Било је постављено питање положаја везивања супституената. У пракси је откривено да могу постојати три дисупституисана бензена. Једињења која настају супституцијом називају се 1, 2 – дисупституисани, 1, 3-дисупституисани и 1, 4- дисупституисани деривати. Везивни положаји се означавају *ortho*, *meta* и *para* и ово означавање увео је Вилхем Хорнер (1839-1925), Кекулеов сарадник (Слика 82).



Слика 82. Илустрација *ortho*-, *meta*- и *para*- položaja

Такође, јавио се проблем који се односи на постојање два 1, 2-дисупституисана бензена која се разликују. Уколико се супституенти вежу у положајима 1, 2 или 1,6 ова два супституисана производа нису иста посматрајући слику 82, јер је веза између угљеникових атома у првом случају једнострука а у другом случају двострука. На овај проблем је указао *Адолф Клаус* (1840-1900). Попшто не постоје два 1, 2-ortho деривата Клаус је предложио дијагоналне формуле без двоструких веза (Слика 83).

Исте разлоге да предложи другу формулу нашао је *Алберт Ладенбург* (1842-1911). Једина озбиљна алтернатива била је формула призме. Али, иако је то могло да објасни број ди-супституисаних изомера, није могла да објасни формирање двоструке везе. Овај угљоводоник је синтетисан 1965. године и назива се приzman.



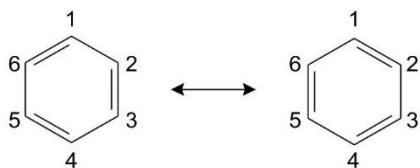
Слика 83. Предложене формуле бензена

Џејмс Дјуар (1842-1923) претпоставио је да је могућа и дијагонална формула. Ипак Дјуар је дао предност Кекулевим структурама и није предложио своју структуру. Дјуаров бензен је ипак синтетисан 1963. године.

Лотар Мејер (1830-1895) је предвидео слободне афинитетете у средишту молекула, што је било тешко компатибилно са недостатком реактивности бензена. *Хенри Армстронг* (1848-1941) је помоћу сличне формуле покушао да објасни структуру бензена али при томе афинитети нису били слободни као код Мејера већ су симетрично

усмерени на угљеникове атоме. *Адолф Бајер* (1835-1917) предложио је формулу са 6 валенци које не учествују у хемијским реакцијама при чему је угљеник у бензену тровалентан. Све предложене структуре бензена приказане су на Слици 83.

Кекуле је прихватио све ове критике и схватио њихову оправданост али није променио своје формуле. Задржао је шестоугаону форму с променљивом, односно осцилујућом везом међу атомима (Слика 84). Осцилацијом атома око равнотежног положаја стално је долазило до преласка двоструке везе у једноструку и обрнуто. Концепт валенце повезан са изомерима који прелазе један у други није био опште прихваћен, али идеја о осцилујућим двоструким везама је често коришћена и може се сматрати претечом модерног концепта резонанције.



Слика 84. Изомерија бензена

Јохан Тиле (1865-1927) решио је структуру бензена предлагањем концепта парцијалне, односно делимичне валенце. Према Тилеу у молекулу бензена долази до коњугације двоструких веза. Парцијалне везе се спајају у допунску везу, односно долази до подједнаког распореда веза унутар прстена. Везе у бензеновом прстену се представљају у виду уписаног круга. Стварне основе ове везе у молекулу бензена објаснила је квантна теорија.

Структурне формуле су дводимензионалне, и логично је да су прве употребљене. Хемичари су решавали структуру, а није им долазила на памет идеја о просторном распореду. Решавање структуре бензена показало је да је усмереност веза битна.

8.11. Органска хемија у простору

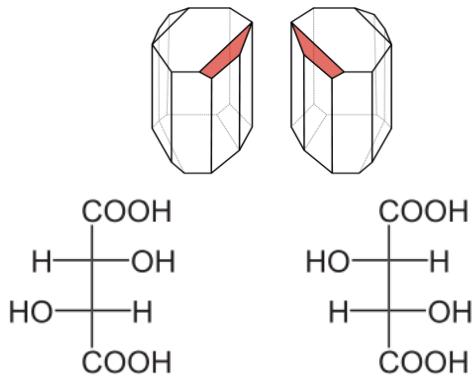
Потврда о усмерености веза ка рогљевима тетраедра дошла је из проучавања оптичке активности. *Жан Баптиста Биот* (1774-1862) открио је 1813. године да кристали кварца могу да ротирају раван поларизоване светlostи, а две године касније

открио је да је иста својства показују различите природне органске супстанце попут нафте, терпентина, етарска уља, водени раствори шећера и винске киселине. За ову појаву, познату као *оптичка активност*, откивено је да је последица структуре самог молекула, односно постојања молекулске асиметрије. Биот је запазио 1815. године да кристали истог једињења некад обрђују раван светlosti у једном, а некад у другом смеру. Обртање у смеру казаљке на сату је *декстрогира* а у супротном смеру *левогира* ротација.

Научник чије је име блиско повезано са почетком проучавања оптичке активности је *Луј Пастер* (1822-1895). Двадесетих година XIX века појавила се винска киселина која је имала другачија физичка својства од до тада познате винске киселине. Хемијски су имале исту формулу а разликовале су се по кристалима и тачки топљења. Геј-Лисак је ову киселину назвао рацемском, по латинској речи за грожђе, а Берцелијус ју је назвао грожђаном киселином. Грожђана киселина није била оптички активна што је показао Биот. Док је боравио у Паризу 1844. године, Пастер је прочитao рад који је непосредно пре тога објавио Мичерлих, а тиче се тога да су соли амонијум-натријум-тартарат и амонијум-натријум-рацемат истоветне. Једина позната разлика у својствима две киселине и њихових соли била је да су тартрати оптички активни, док рацемати нису. Пастер (Слика 85) је био уверен да мора постојати нека молекуларна разлика између две соли што то је представљао предмет његових истраживања. Припремио је растворе соли грожђане и винске киселине и открио да су у свим случајевима кристали асиметрични и да се односе се као предмет и лик у огледалу (Слика 86, горе).



Слика 85. Луј Пастер



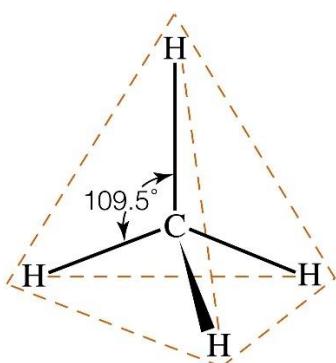
Слика 86. Кристали натријум-амонијум-тартарата и структуре L и D винске киселине

Пастер је претпостављао да су такви асиметрични кристали типични за оптички активне материјале и били су манифестација асиметрије молекула. Пажљиво је пинцетом и под лупом кристале раздвајао ручно. Приметио је да су кристали соли натријум-амонијум-тартарата идентични кристалима винске киселине а кристали натријум-амонијум-рацемата су идентични кристалима грожђане киселине. Раствор тартарата је оптички лево активан, а раствор рацемата је оптички десно активан. Раствор једнаких концентрација обе соли био је оптички неактиван. Пастер је затим користећи разблажену сумпорну киселину од развојених кристала припремио чисте киселине, винску и грожђану. Ове две киселине су се односиле као предмет и лик у огледалу и по изгледу својих кристала и по структури (Слика 86, доле). Тиме је доказао D-винску киселину и L-винску киселину како су их касније означили. Оптичка изомерија је последица асиметрије – постојања хиралног центра. Термин *хиралност* 1895. године увео је Лорд Келвин (1824-1907).

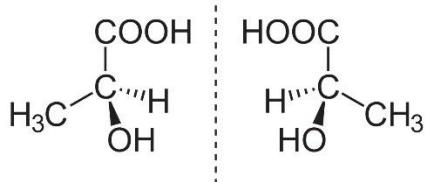
Пастер није био задовољан што је морао ручно да раздаја ове енантиомере па се даљи рад Пастера односио на могућност развоја методе за њихово раздвајање. Показало је да је такође могуће одвојити два изомера формирањем соли са природном, оптички активном базом као што је аспарагин, бруцин или кинин. Тако добијене две соли имају различиту растворљивост и могу се одвојити фракцијском кристализацијом. Следећа метода, коју је открио и Пастер била је коришћење микроорганизма који конзумирају само један од енантиомера, али не и други. Тако је открио да се плесни *Penicillium glaucum* раствору винске киселине храни само D-обликом док L -облик остаје нетакнут. Пастер је успео да D-винску киселину преведе у L-облик. Тим поступком успео је да добије и непознат облик винске киселине који није оптички активан познат као *meso*-винска киселина. Неактивне мешавине оптички активних облика су сада познате као *рацемске смеше*.

Луј Пастер је поред хемије дао велики допринос микробиологији. Пастер је закључио да су за врење потребни микроорганизми. Немачки хемичар Едуард Бихнер (1860-1917) је добио Нобелову награду 1907. године за откриће ферментације без присуства живих ћелија, где су за врење одговорни ензими. Пастер је открио вакцине против антракса и беснила и успешно их користио у лечењу ових болести. Већину свог живота посветио је истраживањима микробиологије и имунологије али је открићима у хемији утабао пут *стереохемији*.

Пионирски радови на пољу стереохемије почели су са немачким хемичарем Јоханесом Вислиценусом (1835-1902). Разлику у физичким својствима две млечне киселине, једне која је изолована из кисelog млека и друге која се налази у мишићима, објашњавао је појавом геометријске изомерије. Ипак он се није одважио да једну атомску групу везану за угљеников атом одмакне из равни и посматра тетраедарску структуру. Овај корак учинили су 1874. године прво холандски хемичар Јакоб ван't Хоф (1852-1911) а два месеца касније Француз Жозеф ле Бел (1847-1930) који су показали да су четири везе угљеника усмерене ка рогљевима правилног тетраедра и заклапају угао од око 109° (Слика 87).



Слика 87. Просторна оријентација
молекула метана

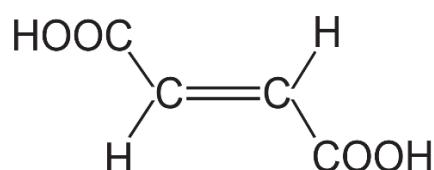
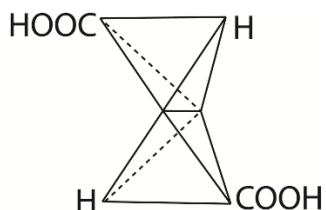
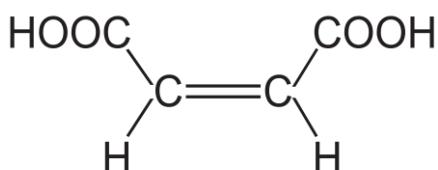
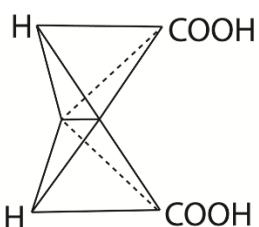


Слика 88. Просторне структурне
формулe млечне киселине

Ван't Хофи је инспирација за тетраедарски модел било управо Вислиценусово истраживање млечне киселине. Вислиценус је установио да постоје само две млечне киселине. Ван't Хоф је зато атоме одмакнуо из равни и дао им тетраедарски размештај што је условило да добије две формуле које се заокретима не могу преклопити (Слика 88). Ове формуле се односе као лева и десна рука, оптички су активне али на супротну страну, а хемијски су потпуно истог састава. Њихова изомерија је просторна и ова два молекула млечне киселине су стереоизомери, а како се односе као предмет и лик у огледалу они су енантиомери. На основу свих ових резултата до којих су дошли ван't Хоф и Ле Бел дефинисана је њихова теорија: Уколико вежемо четири различита супституента за један угљеников атом приметићемо да су могуће две комбинације које се једна према другој односе као предмет и његов лик у огледалу, или као десна и лева рука.

Ван't Хоф је проширио своју дискусију на молекуле који садрже двоструку везу угљеник-угљеник. Истраживао је изомерију малеинске и фумарне киселине. Оне имају

исту рационалну формулу $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$. У својим дијаграмима, он је такве молекуле представио са два тетраедра са заједничком ивицом (Слика 89). Он је показао да се изомеризам малеинске и фумарне киселине може објаснити тако што у једном случају карбоксилне групе би се налазиле на истој страни двоструке везе, а у другом на супротним странама. Због овог резултата слободна ротација око двоструке везе није могућа. Оба молекула нису оптички активна па је ван't Хоф ову изомерију назвао геометријском. Бајер је 1890. године ову изомерију назвао *cis-trans изомеријом* (Слика 90).



Слика 89. Структура малеинске и фумарне киселине

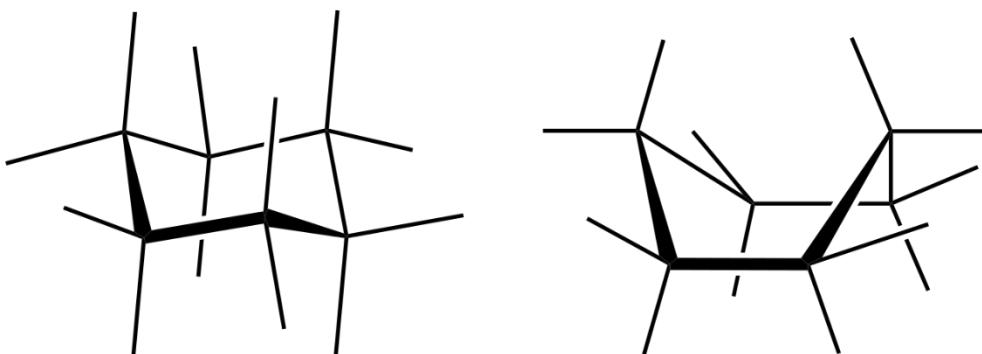
Слика 90. *cis*- и *trans*-изомерија малеинске и фумарне киселине

Своје резултате ван't Хоф је објавио у брошури *Хемија у простору* (1875. године) коју је Вислиценус оберучке прихватио и користио за разрешење изомерије органских киселина. Ван't Хофовој брошуре коју је послao свим великим именима органске хемије многи су се ругали а највише Кекуле и Колбе. Колбе је изнео толико ружних речи на рачун ван't Хофа због тога што није могао поднети да неко исправља структурну теорију коју је он поставио. О ван't Хоfovим открићима и о њему самом биће речи у поглављу о физичкој хемији. Довољно је поменути да је ван't Хоф први добитник Нобелове награде за хемију 1901. године за радове из физичке хемије.

Последица теорије о тетраедарском атому угљеника била је да угао једноструких веза код тетраедра треба да буде око 109° . Године 1885. Адолф вон Бајер је представио своју *теорију напона*, која је тврдила да су петочлани и шесточлани

прстенови стабилни у поређењу са осталим прстеновима јер су изобличења тетраедарског угла у овим случајевима била најмања. Он је увидео да се молекули понашају по невероватној аналогији са моделом штапића и куглица. Бајер је претпостављао да се у сваком молекулу атоми вежу тако да њихове валентне везе задрже своје природне углове. Уколико се тај угао наруши онда структура трпи одређени напон. Он је још открио да волуминозна група спречава ротацију око С-С везе и постаје узрок стерне сметње. Он је развио номенклатуру именовања полицикличних угљоводоника Бајерова номенклатура за чије развијање је добио 1905. године Нобелову награду.

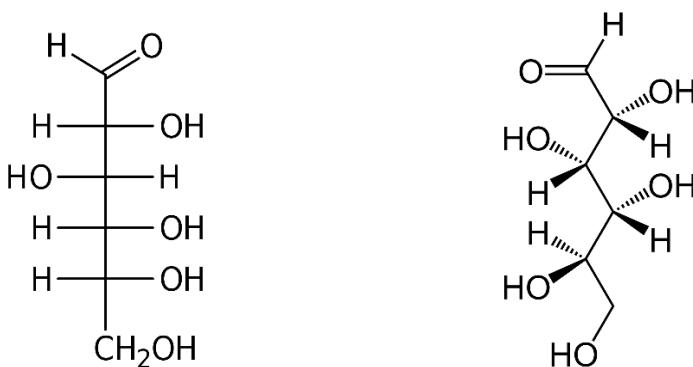
Теоријом напона, која се примењивала на прстенове са атомима у истој равни било је лако објаснити зашто већина једињења у природи гради петочлане и шесточлане прстенове. Међутим, теорија је имала недостатак јер је прстенове видела искључиво планарно. Године 1890. Херман Сакс (1862-1893) је истакао да ће деформације прстена на које се Бајер позива у својој теорији напона бити потпуно елиминисане ако шесточлани (и већи) прстенови прихвате наборани распоред. Молекулски модели су показали да су за молекул циклохексана могућа два распореда који се обично називају конформације столице и лађе (Слика 91).



Слика 91. Две конформације циклохексана столица и лађа

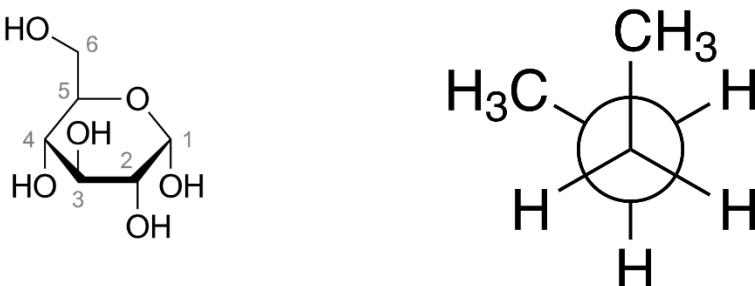
Хемичари су почели са применом ван't Хофових и Белових резултата и први међу њима је био Емил Фишер (1852-1919). Као резултат рада Емила Фишера на шећерима постављено је правило да се абсолютна конфигурација оптичких изомера повезује са D-глицералдехидом. Конфигурација D-глицералдехида је додељена произвољно, али су рендгенске студије средином двадесетог показале да је ова конфигурација тачна. У двадесетом веку показани су и други примери оптичке изомерије где молекуларна асиметрија није једноставно узрокована асиметричним

атомима угљеника. За распоред атома и група у структурима шећера, Фишер је користио појам конфигурације. Хексозе које имају исту емпиријску формулу разликовале су се по оптичкој активности. Фишер је показао да свака хексоза има различиту конфигурацију и четири асиметрична угљеникова атома. Фишер је одредио структуре свих 16 изомера хексоза и још једном потврдио исправност ван't Хоф-Белове теорије. Развио је Фишерове пројекционе формуле (Слика 92) а 1902. године награђен је Нобеловом наградом за хемију за рад на синтези шећера и пурине.



Фишерова пројекциона формула
глукозе

Ната пројекциона формула глукозе



Хејвортова пројекциона формула α-D-
глукопиранозе

Њуманова формула бутана

Слика 92. Пројекционе формуле

Норман Хејворт (1883-1950), енглески хемичар предложио је да се шећери приказују формулама у пиранозном и фуранозном облику (Слика 92). Ово је ишло у прилог тумачењу мутаротације, примећене појаве да се у свежем раствору глукозе

постепено мења оптичка активност. До ове појаве долази из разлога што долази до стварања везе између атома кисеоника из алдехидне групе са петим угљениковим атомом током формирања пиранозног, односно четвртим угљениковим атомом током формирања фуранозног прстена. Постало је јасно да сама глукоза постоји у облику два шесточлана облика прстена (α - и β -глукоза) зависно од стране на којој се налази настала хидроксилна група. Хејворт је лауреат Нобелове награде за хемију 1937. године за рад на угљеним хидратима и витамину Ц.

Ван't Хоф је молекулама дао трећу димензију. Захваљујући Фишеровим, Хејвортовим, Њумановим и Ната пројекционим формулама можемо и у уџбеницима приказати тродимензионалност молекула (Слика 92).

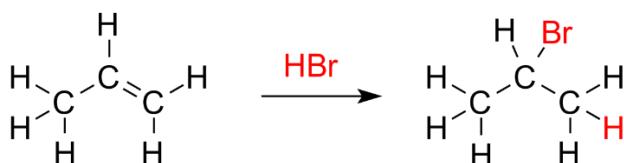
8.12. Најважнија правила органске синтезе

Органска синтеза је грана органске хемије која се бави дизајном и припремом нових молекула. Ово је једно од најважнијих подручја хемије и има бројне примене у многим областима, укључујући фармакологију, полимере, природне производе и многе друге. Можемо слободно рећи да од када је постала фокус хемичара органска синтеза никад из тог фокуса није изашла. Имена многих хемичара из XIX и почетка XX века су данас позната као пионири органске синтезе. Нека од најпознатијих имена су претходно и поменута. Међу њима су свакако Фридрих Велер, који је 1828. године први пут синтетисао ureу, што је било кључно откриће у разумевању да органске супстанце могу бити синтетисане из неорганских и Емил Фишер, који је синтетисао шећере хексозе и проучавао њихову структуру. Кључна година која се помиње као прекретница синтетске хемије је 1860. када је Марселин Бертело објавио уџбеник „*Органска хемија заснована на органској синтези*“. Један од Бертелових циљева био је да покаже да се органска једињења могу синтетисати из неорганских прекурсора. Бертело је први употребио реч „синтеза“ а за њега је то подразумевало добијање органског једињења од елемената. Бертелова књига је била прва свеобухватна расправа о органској синтези и сакупила је опште методе које су до тада откривене за синтезу једињења. Овом књигом дао је подстицај за даљи рад на пољу органске синтезе у време када је структурна теорија добијала прихватање од стране хемичара.

Кроз историју органске синтезе, хемичари су стално тражили нове и ефикасније начине за синтезу органских молекула. Многе технике и методе синтезе су

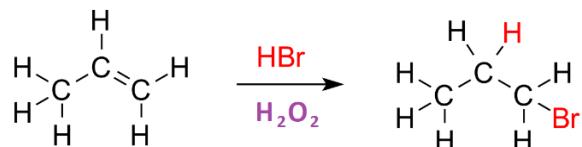
се развиле током времена, укључујући редукцију, оксидацију, естерификацију и многе друге. Ипак, нека од правила оргаснке синтезе остала су да важе и до данас.

Једно од најважнијих правила је *Марковниковљево правило* које је 1869. године дефинисао руски хемичар *Владимир Васиљевич Марковников* (1838-1904). Он је предложио правило адиције халогеноводоника на незасићене угљоводонике. Ово правило је дало прво предвиђање тока реакције у смислу структуре једног од реактаната. Марковников је проучавао реакције алкена и приметио је да се у већини случајева атом водоника везује за атом угљеника у молекулу алкена који има већи број везаних водоникових атома.



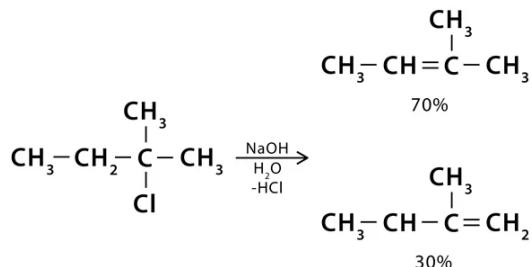
Марковников је такође направио кључни допринос у разумевању структуре и реактивности алкохола и етера. Успостављање Марковниковљевог правила је кључно за разумевање основа многих реакција и процеса у органској хемији.

Наравно, како постоје правила која имају изузетке вреди поменути и *Караишево правило* које је дефинисао *Морис Караиш* (1895-1957). Ово правило каже да Марковниковљево правило не важи у адицији бромоводоника на алкене уз присуство водоник-пероксида (1933). Ово правило се назива и „пероксидни ефекат“.



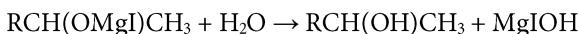
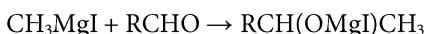
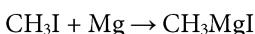
Александар Михајлович Зајцев (1841-1910) био је руски хемичар који је најпознатији је по свом правилу, познатом као *Зајцевљево правило*, које је дефинисао проучавајући реакције елиминације. Он је дошао до закључка да алкен који настаје у највећој количини у реакцији елиминације је онај у коме је двострука веза између угљеника одлазеће групе и суседног угљениковог атома са мањим бројем водоникових атома. Зајцев је први пут описао ово правило 1875. године. Ово правило је значајно за

синтезу многих органских једињења, јер омогућава контролисану реакцију и селективно формирање жељених производа:



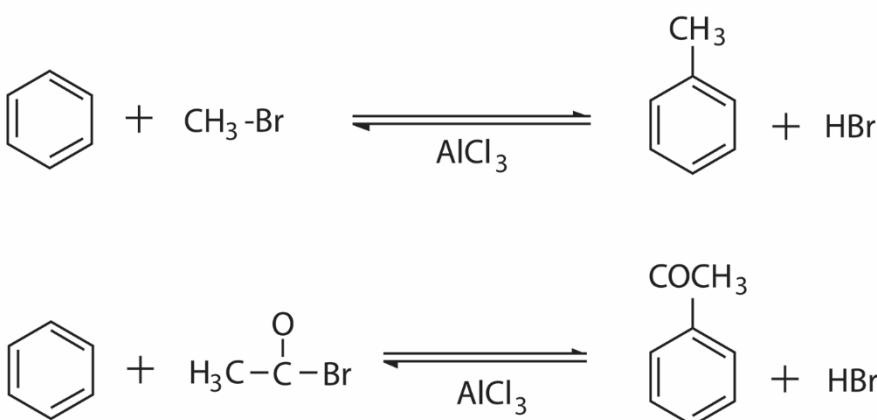
Такође, Зајцев је познат и по реакцијама синтезе примарних и секундарних алкохола из опште синтезе алкохола коришћењем алкил-цинк-јодида. Овај процес је претходила открићу Грињаровог реагенса.

Грињаров реагенс је органско-метални реагенс који се састоји од алкил групе везане за магнезијум, често означаваног као RMgX , где је R органска група (обично алкил или арил) а X представља халоген (обично хлор, бром или јод). Овај реагенс је открио француски хемичар *Виктор Грињар* (1871-1935), заједно са сарадницима 1900. године. Откриће овог реагенса представљало је велики корак напред у органској синтези јер је омогућило синтезу и проучавање великог броја органских једињења. Грињаров реагенс се користи за формирање нових угљеник-угљеник веза кроз нуклеофилну адисију на различите типове карбонилних једињења, као што су алдехиди, кетони и естри. Грињар је описао како је припремио метил-магнезијум-јодид реакцијом магнезијума са метил-јодидом раствореним у анхидрованом етру. Затим је у насталом етарском раствору додао алдехид или кетон и добио секундарни или терцијарни алкохол са добним приносом хидролизом резултујућег интермедијера:



Овај процес се назива *Грињарова реакција* и представља важан механизам у синтези органских једињења. Овај реагенс се такође користи у синтези фармацеутских једињења, полимера, ароматичних једињења и других органских једињења. За допринос органској хемији и откриће Грињаровог реагенса, Виктор Грињар је добио Нобелову награду за хемију 1912. године.

Реакција која је омогућила припремање многих нових ароматичних једињења била је она коју су 1877. открили Чарлс Фридел (1832-1899) и Џејмс Мејсон Крафтс (1839-1917). Открили су да алкил- или ацил- група може бити супституисана у бензеновом прстену реакцијом ароматичног угљоводоника са алкил- или ацил-халогенидом у присуству катализатора алуминијум-хлорида (Слика 93). Реакција је показала широку примену и посебно је корисна у припреми ароматичних кетона и у формирању новог прстена интрамолекулским процесом.



Слика 93. Пример Фридел-Крафтсових реакција

Фридел и Крафтс су користили реакцију за синтезу терц-бутилбензена, док су касније хемичари применили ову реакцију на различите супстрате и добили много нових ароматичних једињења. Данас, Фридел-Крафтсова реакција се примењује у различитим индустриским процесима, петрохемији као и у синтези фармацеутских једињења.

8.13. Најважнија открића хемије природних производа

Синтеза природних производа се односи на лабораторијско добијање једињења која се обично налазе у природи, а користе се у различитим областима, укључујући фармацеутску индустрију, агрехемију, козметику, прехранбену индустрију и друге области. Многи природни производи су комплексни органски молекули који се тешко добијају директном синтезом. Стoga, органска синтеза је играла кључну улогу у

припреми већине природних производа што је значајно утицало на развој медицине и фармације и допринело стварању нових лекова и терапија које су помогле у лечењу различитих болести и стања.

Истраживања хемије природних производа почела су у двадесетом веку. Ова једињења су углавном присутна у врло малој количини у природи и хемичарима су понекад биле потребне велике количине сировина из природе да би изоловали само пар милиграма природног производа односно циљаног једињења. Ова једињења имају сложене структуре, па је и решавање њихове структуре представљало изазов хемичарима. Колико је значајна хемија природних производа говори чињеница да је прва половина двадесетог века донела чак десет Нобелових награда истраживачима природних производа.

Хлорофил, зелени пигмент који се налази у биљкама и другим фотосинтетским организмима, откривен је крајем 19. века. Његово откриће било је важан корак у разумевању фотосинтезе, процеса у коме биљке и други организми користе светлост за производњу хране и њено чување у виду молекула шећера. Године 1864. немачки физиолог *Јулиус вон Закс* (1832-1897) препознао је да је хлорофил кључан за фотосинтезу, након што је експериментално доказао да се процес зауставља када се хлорофил уклони из листова биљака. Међутим, он није успео да изолује сам пигмент. Тек 1906. године, *Ричард Вилштетер* (1872-1942), немачки хемичар успео је да изолује хлорофил из листа першуна и утврди његову структуру. Он је успео да изолује и опише два различита облика хлорофила, названа Хлорофил А и Хлорофил Б. Вилштетер је такође успео да покаже да боја цвећа потиче од *антроцијана*. За рад са овим биљним пигментима, првенствено хлорофилом, добио је Нобелову награду за хемију 1912. године.

Најважнији пигмент биљака, хлорофил веома је сличан по структури хемоглобину. *Ханс Фишер* (1881-1945) је био немачки хемичар који је изузетно допринео разумевању структуре и функције хемоглобина. Фишер је показао да се хемоглобин састоји од четири подједнака дела, од којих сваки садржи групу хема. Он је такође успео да синтетише хемоглобин у лабораторијским условима, што је било изузетно достигнуће у научној заједници. За своје научно истраживање и доприносе у области хемије, Ханс Фишер је добио Нобелову награду за хемију 1930. године.

Изоловање хемијских једињења – мирисних компонената није била лак задатак због њихове сличне молекулске структуре. Карактеристичан мирис и укус имају

супстанце које се називају *терпени*. Кекуле им је дао назив, а *Ото Валах* (1847-1931) је био један од немачких хемичара који су играли важну улогу у открићу и истраживању терпена, велике групе хемијских једињења која се налазе у многим биљкама и другим живим организмима. Валах је 1887. године објавио рад у којем је описао једињење слично камфору, за које је касније идентификовано да припада класи терпена. Током наредних година, Валах и други хемичари су идентификовали и карактерисали велики број терпена, укључујући ментол, лимонен и пинен. Валах је за свој рад на терпенима добио Нобелову награду за хемију 1910. године. Истраживање терпена је имало значајан утицај на развој *фармакологије*, као и на развој хемијске индустрије, јер су многи терпени важни у производњи лекова, парфема и других производа.

Важна и велика класа природних производа су *стероиди*. Откриће и истраживање стероида било је кључно у развоју различитих области, укључујући медицину, фармакологију и хемију. *Адолф Виндаус* (1876-1959), немачки хемичар, заслужан је за откриће *холестерола*, који је први пут изоловао из животињског ткива 1912. године. Затим је током десетих година двадесетог века заједно са сарадницима успео да идентификује и описује структуру других стероида, укључујући *витамин Д* и *кортизол*. Прво је изоловао провитамин Д, а затим витамин Д у кристалима. Он је добио Нобелову награду за хемију 1928. године за своје истраживање структуре стероида. *Хајнрих Виланд* (1877-1957), такође немачки хемичар, био је кључан за даље разумевање структуре и синтезе стероида. Виланд је добио Нобелову награду за хемију 1927. године за свој рад на истраживању структуре биљних пигмената, укључујући каротеноиде, те за синтезу жучне киселине, као и за свој рад на синтези хемијских једињења повезаних са хормонима полних жлезда. Виндаусов и Виландов рад на стериоидима и сродним молекулама омогућио је развој нових лекова, укључујући хормоне и стериоидне инхибиторе ензима, који се данас користе у медицини за лечење различитих болести.

Михаил Семјонович Цвет (1872-1919) је био руски хемичар, пионир у истраживању каротеноида, природних пигмената који су одговорни за жуту, наранџасту и црвену боју у биљкама и другим организмима. Цвет је први пут изоловао каротен из марке 1910. године, користећи методе екстракције и кристализације. Открића која је Цвет постигао у вези са структуром каротеноида помогла су у разумевању њихове улоге у фотосинтези и другим биолошким процесима. Цветов рад на каротеноидима настављен је и развијен од стране других научника, а откриће структура неких витамина је резултат рада на каротеноидима. *Пол Карер* (1879-1971)

швајцарски хемичар је утврдио структуру каротеноида блиских витамину А и за ово откриће је добио Нобелову награду 1937. године. Карер проучавао црвене пигменте шаргарепе, лубенице и диње и дошао до њихове структуре утврдивши да је витамин А липосолубилан. *Ричард Кун* (1900-1967) је добио Нобелову награду за иста истраживања 1938. године. Он се бавио се истраживањима витамина B_2 (рибофлавин) и B_6 (пиридоксал). За добијање једног грама витамина B_2 употребио је скоро 5500 литара крављег млека. Он је добио Нобелову награду. Данас се каротеноиди користе у разним индустријским и медицинским производима, као додаци исхрани и пигменти у прехрамбеној индустрији. Једно од најистакнутијих достигнућа у хемији природних производа била је синтеза витамина B_{12} 1971. године као резултат сарадње тимова предвођених *Робертом Вудвардом* (1917-1979) на Харварду. Био је номинован укупно 16 пута од 1946. до 1965. године са укупно 111 номинација за Нобелову награду а добио је исту 1965. године за синтезу сложених органских молекула.

Роберт Робинсон (1886-1975) је био један од најзаслужнијих хемичара за откриће структуре алкалоида. Алкалоиди су комплексна органска једињења која се налазе у многим биљкама и имају широк спектар биолошких активности. Откриће структуре алкалоида било је кључно за разумевање њихове биолошке активности и за развој нових лекова. Робинсон је радио на многим аспектима хемије алкалоида током своје каријере. Његова истраживања су довела до открића структуре морфина, кодеина и кинина. Робинсон је открио да се морфијум састоји од два дела: полихидроксихептена и ароматичног прстена, што је касније потврђено рендгенском кристалографијом. За рад на алкалоидима добио је Нобелову награду 1947. године. Адолф вон Бајер такође је играо важну улогу у открићу структуре алкалоида. Он је открио структуру индола. Истраживања Бајера су заправо омогућила Роберту Робинсону да изврши синтезу морфина и кодеина.

Вилштетер је увидео да су ензими тесно повезани са протеинима или није веровао да су способни да изврше катализу хемијске реакције. Било је познато да ензими делују на органске супстанце у зависности од структуре супстанце. На пример, ензим зимаза делује на хексозе или не и на пентозе. Емил Фишер је помоћу микроорганизма растављао пентозе од хексоза, а томе је приписао значење структурне зависности ензима и супстрата и дошао до закључка да се ензим и супстрат односе као „кључ и брава“. Овим открићем Фишер је утемељио биохемијску стереохемију.

Такође, знало се да су амино-киселине производи разградње беланчевина, па се Емил Фишер одлучио да покуша да понови обратан процес. Током деветнаестог века изолован је известан број аминокиселина и успостављене су њихове структуре. Веома сложена природа самих протеина у почетку није била схваћена, међутим, постепено је постало јасно да се протеини сastoје од аминокиселина спојених заједно. Фишер је сугерисао да су амино-киселине повезане преко *пептидне везе* и наставио је да спаја амино-киселине формирањем ове везе. Предложио је назив *полипептиди* за ове синтетичке материјале. Фишер је успео на почетку двадесетог века да синтетише полипептид чији молекул садржи осамнаест остатака амино-киселина. Открио је да се овај и други пептиди понашају као међупроизводи хидролизе протеина који су се у то време називали *пептони*.

Иако је Фишер убедљиво демонстрирао природу пептидне везе, одређивање амино-киселинске секвенце пептида и протеина који се јављају у природи тек је требало да буде обављено. Пресудан допринос у тој области дао је 1945. године Фредерик Сангер (1918-2013), који је увео реагенс 2,4-динитрофлуоробензен, који реагује са слободном амино групом N-терминалне амино-киселине протеина да би произвео динитрофенил-дериват. Након хидролизе протеина, овај дериват који је обојен жуто се одваја и идентификује танкослојном хроматографијом. Поступак се понавља да би се идентификовала следећи остатак, и тако даље. Да би се одредила секвенца амино-киселина великог протеина, он се прво делимично хидролизује у мање пептиде хемијским и ензимским средствима. Применом ових техника, Сангер је успоставио комплетну секвенцу амино-киселина хормона инсулина. Раставио је молекул инсулина на два дела и 8 година одређивао секвенцу. Фредерик Сангер је први хемичар који је добио две Нобелове награде из хемије. Прву Нобелову награду за хемију освојио је 1958. године за откриће структуре инсулина, чија је структура детаљно одређена. Другу Нобелову награду за хемију добио је 1980. године за развој метода за одређивање нуклеотидне секвенце у ДНК.

Ипак ни редослед амино-киселина није представљао сво потребно сазнање о структури протеина. Средином двадесетог века амерички хемичар Лайнус Полинг (1901-1994) изнео је став о *фибрilarним протеинима* као завојницима, чија структура подсећа на спиралне степенице. Полинг је добитник Нобелове награда 1954. године за откриће природе хемијске везе а добио је и Нобелову награду за мир за залагање за смањење употребе нуклеарног оружја 1962. године. Макс Перуц (1914-2002) и Џон Кендро (1917-

1997) су одредили замршену структуру глобуларних протеина и за ово откриће су добили Нобелову награду 1962. године.

У органској хемији и хемији природних производа значајан допринос дала су два научника са простора СФРЈ. То су *Лавослав Ружичка* (1887-1976) и *Владимир Прелог* (1906-1998). Добитници су Нобелове награде за хемију, сваки за своје значајне доприносе у овој области.



Слика 94. Лавослав Ружичка



Слика 95. Владимир Прелог

Лавослав Ружичка (Слика 94), рођен је у Хрватској. Добио је Нобелову награду за хемију 1939. године за свој рад на синтези и структури терпена и других природних производа. Његов рад помогао је у развоју синтетичких метода за производњу природних производа, као и у разумевању хемијске структуре и функције хормона. Поред тога, Ружичка је био кључни пионир у развоју масене спектрометрије и других инструменталних метода анализе.

Владимир Прелог (Слика 95) је швајцарски хемичар хрватског порекла. Добио је Нобелову награду за хемију 1975. године за рад на стереохемији и конформацијској анализи молекула. Прелог је развио методе за разликовање и описивање стереоизомера, што је имало велики утицај на развој фармакологије и синтетичке хемије. Он је такође био пионир у примени рендгенске кристалографије у разумевању структуре молекула и бавио се развојем прелазних металних катализатора у органској синтези.

Иако се синтеза сада ређе користи да би се потврдила структура природног производа, нова једињења се припремају брзином без преседана. Откривене су многе нове класе једињења, а годишње се припремају хиљаде нових супстанци за различиту могућу употребу: као лекови, пластика, нови материјали и тако даље.

9. ПЕРИОДНИ СИСТЕМ ЕЛЕМЕНАТА

Напредак органске хемије дешавао се упоредо са напретком неорганске хемије и открићем елемената. Како је број елемената стално растао јавила се потреба не само да им се додељу симболи, израчунају релативне атомске масе већ и да се покуша да се уреде ови „елементи у нереду“. На почетку деветнаестог века било је познато око 30 хемијских елемената док сутоком деветнаестог века откријена су око 50 нових хемијских елемената. Због сталног открића нових елемената средином деветнаестог века јавиле су се потребе за систематизацијом ових елемената, којих је тада било познато око шездесет.

9.1. Открића хемијских елемената

Открића хемијских елемената у почетку нису била намерна, то јест потрага за хемијским елементима у почетку није била сама себи циљ. Само набрајње открића појединачних елемента би било јако дугачко уз навођење имена и презимена хемичара који су учествовали у њиховим открићима, као и година када су се та открића десила. У многим уџбеницима постоје различити подаци о открићу елемената. Узрок овакве разлике у подацима је да неки аутори сматрају да је елемент открио онај научник који је елемент први изоловао у елементарном стању. На пример, на тај начин откриће елемента хлора би се могло приписати Дејвију, иако је Шеле први приметио да се ради о новом елементу заступљеном у дефлогистованој соној - муртијатској киселини. Такође, одређени број елемената и начини њихових открића су поменути у претходним поглављима. Зато ћемо овде укратко сумирати откриће хемијских елемената до средине XIX века.

Када се погледа периодни систем, метали су обележили историју хемије. Драгоценi метали, злато и сребро, су одувек били симболи похлепе, неостварени сан претворбе, оружје алхемичара за манипулацију богатим и лаковерним владарима и богатим аристократама. Бакар, калај, гвожђе и угљеник, иако неметал су обележили метална доба. Развој технолошких процеса водио је повећању температуре на којој се обрађују метали, што је омогућавало и напредовање и јачање цивилизација, али и повећавало међусобне сукобе, нажалост. Према првим схватањима појма метал, „срж“ метала чинила је елементарна жива а сумпор је био принцип сагорљивости. Овим

елементима, познатим од ране историје људске цивилизације, треба додати цинк и олово које је коришћено као први материјал у водоводним системима. За ове елементе је тешко одредити прецизну годину открића и имена појединаца који су допринели открићу поменутих елемената.

Велики број елемената откривен је током периода алхемије. Један од елемената, који је у раним временима често био сматран калајем и оловом због сличности са тим елементима, био је близут. Иако је близут познат од давнина, његово откриће се не приписује ником понаособ, а први га је у својим списима поменуо Агрикола као посебан метал у породици метала, сличан претходно поменутим металима. Из петнаесте групе периодног система током периода алхемије описаны су антимон и арсен. Антимон је коришћен као лек, а арсен је био састојак боја за зидове који је донео смрт чуvenом Наполеону Бонапарти. Последња нада за проналажење камена мудрости изнедрила је откриће фосфора, последњег елемента откривеног током периода алхемије.

Период пнеуматске хемије, када се узме откриће и изоловање гасова (азот, водоник, кисеоник, хлор) био је једнако плодоносан за откриће великог броја хемијских елемената. Период открића елемената у периоду пнеуматске хемије, као и век након тога, обележили су шведски хемичари. Од 118 познатих хемијских елемената, 20 су управо открили шведски хемичари током периода од средине осамнаестог до средине деветнаестог века. Први хемијски елемент који су изоловали шведски хемичари био је кобалт. Њега је открио 1735. године *Георг Брант* (1694-1768). Кобалт је био агенс који се користио за бојење стакла и керамике. Име му потиче од речи „*коболд*“ што значи зао дух. Руде кобалта су се врло тешко обрађивале и због удела арсена испуштале су врло неугодне мирисе па су биле одговорне за велики број тровања тадашњих рудара и хемичара. Према легенди, коболди су појели вредно сребро, а његово место је замењено безвредном рудом боје сребра. Поред хлора, шведски хемичар *Шеле* је описао неколико елемената: манган, молибден, волфрам и баријум, чије су изоловање у елементарном стању извели други хемичари. Шведски хемичар *Аксел Кронсдем* (1702-1765) открио је хемијски елемент познат као „*лажни бакар*“ чија руда је имала изглед бакарне, али се из ње није добијао бакар када је третирана уобичајеним процесом. Да је у питању потпуно нови елемент показао је *Бергман*. Овај елемент је назван никл, слично као и кобалт, по митском бићу које је ометало проналажење бакра. Слично је било и са открићем кадмијума, који је био жућкаста нечистоћа у каламину (лек против свраба на бази цинкарбоната). Кадмијум је *Фридрих Штрохмејер* (1776-1835), немачки хемичар, изоловао

редукцијом угљеником и изоловао елементарни кадмијум, 1817. године, а назив је добио управо по каламину.

Јенс Јакоб Берцелијус и његови студенти су били најуспешнији у потрази за новим елементима. У његовој лабораторији је откривено 11 елемената. Сам Берцелијус је открио селен, торијум, силицијум и церијум док су његови сарадници и студенти открили ниобијум, лантан, рутенијум, ванадијум, литијум, тербијум и ербијум.

Берцелијусов професор *Густав Екеберг* (1767-1813) открио је елемент тантал 1802. године. Тежина изоловања овог елемента била је разлог да му Екеберг да ово име. Претходно је енглески минеролог и хемичар *Чарлс Хатччет* (1765-1847) издвојио оксид елемента којем је дао име колумбијум. Сумњао је да је то елемент тантал. Ова мистерија трајала четрдесетак година док Берцелијусов ученик *Хајнрих Розе* (1795-1864) није установио да се ради о потпуно новом елементу, којем је дао име ниобијум, по Ниоби, Танталовој ћерки из грчке митологије.

Мартин Клапрот (1743-1817) био је немачки хемичар и име које можда највише доминира Периодним системом елемената по питању броја откривених елемената. Он је према томе, у сличној позицији као претходно поменут Берцелијус, заслужан је за самостално откриће неколико елемената, као и за давање назива елементима и потврђивање претходних открића елемената. Клапрот је открио уранијум и цирконијум, кумовао је открићу титанијума, стронцијума, церијума и хрома, а потврдио је претходна открића елемената телура и берилијума. Све се ово дешавало пред сам крај осамнаестог века. Уранијум је добио име у част новоткривене планете Уран коју је открио *Вилхем Хершел* (1738-1822). *Луј Никол Воклен* (1763-1829) француски хемичар, открио је два елемента берилијум и хром. Први назив берилијума је био глицинијум, због слатког укуса његових соли (*glikis* на грчком значи сладак), а хром је добио назив по грчкој речи за боју због лепоте његових једињења које је Воклен изоловао.

Енглески хемичар Дејви је открио и изоловао већину алкалних и земноалкалних метала дејством електричне струје. Ово је била једна иновативна метода јер је Дејви претпоставио да постоји сила која може да растави хемијске везе. Поред метала, Дејви је успео да изолује елементарни хлор и бор. Такође, Дејви је успео да уочи и опише један метал који није био дуго познат човечанству али није успео да га издвоји. У питању је био алуминијум. *Ханс Кристијан Ерстед* (1777-1851), физичар који је

открио електромагнетизам, је успешно издвојио алуминијум 1825. године путем реакције алуминијум-хлорида са калијум-амалгамом.

Дејвију се дуго приписивало откриће хлора, али је хлор и флуор приметио Шеле. Дејви им је био „кум“, дао им је имена. Јод је открио париски произвођач *Бернар Куртоа* (1777-1838) који се бавио производњом шалитре. Он је 1811. године при производњи соде из пепела морске траве, дејством концентроване сумпорне киселине на пепео, увидео да се ослобађају љубичасте паре. Кондензацијом ових парара, припремио је неколико црних кристалића које је предао Геј-Лисаку, који је овом елементу дао име јод, по грчкој речи за љубичаст. Петнаест година касније откривен је бром. Њега је открио *Антоан Балар* (1802-1876) тако што је након кристализације соли из морске воде, на њу деловао манган-диоксидом и сумпорном киселином, а затим дестилацијом добио нови елемент бром, назван по грчкој речи за непријатан мирис. Флуор је један од последњих халогених елемената који је откривен. Флуор је познат још од Шелеа, који је добио флуороводоничну киселину 1771. године. Физичар Ампер је указао на многе сличности између флуоридних и хлоридних једињења и предложио је да се непознати елемент назове флуор, а исте године Хамфри Дејви је покушао да га припреми електролизом флуороводоничне киселине. Корозивна природа ове киселине представљала је непремостиве проблеме, а требало је да прође скоро сто година пре него што је постигнуто изоловање елементарног флуора. Током тог времена, токсична природа једињења флуора била је одговорна за смрт хемичара и утицала је на здравље многих. Успех је постигао *Анри Моасан* (1852-1907) француски хемичар, који је вршио електролизу калијум-флуорида раствореног у анхидрованој флуороводоничној киселини помоћу апарата конструисаног од платине. Без обзира на скupoћу апаратуре, Моасан је апаратуру охладио на -50°C да би се реактивност и агресивност флуора свела на минимум.

Откриће и испитивање платине довело је до открића још четири платинска метала. Платина се средином осамнаестог века појавила у Европи и донета је са тла Јужне Америке. Легуру платине осим платине чине гвожђе, бакар и платински метали. Она се једино раставрала у царској води. Вилијам Воластон заинтересовао се испитивање платине и развио је методу којом је прво отапао легуру да се одвоје бакар и гвожђе, а затим је раставарао остатак и одвајао платину из легуре таложењем. У току овог поступка Воластон је приметио да током обраде у овој легури постоје метали веома слични платини. На овај начин изоловао је паладијум и родијум. Своје откриће поделио је са пријатељем *Смитсоном Тенантом* (1761-1815) који је открио још осмијум и

иридијум. Ова открића су се десила 1803. и 1804. године. Последњи платински метал рутенијум открио је *Карл Клаус* (1796-1864). Ипак, он није први који је приметио и изоловао овај елемент, то је учинио *Готфрид Осан* (1796-1866) који је 1821. године први добио непознати оксид беле боје, а након редукције из њега је добио непознати метал. Назвао га је рутенијум по земљи порекла руде из које је изозвао овај елемент - Русији. Након што његов учитељ Берцелијус није успео да дође до истих резултата како би потврдио проналазак, Осан је поновио свој рад, али није успео да добије рутенијум, па је своје откриће поништио. Клаусу је то успело 1844. године када је добио непознати светло-сиви метал. Нови елемент назвао је исто као и Осан, рутенијум. Берцелијус је овај пут успео да потврди Клаусово откриће и због тога се Клаус сматра проналазачем рутенијума.

Број познатих елемената са рутенијом је досегнуо број 58, а они још увек неоткривени били су присутни у минералима у количинама које су мале да би их откриле аналитичке технике које су до тада биле у употреби. Увођењем спектроскопије *Роберт Бунзен* (1811-1899) и *Густав Кирхоф* (1824-1887) пронашли су нову методу којом је од 1860. године постало могуће откриће нових елемената.



Слика 96. Роберт Бунсен



Слика 97. Густав Кирхоф

Бунсен (Слика 96) и Кирхоф (Слика 97) су увели спектропериодију у хемију, али *Андреас Марграф* (1709-1782) је први приметио да соли натријума и калијума дају различите боје пламену. Неколико посматрача је анализирало светлост коју еmitују металне соли, наводећи да се она може разложити помоћу призме у светле линије одвојене тамним просторима. Немачки оптичар *Јозеф Фраунхофер* (1787-1826)

посматрао је соларни спектар кроз мали телескоп 1814. године и приметио да су се познате дугине боје укрштале са великим бројем тамних линија. Ове линије назване су *Фраунхоферовим спектралним линијама*.

Бунсен је истраживао присуство соли у минералним водама и одлучио је да користи боје пламена у сврху идентификације присутних соли. Његова лабораторија била је опремљена гасом, али је Бунсен открио да доступни пламеници емитују превише светlostи да би се уочила обојеност пламена. У сарадњи са својим лабораторијским асистентом осмислио је Бунсенов пламеник у коме се ваздух меша са гасом пре него што дође до сагоревања. Поред тога што је обезбедио одговарајући несветлећи пламен за потребе истраживања, Бунсенов пламеник је постао стандард у лабораторији. Кирхоф је Бунсену предложио да емитовану светлост пропусти кроз призму, уместо покушаја уклањања појединачних боја помоћу филтера. Бунсенов рад је био широко признат, делом због тога што је и радио на какодилу (тетраметил-диарсин), који је изузетно токсичан и подлеже спонтаном сагоревању на ваздуху. Бунсен је замало умро од тровања арсеном а експлозија са какодилом коштала га је вида на десно око. Заједно са Кирхофом је дизајнирао спектроскоп (Слика 98).



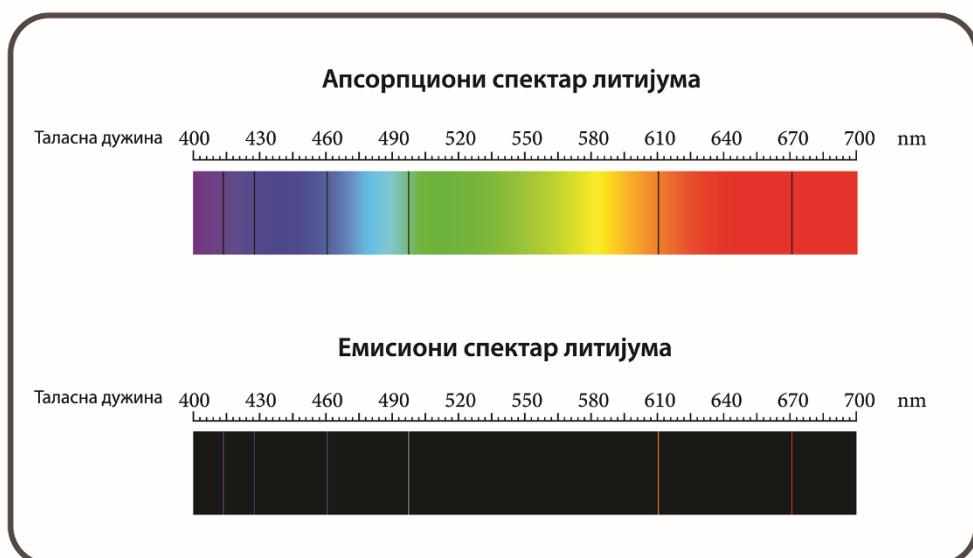
Слика 98. Бунсенов и Кирховоф спектроскоп

Било је то и откриће спектроскопије, веома практичне аналитичке методе којом је откривено неколико елемената. Бунсен и Кирхоф су открили да су позиције спектралних линија карактеристичне за одређени метал присутан у соли и да на спектралну линију не утиче присуство других соли. Открили су да је метода веома осетљива и најавили да би примена ове методе могла да открије до сада непознате

елементе. Кирхоф је направио личне карте елемената помоћу боје пламена и спектралних линија које елемент еmitује.

Бунсен и Кирхоф су 1860. године у узорку минералне воде успели да угледају светлоплави пламен који је еmitовала со из минералне воде. То је био елемент цезијум који је добио назив по латинској речи за небоплаву боју. Годину дана након овог открића открили су рубидијум у литијумовим рудама који је такође добио име по латинској речи за тамноцрвени спектар који је еmitовао. На темељу нове методе откривена су још два елемента талијум (грчка реч за зелено) и индијум (грчка реч за љубичасто) названи по карактеристичним бојама спектралних линија које еmitују. Талијум је открио *Вилијам Крукс* (1832-1919) а индијум немачки минеролози *Фердинанд Рајх* (1799-1882) и *Теодор Рихтер* (1824-1898). Ово нису били једини елементи откривени помоћу спектроскопије о чему ће бити речи касније.

Кирхоф је такође приметио да када интензивна бела светлост прође кроз натријумов пламен, њен спектар показује тамну линију на истој позицији као жута линија у спектру емисије натријума. Фраунхоферове линије у спектрима Сунца и звезда су стога објашњене као последица апсорпције светлости од стране елемената које садрже. На слици 99. приказан је апсорpcionи и емисиони спектар литијума.



Слика 99. Апсорциони и емисиони спектар литијума

9.2. Класификација елемената

Стално повећање броја елемената будило је код хемичара потребу за организацијом елемената. Биологија је у XIX веку већ добила систематизацију биљног и животињског света захваљујући Карлу Линеу и Чарлсу Дарвину, али су прве назнаке организације почеле да се срећу и у хемији почетком XIX века. Пре тога, највећу класификацију елемената направио је Лавоајзе када је објавио табелу елемената у „Основама хемије“ 1789. године. Елементи су у њој груписани према природи једињења које су формирали са кисеоником. Хемичари су полако схватали да физичка својства не могу бити основ за класификацију елемената. Зато су полако почели да се окрећу ка атомским масама. У време дешавања првог великог хемијског конгреса у Карлсруеу 1860. године било је јасно да је атомска маса вероватно кључ за стварање организационе структуре која би могла да обухвати већину елемената, а не само њихово груписање у мање групе. Када је *Дмитриј Менделејев* (1834-1907) дефинисао свој *Периодни закон* 1869. године други су већ били створили системе у којима су елементи организовани према атомској маси иу којима се претпостављало да атомске масе неких елемената треба да се установе па су сходно томе остављене празнине за те још увек неоткривене елементе.

9.2.1. Закон тријада

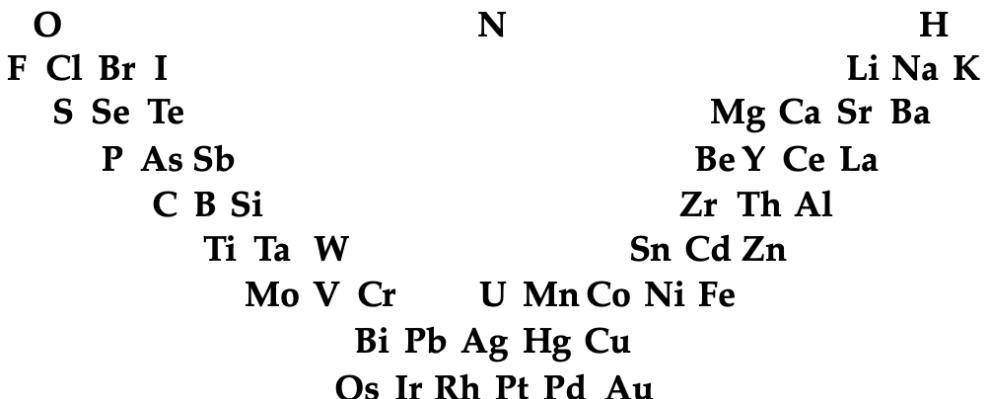
Џон Далтон је везао атомску масу за идентитет елемента. Било је природно да се покуша утврђивање односа између вредности атомске масе хемијски сличних елемената. Први такав покушај 1816. године направио је *Јохан Деберајнер* (1780-1849), немачки хемичар, који је приметио да је атомска маса стронцијума близу аритметичке средине атомских маса калцијума и баријума. Треба напоменути да је он масе рачунао као аритметичке масе њихових оксида. Он је у својим предавањима предвидео да ће још непозната атомска маса неоткривеног елемента(бром)бити на половина маса хлора и јода. Ако се израчуна по овој формули онда је атомска маса брома приближно $(35,5 + 127)/2 = 81,25$, док је стварна релативна атомска маса брома износи 79,9. Ово предвиђање је потврдио Берцелијус, а након што је објавио своју табелу атомских маса 1826. године и након што је бром био откривен 1829. године. Деберајнер је истакао да је могуће пронаћи неколико других група од три слична елемента, или тријада, које

показују исти однос. Ово правило постало је познато као *Правило тријада*. Међу примерима које је пронашао били су литијум, натријум и калијум; фосфор, арсен и антимон; и сумпор, селен и телур (Слика 100). Главни проблем овог Правила тријада је што остали елементи нису могли бити распоређени у тријаде.

H						He	
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Слика 100. Деберајнерове тријаде у Мендељејевом Периодном систему елемената

Леополд Гмелин (1788-1853) се надовезао и проширио Деберајнерово правило тријада. Године 1843. Гмелин је објавио систем елемената у четвртом издању свог „Приручника за хемију“. Гмелин је поделио познате елементе на метале и металоиде. На основу Деберајнерових тријада је затим распоредио елементе у групе према њиховим хемијским и физичким својствима. Ово је приказано у Табели са обликом латиничног слова В (слика 101). На врху Табеле налазили су се кисеоник, водоник и азот, пошто ниједан није имао познати аналогни елемент да би се могао сврстати у тријаде. Електронегативни елементи су постављени на леву, а електропозитивни елементи на десну страну. Односно, леву страну су заузели углавном неметали и металоиди, док су са десне стране метали.



Слика 101. Гмелинов покушај организације елемената

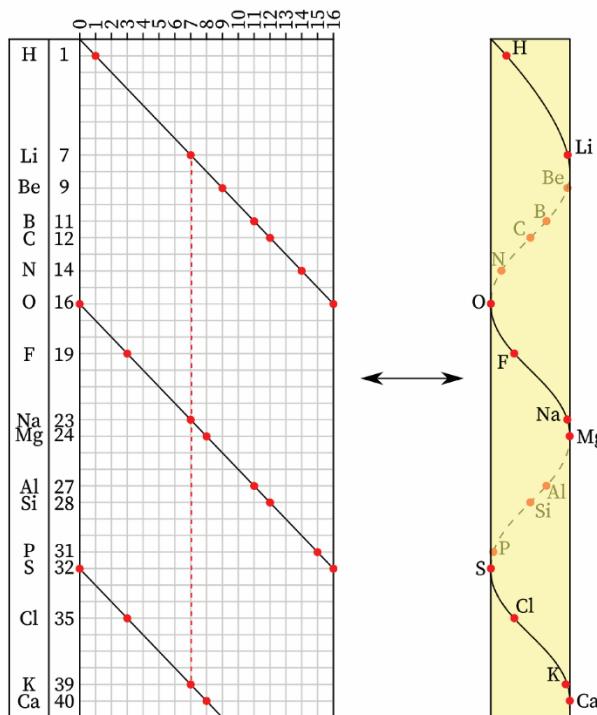
Покушај да се пронађе математичка веза која би организовала елементе у одређеној законитости предложен је 1854. године од стране америчког минеролога Џозаја Кук (1827-1894). Кук је пронашао алгебарске формуле за повезивање атомских маса сличних елемената. На пример, открио је да су атомске масе кисеоника, флуора, хлора, брома и јода у складу са формулом $8 + 9n$ где је вредност за n 0, 1, 3, 8 и 13, респективно. Кук је заправо користио еквивалентне тежине. Кук је своје групе сличних елемената назвао *серијама* и упоредио их са хомологим низовима у органској хемији.

9.2.2. Телурни хеликс

Прекретница која је довела до успешних покушаја организације елемената био је већ поменути Конгрес у Карлсруеу 1860. године. Станислао Каниџаро је у свом предавању дао историјски приказ настанка конфузије око атомске и молекулске масе и објаснио да би се та забуна избегла ако се прихвати Авогадрова хипотеза. Он је за формулу молекула водоника узео H_2 и дао водонику вредност релативне густине паре од 2 јединице. Прихватајући принцип Авогадровог закона: једнака запремина - једнак број честица, релативне густине паре испарљивих супстанци према водонику су на овој скали заправо вредности молекулске масе према водонику. Каниџаро је користећи квантитативне аналитичке податке за бројна једињења која садрже водоник израчунao прецизне молекулске масе. Тако је за воду, чија је молекулска маса 18, израчунao да водоник даје 2 јединице, а кисеоник 16. Израчунao је да атомска маса хлора који улази у састав молекула хлороводоника износи 35,5. Сличним резоновањем установио је атомске масе других елемената. Показало се да угљеник има атомску масу 12, а кисеоник

16. Иако су у то време многи мислили да је Конгрес у Карлсруеу био чист промашај, прихватање вредности атомских маса донело је успостављању поверења у вези са молекулским формулама, отклањајући сумње у атомску теорију које су владале пре те 1860. године.

Прва особа која је распоредила елементе у растућем редоследу према Каницаровим атомским масама био је француски геолог Александер де Шанкуртоа (1820-1886). Он је приметио да у низу елемената литијум, берилијум, бор, угљеник, азот, кисеоник следи натријум, па магнезијум и тако даље. Након сваких седам елемената долази алкални, па затим земноалкални метал. Ово је била основа за његову класификацију коју је објавио 1862. године. Шанкуртоа је ову зависност приказао графички на тродимензионалној спирали (Слика 102) у облику ваљка.



Слика 102. Шанкуртоин телурни хеликс

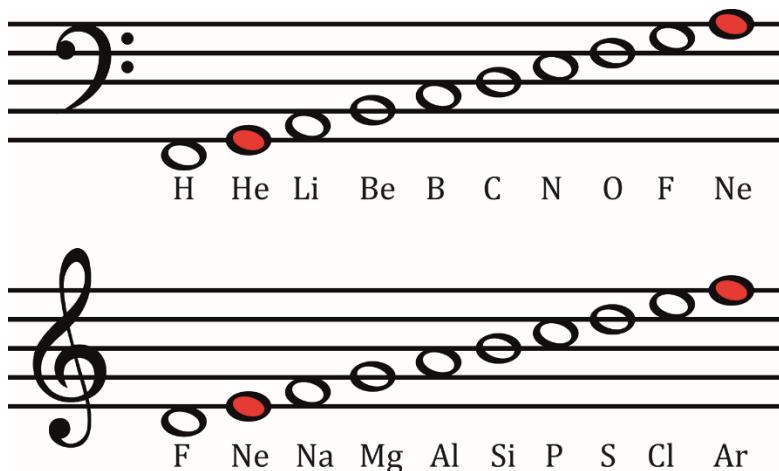
Елементи су постављени на спиралу по редоследу њихове атомске масе. Основица је подељена на 16 једнаких делова. Симболе елемената приказао је по спирали ваљка под углом од 45° , при чему се елементи сличних хемијских својстава приказују један испод другог – испод литијума је натријум, испод натријума калијум итд.

Шанкуртоа је овај хеликс правио да би елементи сличних својстава се периодично понављали у спирали. Својства елемената су била везана за њихову атомску масу.

Своју спиралу Шанкуртоа је назвао *vis tellurique, телурни хеликс*, односно земљани вијак по латинској речи за земљу. Упркос важности овог открића, његов рад је добио мало пажње све док Мендељевљев периодични закон није био прихваћен. Разлог за лоше прихватање може бити и у чињеници што у саопштењу Француске академије наука ова класификација није приказана графички. Такође, не може да се изостави запажање да је Шанкуртоа први приметио периодична својства хемијских елемената као функцију њихових атомских маса, што му је послужило за конструкцију његовог хеликса.

9.2.3. Закон октава

Енглески хемичар Џон Њулендс (1837-1898) је објавио неколико саопштења у којима је покушао да класификује хемијске елементе. Њулендс је покушао да распореди све елементе и открио да, ако се користе Каницарове атомске масе осми елемент је по својствима сличан првом, као осма нота у музичкој октави, док је девети елемент сличан другом. Њулендс је своју генерализацију назвао Законом октава (Слика 103).



Слика 103. Илустрација Њулендсовог закона октава

У својој табели Њулендс је сваком елементу дао редни број који означава његову позицију у низу растућих атомских маса. Тако је телур дошао испред јода иако

је његова атомска маса већа. Иако је Њулендс прво оставило празнине за неоткривене елементе, у верзији из 1866. године нису се појавиле те празнине (Табела 3). Њулендс је саставио табелу са осам колона са по седам елемената. Неки елементи су организовани тако да деле места, док су неки елементи груписани заједно упркос томе што нису много слични.

Табела 3. Њулендсова таблици хемијских елемената

H 1	F 8	Cl 15	Co и Ni 22	Br 29	Pd 36	I 42	Pt и Ir 50
Li 2	Na 9	K 16	Cu 23	Rb 30	Ag 37	Cs 44	Os 51
G 3	Mg 10	Ca 17	Zn 24	Sr 31	Cd 38	Ba & V 45	Hg 52
Bo 4	Al 11	Cr 19	Y 25	Ce и La 33	U 40	Ta 46	Tl 53
C 5	Si 12	Ti 18	In 26	Zr 32	Sn 39	W 47	Pb 54
N 6	P 13	Mn 20	As 27	Di и Mo 34	Sb 41	Nb 48	Bi 55
O 7	S 14	Fe 21	Se 28	Ro и Ru 35	Te 43	Au 49	Th 56

Највећи недостаци овог начина организације елемената су неједнакост редова и што Њулендс није превидео постојање племенитих гасова. На предавању које је одржао у Краљевској академији његова правилност није била прихваћена као закон. Нажалост, био је дочекан са подсмећом уз одбацивање приказаних резултата јер је сматрано да би Њулендс открио неку законитости и када би елементе поређао по азбучном реду. Касније, када је периодни закон прихваћен, Њулендс је скренуо пажњу на свој ранији рад и добио је медаљу од Краљевског друштва.

Вилијам Одлинг (1829-1921), уредник Журнала Краљевског друштва, који није хтео да објави Њулендсов рад у Журналу с образложењем да је то рад теоријске природе, такође је и сам распоређивао елементе по растућој атомској маси и 1864. године је објавио табелу елемената. Одлинг није приметио и објаснио никакав облик периодног закона, већ је наставио са још једном анализом односа између нумеричких вредности атомских маса сличних елемената. Његова табела имала је пет колона у којима се хемијска својства мењају са порастом атомске масе. Предвидео је празна места за елементе који ће тек бити откриви.

9.2.4. Валенце и атомске запремине

Иако се Мендељејев често сматра јединим откривачем периодног закона, за немачког хемичара Лотара Мејера (1830-1895) се такође може сматрати да је допринео овом открићу и то независно од Мендељејева. У прилог томе говори и то да је заједно са Мендељејевим, награђен медаљом Краљевског друштва Енглеске 1882. године. Након што је присуствовао Конгресу у Карлсруеу и читao Каницаров чланак, Мејер је започео рад на уџбенику хемије „Модерне хемијске теорије и њихово значење за хемијску статику“ који садржи први Мејеров покушај класификације елемената што је представљало прихватање нових атомских маса. Прво издање уџбеника из 1864. године садржало је табелу са само 28 познатих елемената (Слика 104). Елементи су у табели распоређени хоризонтално у смислу повећања атомске масе, а слични елементи се налазе у вертикалним колонама које се заснивају на валенци. Међутим, неки елементи су изостављени, а као и његови савременици, Мејер се више концентрисао на разлике између атомских маса сличних елемената него на принцип периодичности. Добра основа ове Мејерове таблице је што су се у истој групи нашли алкални метали, земноалкални метали, халогени и халкогени елементи. Остале елементе Мејер је сврстао у посебне групе и тиме наговестио поделу на главне (А) и споредне (Б) групе.

	4 werthig	3 werthig	2 werthig	1 werthig	1 werthig	2 werthig
Differenz =	-	-	-	-	Li = 7,03 (Be = 9,3?)	
	-	-	-	-	16,02 (14,7)	
	C = 12,0	N = 14,04	O = 16,00	Fl = 19,0	Na = 23,05	Mg = 24,0
Differenz =	16,5	16,96	16,07	16,46	16,08	16,0
	Si = 28,5	P = 31,0	S = 32,07	Cl = 35,46	K = 39,13	Ca = 40,0
Differenz =	89,1 / 2 = 44,55	44,0	46,7	44,51	46,3	47,6
	-	As = 75,0	Se = 78,8	Br = 79,97	Rb = 85,4	Sr = 87,6
Differenz =	89,1 / 2 = 44,55	45,6	49,5	46,8	47,6	49,5
	Sn = 117,6	Sb = 120,6	Te = 128,3	J = 126,8	Cs = 133,0	Ba = 137,1
Differenz =	89,4 = 2*44,7	87,4 = 2*43,7	-	-	(71 = 2*35,5)	-
	Pb = 207,0	Bi = 208,0	-	-	(Tl = 204?)	-

Слика 104. Мејерова оригинална периодна таблица из 1864. године

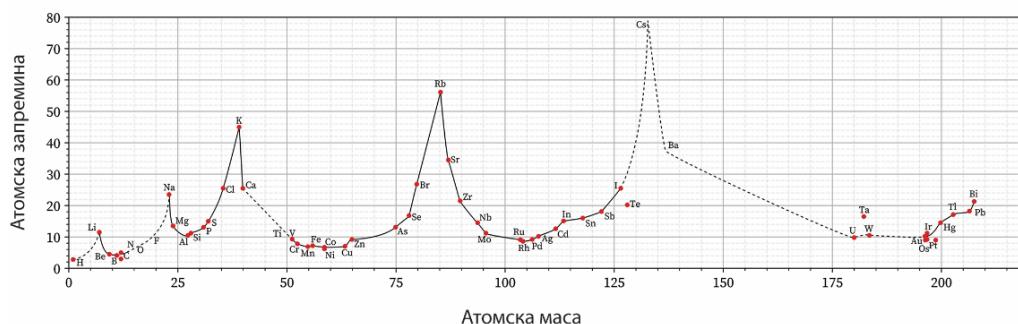
Лотар Мејер је дорадио своју периодну таблицу четири године касније али је никада није објавио. Као одговор на Мендељејевљеву прву најаву периодног закона, Мејер је објавио другу табелу периодног система елемената која је у суштини идентична оној коју је дао Мендељејев. Ова табела обухвата 56 елемената у девет колона (Слика 105). Било је празнина за које је сматрао да ће бити попуњене или већ познатим

елементима, када се њихове атомске тежине прецизније одреде, или још непознатим елементима.

Periodic table according to Lothar Meyer, 1870								
I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
B=11,0	Al=27,3	--	--	--	Zr=89,7	?In=113,4	Tl=202,7	--
C=11,97	Si=28	Ti=48	--	As=74,9	Nb=93,7	Sn=117,8	--	Pb=206,4
N=14,01	P=30,9	V=51,2	Se=78	Mo=95,6	Sb=122,1	Ta=182,2	Bi=207,5	
O=15,96	31,98	Cr=52,4	Br=79,75	Ru=103,5	Te=128?	W=183,5	--	
--	F=19,1	Cl=35,38	Mn=54,8	Rh=104,1	J=126,5	Pt=196,7	--	
Li=7,01	Na=22,99	K=39,04	Fe=55,9	Pd=106,2	Cs=132,7	Os=198,6 ?	--	
?Be=9,3	Mg=23,9	Ca=39,9	Co=Ni=58,6	Cu=63,3	Ag=107,66	Ir=196,7	Au=196,2	
Zn=64,9				Sr=87,0	Ba=136,8		--	
					Cd=111,6		Hg=199,8	

Слика 105. Мејерова оригинална периодна таблица из 1870. године

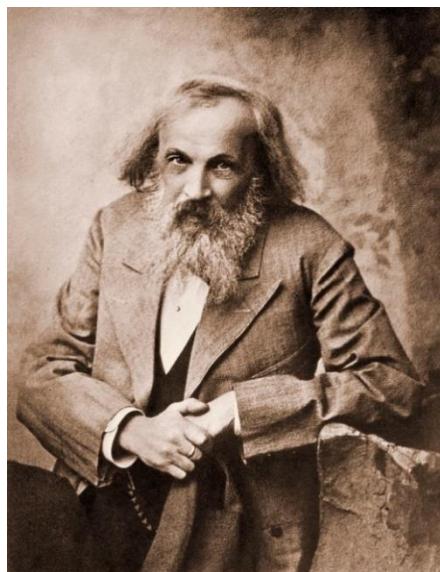
У ово саопштење Мејер је укључио и график који је потврдио Периодни закон. Он је нацртао зависност атомске запремине од атомске масе (Слика 106). Овај графички приказ периодичне зависности био је лако разумљив и пружио је додатне доказе о валидности периодног закона. То је јасно показало да су атомске запремине елемената, као и њихова хемијска својства, периодична функција њихове атомске масе. Иако је веровао да крива показује да постоје грешке у прихваћеним атомским масама неколико елемената, он је изјавио да би било „преурађено“ правити промене.



Слика 106. Зависност атомске запремине од атомске масе

9.2.5. Мендељејевљев Периодни систем елемената

Након повратка са конгреса у Карлсруеу Мендељејев (Слика 107) је написао уџбеник органске хемије. У то време систематизација органске хемије је била већ на добром путу, открићем структурних формул и хомологих низова, а исту такву организацију и систематизацију Мендељејев је хтео да направи у неорганској хемији. Мендељејев је био изванредан професор и поседовао је веома темељно знање о хемијским својствима елемената. Мендељејев је имао прилике да сагледа покушаје класификације елемената у тријаде, октаве, телурни хеликс. Мендељејев је схватио да као основу треба узети атом, јер елементе одређују атоми. Елементе, којих је 1869. године било укупно 63, Мендељејев је ређао по растућим атомским масама. Направио је серију картица на којима је записивао типична својства елемената и атомске масе елемената, а испробавајући различите распореде тих картица увидео је да постоји периодична веза између својстава и атомских маса чиме је уочио фундаментални значај периодног закона. Установио је да се својства елемената понављају у одређеним интервалима - размацима, односно *периодама*.



Слика 107. Дмитриј Иванович
Мендељејев

ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ,
ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВЪСЬ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВЪ.

Ti=50	Zr= 90	?=180.
V=51	Nb= 94	Ta=182.
Cr=52	Mo= 96	W=186.
Mn=55	Rh=104. ₄	Pt=197. ₁ .
Fe=56	Ru=104. ₄	Ir=198.
Ni=Co=59	Pd=106. ₆	Os=199.
H=1	Cu=63. ₄	Ag=108 Hg=200.
Be= 9. ₄	Zn=65. ₂	Cd=112
B=11	Al=27. ₃	?=68 Ur=116 Au=197?
C=12	Si=28	?=70 Sn=118
N=14	P=31	As=75 Sb=122 Bi=210?
O=16	S=32	Se=79. ₄ Te=128?
F=19	Cl=35. ₅	Br=80 I=127
Li=7	Na=23	K=39 Rb=85. ₄ Cs=133 Tl=204.
		Ca=40 Sr=87. ₆ Ba=137 Pb=207.
		?=45 Ce=92
		?Er=56 La=94
		?Yt=60 Di=95
		?In=75. ₆ Th=118?

Д. Мендељејевъ

Слика 108. Мендељејева таблици
елемената из 1869. године

Поред представљања своје прве табеле организације хемијских елемената, Мендељејев је закључак о периодичним својствима дао у осам изјава:

- Елементи распоређени према њиховој атомској маси показују периодична својства,
- Елементи који су слични по својим хемијским својствима имају атомске масе које су приближно исте вредности (платина, иридијум, осмијум) или се равномерно повећавају (калијум, рубидијум, цезијум),
- Распоред елемената, или група елемената, одговара њиховим валенцама,
- Елементи који су најраспрострањенији у природи имају мале атомске масе и јасно дефинисана својства,
- Атомска маса одређује својства елемента,
- Може се очекивати откриће многих нових елемената, на пример аналога силицијума и алуминијума,
- Неке атомске масе ће вероватно бити исправљене, на пример за телур,
- Неке сличности хемијских елемената се откривају упоређивањем њихових атомских маса.

Примећује се да је ова прва Мендељевљева таблица ротирана под углом од деведесет степени у односу на савремени Периодни систем елемената. Оно што је за похвалу и показатељ је генијалности Мендељева јесте остављање празних места за елементе који ће се тек касније открити. Предвидео је постојање неоткривених елемената *ека-бор*, *ека-силицијум* и *ека-алуминијум*. Префикс ека значи један, односно први испод што је означавало место које ће непознати неоткривени елемент заузети. Предвидео је и атомску масу ових елемената.

Две године касније, 1871. године, Мендељев је објавио нову верзију табеле елемената (Слика 109) и први пут употребио назив *Периодни систем*. У овој новој верзији периодног система елемената исправио је реалтивне атомске масе телура, кобалта и никла па су они добили места у периодном систему која им и данас припадају. Елементи су распоређени хоризонтално у растућем редоследу атомске масе тако да су се слични елементи налазили у вертикалним колонама тј. *групама*. Свака група се састојала од две подгрупе (А и Б) које су садржале елементе са истом валенцом елемента у формулама својих оксида. Група VIII остала је празна све док на крају четвртог реда нису додати гвожђе, кобалт и никл. Бакар, сребро и злато су уврштени у VIII групу као и у групу I са алкалним металима. У то време је било познато само неколико лантаноида (елемената ретких земаља) а у табели су помешани са осталим тешким елементима. У посебној групи елемената нашли су се платински метали као и гвожђе, кобалт и никл. У

ову нову таблици лако су се могли додати племенити гасови, лантаноиди и актиноиди. Сва Мендељевљева предвиђања потврђена су електронском структуром атома.

Reihen	Gruppe I. — R ² O	Gruppe II. — RO	Gruppe III. — R ² O ³	Gruppe IV. RH ⁴ RO ²	Gruppe V. RH ³ R ² O ⁵	Gruppe VI. RH ² RO ³	Gruppe VII. RH R ² O ⁷	Gruppe VIII. — RO ⁴
1	H=1							
2	Li=7	Be=9.4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
3	Na=23	Mg=24	Al=27.3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35.5	
4	K=39	Ca=40	=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56, Co=59, Ni=59, Cu=63.
5	(Cu=63)	Zn=65	=68	=72	As=75	Se=78	Br=80	
6	Rb=85	Sr=87	?Yt=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	=100	Ru=104, Rh=104, Pd=106, Ag=108.
7	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125	J=127	
8	Cs=133	Ba=137	?Di=138	?Ce=140	—	—	—	—
9	(—)	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	?Er=178	?La=180	Ta=182	W=184	—	Os=195, Ir=197, Pt=198, Au=199.
11	(Au=199)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208	—	—	—
12	—	—	—	Th=231	—	U=240	—	—

Слика 109. Мендељев Periodni sistem elemenata iz 1871. godine

Мендељев је користио периодни закон да исправи вредности атомских маса елемената. Попут Лотара Мејера, он је закључио да би атомска маса индијума требало да буде три пута већа од њеног еквивалента, и на сличан начин је прилагодио атомске тежине церијума и уранијума. Десет година након саопштења Мендељева и Мејера повела се полемика око приоритета ко је открио ПерIODни систем елемената. Иако је било хемичара оријентисаних ка једној или другој страни, неоспорно је признати да је ипак Мендељевљево расуђивање и закључивање било потпуније и да је он дао праву вредност периодног закона. Касније је само потврђено да је атомски број оно што је променљива варијабла атомске функције а не атомска маса.

Руска хемијска школа имала је велики број хемичара који су исписали историју хемије али нико није дао такав печат као Мендељев. Он је био популаран једнако и на истоку и на западу. Пленио је харизмом, духовитошћу и знањем. Мендељев је патентирао и стандард руске вотке. У Русији је био оптужен за бигамију али је руски цар Александар у то време стао на његову страну образложивши да Мендељев има две жене, а Русија само једног Мендељева. Ипак, подршка руског цара није била олакшавајућа околност по њега јер је избачен са петровградског универзитета због сукоба са властима. Мендељев никада није добио Нобелову награду за откриће Периодног система елемената који је постао својина човечанства. Био је номинован

1906. године али је награда отишла у руке Хенрија Моасана за откриће и изолацију флуора. Следеће године Мендељев је преминуо а награда се не додељује постхумно. Један од главних разлога зашто није постао Нобеловац је тај што је у комисији за Нобелове награде био *Сванте Аренијус* (1859-1927) који је био киван на Мендељева због критике његове теорије електролитичке дисоцијације.

Вредно је и помена да је наш највећи српски хемичар *Сима Лозанић* (1847-1935), објавио први уџбеник неорганске хемије у Европи који је у себи садржао Мендељевљев Периодни систем елемената. Његови уџбеници хемијске технологије, неорганске, органске и аналитичке хемије су били на европском нивоу, а у извесним областима су предњачили иновацијама. Поред иновативног уџбеника неорганске хемије, у његовом уџбенику органске хемије први пут су једињења представљена структурним формулама а класификација органских једињења је извршена према функционалним групама. Сима Лозанић је био један од првих професора Београдског универзитета и његов први ректор. Лозанић је студирао хемију код већ поменутих чувених хемичара Јоханеса Вислиценуса и Аугуста вон Хофмана.

9.3. Откриће ека-елемената

Хемијска заједница није била одмах импресионирана периодним системом. Тек са открићем нових елемената које је предвидео Мендељев, његов значај почеоје да се цени. Први од ових елемената био је галијум, који је 1875. пронашао Француз *Лекок де Буабодран* (1838-1912). Он је радио са минералном мешавином цинка и употребом технике спектроскопије открио је присуство новог елемента у малој количини. Приметио је једну спектралну љубичасту линију непознатог елемента. Де Буабодран је на kraју добио 75 грама галијума из 4 тоне мешавине руде цинка. Галијум је добио назив по Француској. Непосредно након открића галијума, Мендељев је приметио да су својства галијума у складу са његовим предвиђањима за својства *ека-алуминијума*.

Ека-бор, односно скандијум, за који је Мендељев сматрао да има атомску масу између 40 и 48, открио је 1879. године шведски хемичар *Ларс Нилсон* (1840-1899). Он је открио овај елемент у саставу минерала еуксенита и гадолинита. Нилсон је добио око 2 грама оксида скандијума врло високе чистоће. Новом елементу дао је име скандијум из латинског назива *Scandia* за Скандинавију.

Професор аналитичке хемије Клеменс Винклер (1838- 1912) године открива *екасилицијум* 1886. године. Он је испитујући сребрну руду открио да постоји један непознати елемент који се таложио као хлорид. Схватио је да овај елемент узима 7 масених процената сребрне руде. Успешно је одвојио сребро и након више аналитичких поступака изоловао нови елемент германијум. Назив му је дат у част земље из које је Клеменс Винклер, иако је прво име које је овом елементу Винклер хтео да да било нептунијум, у част новоткривене планете Нептун. У том тренутку тај назив је био заузет за други елемент, за који се касније испоставило да је заправо легура ниобијума и тантала. Име нептунијум искоришћено је касније за један синтетички елемент који се налази десно од уранијума у периодном систему. На овом месту је интересантно рећи да бирета по Винклеру носи име управо по Клеменсу Винклеру, док је Винклерова боца добила име по мађарском хемичару *Лајошу Винклеру* (1863-1939).

9.4. Ретке земље – лантаноиди

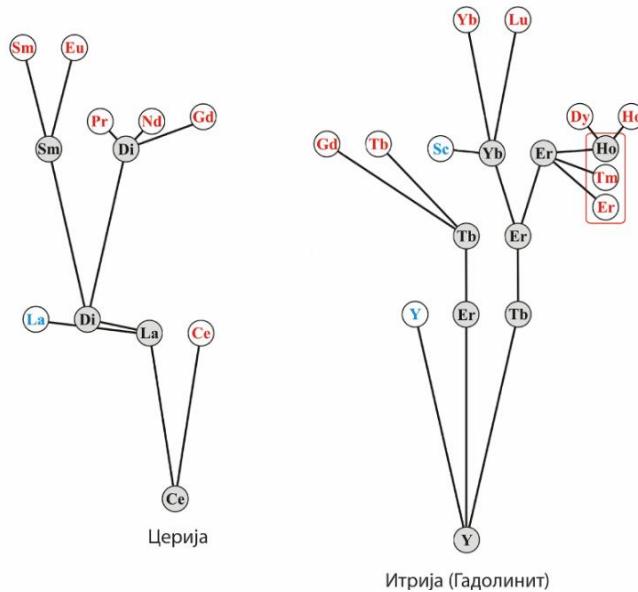
Земља, као елемент, још из далеке историје, је позната као остатак који преостаје након неког технолошког поступка. Оксиди ретких непознатих метала били су познати под називом *ретке земље*. Касније је то постала група елемента позната под називом лантаноиди по првом елементу који их предводи. Ови елементи су јако слични по својим својствима, граде тровалентне оксиде (земље), прате један другог и њихова изолација је била мукотрпан и дуг посао. Откриће лантаноида било је пуно обрта и двоструких и лажних открића, а неколицина хемичара која је учествовала у овим открићима учинила је прави подвиг. У почетку су постојале само две земље, *итрија* (гадолинит) и *церија* (церит). Из итирије је изоловано десет док је из церије изоловано седам елемената. Оба минерала, гадолинит и минерал церит су даљом обрадом и разградњом дали нове елементе (Слика 110).

Процес је први почeo Берцелијус који је из церије изоловао елемент церијум назван у част новооткривеног планетоида Церере у астероидном појасу. Још за време Берцелијуса знало се да церија није једноставна супстанца и из ње је Берцелијусов ученик *Карл Мосандер* (1797-1858) изоловао нови елемент. Наиме, из церије након одвајања елемента церијума остаје лантана земља (La_2O_3), из које је редукцијом изолован елемент лантан и елемент који је Мосандер назвао дидим. Дидим је реч која значи брат близанац, а сматрао је да је то нови елемент чија су својства слична лантану.

Дидим даље раздваја Карл фон Велзбах (1858-1929) и открива празеодијум и неодијум, два елемента чија имена значе зелен и нови близанац. Лекок де Буабодран је из дидима успео да издвоји нови елемент самаријум. Лекок је приметио три необичне спектралне линије у спектру дидима и успео да изолује и елементе гадолинијум и самаријум. Међутим, француски хемичар Ежен Демарсеј (1852-1902) је фракционом кристализацијом самаријума који је открио Лекок, успео да изолује још један елемент европијум, који је пратилац самаријума. Демарсеј је тако ставио печат на елеметарни састав церије.

ОТКРИЋЕ ЛАНАНОИДА

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71											
La	Ce	Pr	Nd	Eu	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sc										
138.91	140.12	140.91	144.24	(145)	150.36	151.96	157.25	158.93	162.50	164.93	167.26	168.93	173.04	174.97	44.956										
															39	Y	88.906								



Слика 110. Шема изолације елемената ретких земаља

Из гадолинита први елемент изоловао је Мосандер 1843. године. Он је открио да узорци гадолинита садрже три оксида: бели итријум-оксид (из ког је изолован елемент итријум), жути тербијум-оксид (у то време се звало ербија што је касније промењено) и ружичасти обожени ербијум-оксид (који се у то време звао тербијум). Из сваког овог оксида изоловани су чисти елементи, а имена скоро сваког од тих елемената су изведена из имена села Итербија у чијој је близини каменолом у коме су узорци

гадолинита пронађени. Из обојеног ербијум-оксида одвојени су итербијум и ербијум. Оба изолована елемента нису била чиста већ су анализирана даље. *Теодор Клеве* (1840-1905) је схватио да остатак након одвајања ербијума, садржи још елемената и тако открио холмијум и тулијум. Холмијуму је дао име по свом родном граду Стокхолму а тулијуму по старом називу за Скандинавију. Де Буабодран је у раду са већ откривеним холмијум-оксидом, из узорка издвојио диспрозијум-оксид и открио нови елеменат диспорзијум што у преводу са грчког значи „онај који се тешко добије”. Из итербијума је изолован скандијум а и након тога заостали итербијум је и даље био онечиђен. Спектралном анализом фон Велзбах је изоловао нови елемент ком је дао име касиопејум, међутим *Жорж Урбајн* (1872-1938) је схватио да је овај елемент смеша итербијума и још једног елемента. Издвојио овај елемент у чистом стању и дао му назив лутецијум по старом имену насеља из ког је никao Париз. Швајцарски хемичар *Жан-Шарл Галикар де Марињак* (1817-1894) је изоловао итербијум из итербијум-оксида и из спектра тербијум-оксида успео је да уочи спектралне линије тербијума и новог елемента који је на предлог свог колеге Де Буабодрана назвао гадолинијум.

9.5. Племенити гасови

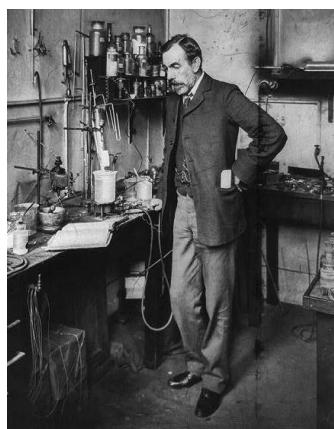
Историја открића племенитих гасова започела је у XVIII и XIX веку, када су хемичари почели да проучавају гасове који не реагују лако са другим елементима. Већ је претходно поменуто да је енглески хемичар Хенри Кевендиш проучавањем ваздуха наговестио постојање једног новог гаса који тада није могао бити одређен.

Вилијам Ремзи (1852-1916) почeo је да се бави атмосферским ваздухом како би испитао да ли садржи претходно поменуту неоткривену компоненту. Истовремено *Лорд Рајли* (1842-1919) је почeo да се бави густином гасова ради открића њихових атомских маса. Рајли је изводио хемијско испитивање узорака азота. Више пута је пропуштао атмосферски азот кроз загрејани магнезијум формирајући тако магнезијум-нитрид. Када је заостали гас испитан спектроскопски још увек је показивао траке карактеристичне за азот, али је такође показао неке нове линије које нису припадале ниједном до тада познатом елементу. Даљим хемијским третманом уклоњени су и последњи трагови азота. У међувремену, Рајли и Ремзи су 1894. године представили извештај о својим открићима. Новом гасу дали су име аргон од грчке речи која значи *нереактиван*. Иако су докази снажно указивали на то да је аргон нови елемент и даље

је остао значајан проблем како га сместити у Периодни систем елемената. Атомска маса 40 указивала је на позицију аргона између калијума и калцијума, где није било слободног места, а чак и да је постојао простор, он не би био попуњен нереактивним моноатомским гасом. Ове потешкоће навеле су Мендељејева да тврди да је аргон био троатомска алотропска модификација азота, слично као озон код кисеоника.

Годину дана касније Ремзи је заједно са својим докторандом Морисом Траверсом (1872-1961) открио други племенити гас загревањем минерала клевеита (уранијум(IV)-оксид) у ком је око 10% овог оксида супституисано оксидима ланатаноида). Спектар овог гаса показао је линију која се поклапа са Фраунхоферовом линијом коју су 1868. године посматрајући спектар Сунчеве короне открили астрономи Џозеф Локјер (1866-1920) и Жил Жансен (1824-1907). Пошто линију није показао ниједан елемент познат на земљи, Френкланд ју је назвао хелијум по грчком *helios* што значи сунце. Ремзи је открио да је хелијум нереактиван као аргон.

Ремзи (Слика 111) и Траверс су открили још два племенита гаса 1898. године: криптон и ксенон. Криптон је назван по грчкој речи за скривен, а ксенон по грчкој речи за странац. Радон је открио физичар Ернест Радерфорд (1871-1937) годину дана касније са својим тимом. То је било случајно откриће, јер се Радерфорд у то време бавио изучавањем распада једног другог елемента – уранијума. Радерфорд је змао да је овај гас нов и непознат и назвао га је радон јер се издвајао из радијум-бромида. Вилијам Ремзи је утврдио основна својства радона и његову хемијску природу.



Слика 111. Вилијам Ремзи



Слика 112. Глен Сиборг

Ремзи и Траверс су 1900. године предложили да се нови гасови сместе у нову групу у периодном систему. Мендељејев је дао своје одобрење за овај предлог 1905.

године када је свих пет гасова ставио у „нулту-групу“, испред алкалних метала. Данас је њихова позиција у 18. групи Периодног система. Први назив ове групе био је инертни гасови, због тога што нису градили једињења, али касније је назив ове групе елемената преименован у племенити гасови. За проучавање и откриће племенитих гасова Вилијам Ремзи добио је Нобелову награду 1904. године.

9.6. Актиноиди и попуњавање празнина

Велика већина елемената који су остали неоткривени почетком 20. века су били радиоактивни елементи. О открићу радиоактивности биће речи у наредним поглављима. Што се тиче елемената који нису радиоактивни откривени су још ранијум – последњи елемент који је откривен а да има стабилан изотоп. Он је откривен 1925. године од стране немачких истраживача *Ото Берга* (1873-1939), *Валтера* (1893-1968) и *Иде Новак* (1896-1978). Име је добио по реци Рајни. *Дирк Костер* (1889-1950) и *Ђерђ де Хевеш* (1885-1966) изоловали су 1923. године хафнијум који је добио назив по латинском имениу за град Копенхаген. Хафнијум је био пратилац минерала цирконијума.

Што се тиче актиноида који су у Периодном систему посебно издвојени као и лантаноиди, а налазе се у периоди испод, помиње се неколико научника заслужних за њихова открића. Француски хемичар *Андре-Луј Деберн* (1874-1949) објавио је 1899. откриће актинијума по којем је цела група ових елемената је добила име. Бомбардовањем језгара елемената добијени су актиноиди од нептунијума до лоренцијума на Беркли институту под вођством *Глена Сиборга* (1912-1999) (Слика 112) и Института за национална истраживања. Сви елементи након броја 92 (уранијум) називају се *трансуранима*. Од свих елемената који су вештачки синтетисани, постојање плутонијума је потврђено касније у природи.

Што се тиче открића елемената од броја 104 до 118 ове елементе је теже било именовати него открити. У открићу ових елемената учествовала су три истраживачка центра: „Заједнички институт за нуклеарна истраживања“ у Дубни у Русији, „Институт за истраживање тешких јона“ Дармштат у Немачкој и „Национална лабораторија Лоренс Беркли“ у САД. Сви ови елементи су краткоживећи, без испитаних физичких и хемиских својстава и неки од њих су синтетисани у количини од свега неколико атома.

10. ИСТОРИЈА НЕОРГАНСКЕ ХЕМИЈЕ

Уз брзи развој хемије угљеника након 1860. године, велики број хемичара, посебно у Немачкој, допринео је наглом развоју хемије. Напредак у органској хемији довео је до напретка и у другим хемијским областима. Хемија је стога постала подељена на органску и неорганску хемију, а према крају века и физичка хемија је почела да се утемељује као самостална трећа велика грана хемије. Неорганска хемија је за предмет изучавања имала хемију елемената и њихових једињења, као и велико подручје које је обухватило минерале, легуре, оксидо-редукционе реакције и тако даље. Модерне физичке методе, периодни систем елемената и квантна механика дали су велики замах ка напретку неорганске хемије. Нова открића и теорије које се односе на координациона једињења сигнализирала су долазак савремене неорганске хемије.

10.1. Алотропске модификације

Алотропска модификација је појава да се неки елемент јавља у више облика који се разликују или по броју атома у молекулу или структурној формуламолекула. У случају једињења ова појава се назива *полиморфизам*. Ову појаву први је уочио Еилхард Мичерлих 1823. године када је истопљени сумпор искристалисао као моноклинични, а не ромбични сумпор како иначе кристалише из раствора угљен-дисулфида. У то време Берцелијус је знао за различите облике угљеника, и силицијума а затим је чуо и за Мичерлихове резултате. Међутим, описану појаву Берцелијус је прво назвао изомеријом. Тек 1841. године Берцелијус је увео појам алотропија од грчке речи *allotropia*, што значи различитост или променљивост, и прихватио је да се један елемент може наћи у више различитих облика.

Кристијан Шенбајн (1799-1866), швајцарски хемичар, истраживањем електричног пражњења у струји кисеоника приметио је још једну алотропску модификацију кисеоника 1840. године коју је назвао *озон*, по грчкој речи за мирис, због специфичног мириса. Од две запремине молекула озона настају три запремине молекула кисеоника па је предложена формула озона O_3 .

Алотропску модификацију фосфора, познату као *црвени фосфор* синтетисао је аустријски хемичар Антон Шротер (1802-1875). Знало се да када бели фосфор изгори

заостаје црвени остатак. Знало се такође да бели фосфор поцрвени без присуства кисеоника када се изложи светlostи. Берцелијус је то приметио и назвао ову алотропску модификацију црвени фосфор. Шротер је први пут синтетисао црвени фосфор загревањем белог фосфора у тиквици напуњеној азотом или угљен-диоксидом.

10.2. Синтетичка једињења угљеника. Карбонили

Поред богатства које поседовање дијаманата доноси, ова алотропска модификација угљеника има велику индустријску примену као најтврђи материјал при изради бушилица. Крајем деветнаестог века било је устаљено веровање да дијаманти настају у земљиној кори под високим притиском и великим температуром. Анри Моасан, добио је подстицај за синтезу вештачких дијаманата 1892. године тако што је у растопљеном гвожђу температуре око 3500 степени Целзијусових под високим притиском отопио угљеник а затим све излио у хладну воду. У талогу након хлађења и растварања у хлороводоничној киселини заостајали су ситни црни кристалићи за које се претпоставило да су вештачки дијаманти. Међутим, многи сматрају да је то било немогуће. Савремена процедура за синтезу вештачких дијаманата развијена је у САД средином двадесетог века.

У покушајима да се добију вештачки дијаманти синтетисано је још једно угљениково једињење које има велику примену у индустрији, а изузетне је тврдоће, силицијум-карбид. Амерички хемичар *Едвард Ачесон* (1856-1931) је направио отпорник од помешаног кокса, кварцног песка и натријум-хлорида. Пропуштањем струје кроз овај отпорник добио је силицијум-карбид 1896. године. Ово једињење познато је под називом *карборундум*. Он је приметио да се силицијум-карбид на високим температури распада на силицијум и графит па је на овај начин добијен и вештачки графит који се користи у нуклеарним реакторима.

Енглески хемичар *Лудвиг Монд* (1839-1909), приметио је да гас састављен већином од угљен-моноксида тј. „генераторски гас“ који је он индустријски производио „разједа“ поникловане вентиле. Преневши индустријски процес у лабораторију, закључио је да никл реагује са угљен-моноксидом и да настаје једињење тетракарбонилникл $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Ова реакција је помогла Монду да никл лако одвоји од кобалта и да његова компанија повећа светску производњу никла. Процес издвајања никла назива се

Мондов процес. Карбонили су изузетно токсична високоиспарљива и запаљива једињења. Нашла су примену у индустрији и синтетској хемији.

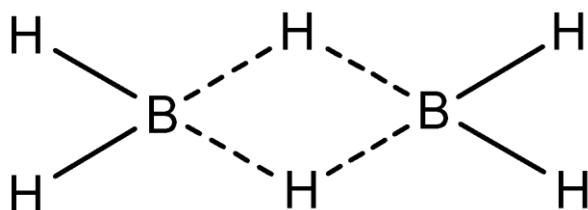
10.3. Силани и борани

Хемија силицијума дуго је обухватала хемију кварца и силиката. Једињење силицијум-флуорид открио је Шеле 1771. године. Мало је било познато и о хемији бора. Брз развој органске хемије након 1860. године наметнуо је питање хемичарима да ли постоје једињења силицијума и бора аналогна угљениковим једињењима.

Смешу гасовитих силицијум-хидрида синтетисао је Фридрих Велер 1858. године. Прво је синтетисао магнезијум-силицид (Mg_2Si), загревањем кварца са вишком магнезијума, а потом је третирао производ хлороводоничном киселином при чему је као производ преовладавао силицијум-тетрахидрид SiH_4 . Међутим, будући да су силицијум-хидриди спонтано запаљиви на ваздуху, напредак у њиховој синтези и проучавању начинио је Алфред Шток (1876-1946) у току Првог светског рата. Шток је због реактивне природе силицијум-хидрида предвидео посебне услове за њихово проучавање и увео номенклатуру ових једињења. Првом члану силицијум-тетрахидриду дао је име *силан* што је аналогија првом члану хомологог низа алкана. Сток је користио високи вакуум за проучавање силана. Фракционом дестилацијом раздвојио је низ силицијум-хидрида аналогних алканима иако су много реактивнији. Покушаји припреме силицијумових аналога бензена и алкена нису били успешни.

Развијене технике за испитивање хидрида силицијума Шток је употребио за испитивање једињења бора. Бор-хидриде је по аналогији са једињењима силицијума назвао *боранима*. Реакцијом магнезијум-борида са хлороводоничном киселином добила се смеша једињења која се раздвајала фракционом дестилацијом на B_4H_{10} , B_5H_9 , B_6H_{10} и $B_{10}H_{14}$. Шток је приметио да се загревањем B_4H_{10} формира се диборан B_2H_6 , иако је очекиван производ је био боран BH_3 . Овај молекул је био предмет интензивне студије, јер је недостајао пар електрона да се уобичајена структура у погледу веза може поистоветити са етаном C_2H_6 . Електронске дифракционе студије показале су да два борова атома повезују два водоникова моста. Сваки B-H-B мост састоји се од само два електрона, док су остале B-H везе формиране заједничким електронским паровима (Слика 113). Многа једињења са недостатком електрона и данас су позната. Овакве везе

објашњене су у светлу квантне теорије преклапањем једне водоникове орбитале са две борове.



Слика 113. Структура дигборана

Шток је оставио печат и хемијској номенклатури неорганских једињења. Наиме означавање у називу једињења оксидационог броја метала римским бројем у загради је његов допринос. Такође, велики допринос дао је испитујући токсичност живе о чему је публиковао око 50 радова. На основу резултата које је објавио константно се залагао за избаџивање употребе живе и њених једињења.

10.4. Једињења племенитих гасова

Већ је претходно поменуто да су племенити гасови називани у почетку инертним гасовима због тога што се сматрало да не могу да граде једињења. Убрзо након открића ретких гасова крајем деветнаестог века хемичари су имали многобројне покушаје да се синтетишу њихова једињења. Пошто су сви покушаји били неуспешни, постало је прихваћено да су ови елементи хемијски инертни. Овај недостатак реактивности је касније објашњен у смислу електронске конфигурације односно попуњеног последњег валентног нивоа. Ово веровање је срушено 1962. године када је *Нил Бартлет* (1932-2008), амерички хемичар синтетисао једињења ксенона. Једињења ксенона предвидео је *Лајнус Полинг*. Бартлет је проучавао реакције флуора са платином и случајно је добио једињење диоксигенил-хексафлуороплатинат $O_2^+PtF_6^-$. Пошто је прва енергија јонизације молекуларног кисеоника скоро идентична првој енергији јонизације код ксенона, покушао је да изврши реакцију ксенона са хексафлуоридом платине. Реакциони производ је жута чврста супстанца ксенон-хексафлуороплатинат $XePtF_6$. Ово откриће омогућило је да буду синтетисана бројна једињења ксенона, а познати су и неки флуориди криптона.

10.5. Комплексна једињења

Хемија комплексних једињења има дугу и занимљиву историју. Почетак њеног развоја везује се за деветнаести век, када су хемичари почели да проучавају металне соли које су имале необичне боје и својства. Централни положај у структури комплексног јона чини *централни атом* – најчешће метални јон у центру окружен молекулама других једињења или исто јонима, познатим као *лиганди*. Ова једињења су била интересантна не само због своје необичне боје, већ и због својих својства, као што су магнетна и оптичка активност.

Неколико комплексних (координационих) једињења било је познато дуги низ година као резултат случајних открића. Прво опажање тамноплаве боје тетрааммин-бакар(II)-јона приметио је у шеснаестом веку Либавијус када је оставио мало месинга у раствору кречне воде засићене амонијум-хлоридом. Приметио је изузетно плаву боју овог комплекса. Леополд Гмелин је 1822. године синтетисао тамноцрвене кристале из калијум и гвожђе(III)-цијанида. Када је покушао да исталожи гвожђе(III)-хидроксид амонијаком није долазило до хемијске реакције. Ову со је Гмелин назвао црвена крвна со. То је био калијум-хексацијаноферат(III). С обзиром на формулу овог једињења разумљиво је зашто није било реакције са амонијаком - $K_3[Fe(CN)_6]$. Такође Гмелин је синтетисао и жуту крвну со $K_4[Fe(CN)_6]$. Из ове соли оксидацијом помоћу хлора гвожђе(II)-је оксидовао у гвожђе(III)-јон.

Било је више покушаја да се успоставе правила како именовати комплексна једињења, као и да се објасни како она настају. Према *амонијачној теорији* коју је поставио Томас Грахам 1837. године, у молекулу амонијака атом водоника бива супституисан атомом метала. Берцелијус је покушао да објасни комплексе метала и амонијака коњугацијом па је комплекс тетраамминплатина(II)-хлорид $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ записивао као $Pt(NH_2)_2 \cdot 2NH_4Cl$. Берцелијус је био става да су комплексна једињења спој металних амида и амонијум-хлорида.

У хемији комплексних једињења највећу улогу одиграли су комплекси кобалта и амонијака. Озбиљно проучавање амонијачних комплекса кобалта покренуо је немачки хемичар *Фредерик Гент* (1820-1893). Гент је проучавао процедуру за квалитативну анализу метала у раствору 1847. године и једном приликом није имао више раствора калијум-хидроксида који би додао у смешу метала да би се исталожио

кобалт(II)-хидроксид након што је одвојио катјоне II аналитичке групе. Зато је уместо тога употребио амонијак и оставио раствор да одстоји током паузе између семестара. По повратку, Гент је приметио да су се у раствору исталожили прелепи кристали, за које је открио да садрже кобалт. Гент је емигрирао у САД и наставио сарадњу са Оливером Гибсом (1822-1908) на истраживању комплексних једињења, а 1856. године су објавили подужи рад у коме су описали укупно 35 комплекса кобалта и амонијака. Гибс и Гент су свој рад закључили речима да хемичари треба да обрате пажњу на класу соли које су по лепоти облика и боје готово непревазиђене и невиђене међу органским и неорганским једињењима.

Комплексна једињења постала су све више доступна и кренула је њихова синтеза. Хемичари нису имали номенклатуру за њихове називе па су комплексна једињења називана према именима научника који су их откривали. Већ смо поменули Гмелинову црвену и жуту крвну со. Гент и Гибс су открили велики број комплекса кобалта и амонијака па су се имена комплекса давала по боји ових комплекса на грчком језику. Тако је хексаамминкобалт(III)-комплекс назван лутео (златножута боја соли комплекса) а пентаамминхлорокобалт(III)-комплекс је зван пурпурео (пурпурна боја соли комплекса).

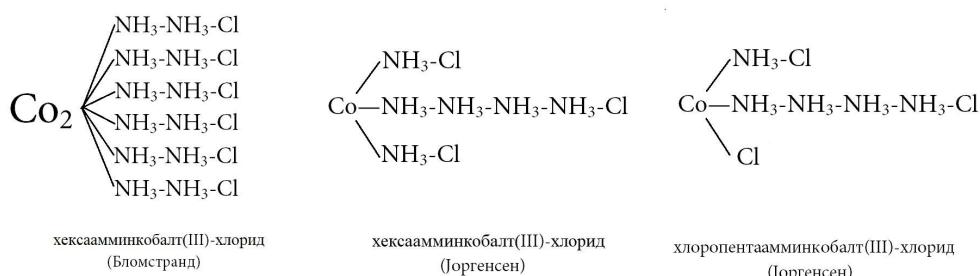
Карл Ернст Клаус (1796-1864) је предложио да су амонијачни комплекси металне соли које садрже амонијак „пасивно“ везан за њих. То значи да амонијак није базан као кад реагује се киселинама при грађењу соли, него је остао у молекулском облику. Такође Клаус је тврдио да су хидроксиди металамин-комплекса јаче базе од самих хидроксида метала. Међутим ови Клаусови предлози нису били прихваћени.

Аугуст Кекуле је предложио да се металамини могу сматрати молекулским једињењима па је хексаамминкобалт(III)-хлорид писао као $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. Међутим, ова формула је била у супротности са хемијским својствима овог комплекса. Амонијак се није ослобађао загревањем овог комплекса и дејством алкалних хидроксида није долазило до таложења кобалт(III)-хидроксида. Едмонд Фреми (1814-1894), француски хемичар, је из пурпурео-кобалт-хлорида (пентаамминхлорокобалт(III)-хлорида) открио да таложењем са сребро-нитратом долази до реакције само две трећине укупног хлора а тек дуготрајним кувањем долази до таложења целокупног хлора. Ово је био доказ да је један атом хлора везан другачије у односу на друга два, а Фреми је објашњавао да је тај један атом хлора ближе везан кобалту. Разлика између хлорових атома видљива је данашњим начином писања комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

10.5.1. Ланчана теорија

Међу хемичарима који су одбили Кекулеов предлог структуре комплекса био је шведски хемичар *Кристијан Бломстранд* (1826-1897). Да би се објаснио недостатак реактивности амонијака у комплексима, Бломстранд је предложио 1871. године да ланци молекула амонијака повезују атом метала са другим деловима молекула. Ова теорија позната је као *ланчана теорија* структуре металних комплекса. Бломстранд је направио аналогију амонијака са метиленском групом. Његова формула за хексаамминкобалт(III)-хлорид је била $\text{Co}_2(\text{NH}_3\text{-NH}_3\text{-Cl})_6$ (Слика 114) јер су у то време, коришћене су двоструке формуле на основу валенце и аналогне формуле кобалт(III)-хлорида Co_2Cl_6 . Оно што је значајно код ланчане теорије је да је Бломстранд увео валенце у тумачењу комплексних једињења.

Бломстрадова теорија била је велики успех. Највећи заговорник ланчане теорије био је дански хемичар *Софус Јоргенсен* (1837-1914). Јоргенсен је скоро 30 година истраживао координациона једињења прелазних метала кобалта, хрома, родијума и платине. Јоргенсен је показао да димерне формуле кобалт-амонијум соли треба заменити мономерним (Слика 114).



Слика 114. Бломстрандове и Јоргенсенове формуле комплекса кобалта

Јоргенсен је увео неколико побољшања у Бломстрандову теорију како би се прилагодио многим новим једињењима која је синтетисао. По Јоргенсену сви атоми хлора везани директно за кобалт не реагују са сребро-нитратом и не долази до таложења. Дуго је прикупљао гомилу доказа које је касније искористио *Алфред Вернер* (1866-1919) у формулисању своје револуционарне координационе теорије.

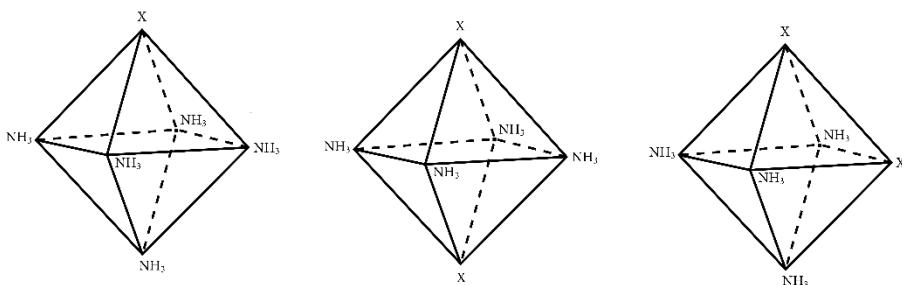
10.5.2. Координационија теорија

Теорију која је заменила ланчану теорију и постала основна теорија за тумачење комплексних, односно координационих једињења креирао је Алфред Вернер. Полемика коју је Вернер водио са Јоргенсеном развила је и унапредила хемију комплексних једињења. Вернер није поштовао ауторитет. Док је крајем деветнаестог века Кекуле био сматран једним од највећих хемичара, Вернер се стално трудио да оспори Кекулеове ставове. Неки од Вернерових првих радова били су у области органске стереохемије и он је тврдио да стереохемија није везана само за угљеникова неорганска једињења. Комбинујући валенцу и тродимензионалност молекула Вернер је развио координациону теорију 1891. године.

Комплексна једињења која је Јоргенсен синтетисао ишла су у прилог Вернеру и његовом тумачењу. Такође, једно од једињења које није ишло у прилог ланчаној теорији синтетисао је Оливер Гибс. То једињење је триамминтринитрито-кобалт(III). По ланчаној теорији Јоргенсен је тврдио да јони везани за амонијак реагују, па није могао да објасни проводљивост раствора овог комплекса која је била 0. Вернер је увео савремени начин писања комплексних једињења који и ми данас користимо и лако је објаснило изостанак проводљивости раствора овог комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$.

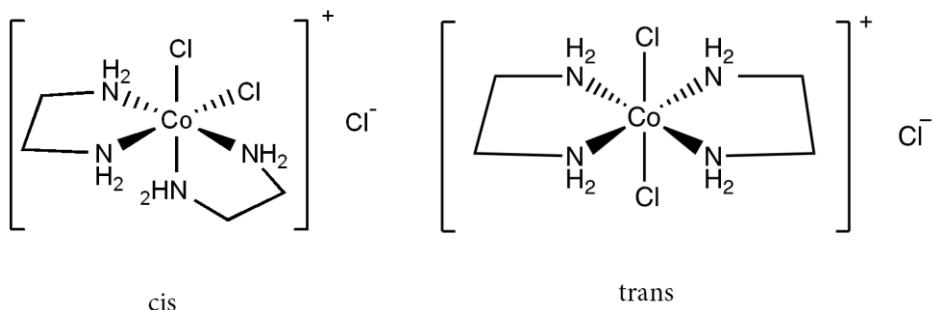
Вернер је разликовао две сфере у комплексним једињењима: *унутрашињу* у којој се остварује координација око металног јона и *спољашњу* којом се неутрализује разлика у набоја између метала и координованих анјона. Вернер је предложио да метали показују две врсте валенце. Једну је назвао *примарном валенцом*, која одређује број јона у раствору. Друга је *секундарна валенца*, одређена координационим бројем који је својствен самом металу. Секундарна валенца метала може бити задовољена или анјонима или неутралним молекулама као што су амонијак или вода. Ове групе координиране са металним јоном се називају *лиганди*. Термин лиганд предложио је Алфред Шток 1916. године од грчке речи *везати*. Назив за лиганд који се са металним јоном веже у прстен, *хелатни лиганд* је предложио енглески хемичар Жилберт Морган (1870-1940) од грчке речи за кљешта. Најчешћи координациони бројеви су 6 и 4, а Вернер је сугерирао да је конфигурација комплекса октаедарска код координационог броја 6, а квадратна планарна или тетраедарска код координационог броја 4. У случају координационог броја шест, метал заузима средиште целог система а лиганди су распоређени у рогљевима октаедра. Вернер је 1893. године показао да комплекс

$[M(NH_3)_5X]$ може имати само једну конфигурацију, а комплекс $[M(NH_3)_4X_2]$ може имати две конфигурације: *cis*- и *trans*-конфигурацију (Слика 115).



Слика 115. Распоред лиганада којим је Вернер објаснио *cis*- *trans* изомерију

Јоргенсен је синтетисао два изомера дихлородиетилендиаминкобалт(III)-хлорида. Он је веровао да су то структурни изомери, али Вернер је тврдио да су то два геометријска изомера октаедарског комплексног јона (Слика 116). У ствари, Вернер је навео постојање два једињења са овом формулом као доказ октаедарске конфигурације у комплексима са координационим бројем 6.



Слика 116. Геометријска изомерија комплекса кобалта

Вернерова истраживања су пружила огроман број доказа да хексакоординатни комплекси морају бити октаедарски. Пребројавањем броја стереоизомера уочених када је централни јон спојен са различитим бројем монодентатних и бидентатних лиганада у хексакоординатним комплексима, Вернер је показао да је октаедарска конфигурација једина конзистентна.

Вернер је такође описао и назвао разне друге типове изомера уочених у координационим једињењима. То су јонизациони изомери, као што су на пример једињења приказана следећим формулама $[Co(NH_3)_5Cl]SO_4$ и $[Co(NH_3)_5SO_4]Cl$.

хидратна изомерија, на пример $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ и $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \times H_2O$ и координациона изомерија, која се јавља када су и катјон и анјон комплексни, на пример $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ и $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$. Вернер је такође објаснио један случај онога што је данас познато као изомерија везе $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ и $[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$ где нитритни лиганд има два могућа места везивања за атом метала преко атома азота и преко атома кисеоника.

Вернер је добитник Нобелове награде за хемију 1913. године. Нобелову награду је добио за свој рад у области координационе хемије, пре свега за своје откриће да метални јони у координационим једињењима могу да формирају различите врсте веза са другим атомима, што је довело до разлике у структурама и својствима координационих једињења. Његов рад је значајно допринео у развоју координационе хемије и одиграо је велику улогу у објашњавању бројних хемијских појава у вези са комплексним једињењима. Вернер се концентрисао на комплексе кобалта, хрома и платине, са координационим бројевима четири и шест. Касније студије су укључиле већину метала периодног система, а истражени су комплекси са координационим бројевима од 2 до 12. Додатни подстицај недавном брзом развоју координационе хемије било је схватање важне улоге коју комплекси играју у катализи и биолошким процесима. Не заборавимо да су и хемоглобин и хлорофил комплексна једињења. Успешна нова грана теме, бионеорганска хемија, развила се за проучавање ових комплекса и њиховог доприноса људској популацији. На пример, једињења злата се користе у терапији артритиса, а једињења платине се користе у лечењу неких карцинома. Једно органометално једињење које је произведено у огромним размерама је тетраетилово за додавање као адитива моторним горивима да би се побољшала њихова својства и избегле детонације у моторима са унутрашњим сагревањем. Опасности које представљају једињења олова по људско здравље касније су резултовала потпуном укидању оловних горива.

11. ИСТОРИЈА ФИЗИЧКЕ ХЕМИЈЕ

Физичка хемија је научна дисциплина која се бави проучавањем физичких и хемијских својстава супстанци, процесима и реакцијама кроз које пролазе и законитостима које их повезују. Физичка хемија примењује математичке и физичке концепте да би се објаснили различити хемијски процеси. Она је једна од најстаријих грана хемије која се развила пре него што је постојала савремена подела на органску, неорганску, аналитичку и физичку хемију. Физичка хемија је важна у развоју хемије као науке зато што омогућава разумевање основних физичких процеса у различитим системима. На пример, прозрачност стакла, кристализација метала и процеси корозије су процеси који се могу проучавати захваљујући физичкој хемији. Спектропске методе анализе су установљене захваљујући физичкој хемији. На пример, закон термодинамике описује енергетске процесе у системима, а закон идеалног гаса описује својства гасова на основу њихових физичких својстава. Знамо да молекул настаје формирањем везе између атома, а знање о структури молекула могло је само напредовати како је напредовало и знање о хемијској вези, јер хемијску везу формирају електрони који се понашају по законима физике. Међутим, физичка хемија је почела много пре него што се сазнalo о постојању електрона, почела је решавањем проблема енергетике хемијских реакција, законом о дејству маса, проучавањем својстава раствора.

Нема једнозначног одговора на питање када је настала физичка хемија, јер се почетак физичке хемије може дефинисати на различите начине, у зависности од перспективе. Међутим, многи сматрају да је оснивање часописа „*Zeitschrift für physikalische Chemie*“ (Часопис за физичку хемију) 1887. године у Немачкој, значајно допринело развоју физичке хемије као научне дисциплине. Оснивачи су били немачки хемичари *Јакоб ван't Хоф*, *Вилхем Оствалд* (1853-1932) и *Сванте Аренијус*. Сва три научника су добитиници Нобелових награда из физичке хемије. Оствалд је у поменутом часопису радио 35 година и као рецензент.

Развој физичке хемије почeo је са увођењем научних концепата који су омогућили да се физички процеси у супстанцима разумеју на молекуларном и атомском нивоу. Прве концепте који су допринели стварању физичке хемије можемо пронаћи у радовима физичара, хемичара и математичара у XVII и XVIII веку. Међу тим концептима, један од најважнијих је концепт температуре. У XVIII веку, Џозеф Блек

је показао да је температура показатељ количине топлоте у систему. Открио је специфичну и латентну топлоту што је довело до развоја термодинамике и термохемије које су кључне области физичке хемије. Други важан концепт је *притисак*. Роберт Бојл је у XVII веку открио Бојлов закон, који је показао да је притисак гаса обрнуто пропорционалан запремини гаса. Овај закон је допринео развоју хемије и термодинамике гасова. Развој физичке хемије је био потпомогнут и истраживањима о гасовима, течностима, реакцијама и супстанцима генерално. Такође, светлост је важан концепт физичке хемије. Већ смо поменули откриће спектроскопије а касније је у физичкој хемији дошло до открића још спектроскопских метода и посебне гране физичке хемије *фотохемије*. У XX веку, развој физичке хемије је био допуњен открићима у области квантне механике. Квантна механика је описала молекуларну структуру супстанце, а такође и концепте као што су електронска структура, спектроскопија и хемијске реакције. Ова открића су допринела развоју физичке хемије као науке и разумевању процеса који се одвијају у на нивоу атома. Открића која је донела квантна механика биће посебно поглавље овог уџбеника.

Не узимајући у обзир питање да ли је старија физика или хемија, оне су се развијале логиком открића која су долазила. Осим на питања о пореклу и својствима појединачних супстанци хемија је давала одговоре на нека општа питања и законитости. Французи су одговоре на ова два питања објединили у *општу хемију*. Општа хемија је објединила хемијске законе и стехиометрију па је прво била синоним за физичку хемију. Напретком физичке хемије као посебне гране, општој хемији остала је дидактичка улога уводничара у проучавање хемије. Као што је хемија почела са ватром као извором топлоте и узроком хемијске промене, тако је и физичка хемија почела са истраживањем топлоте.

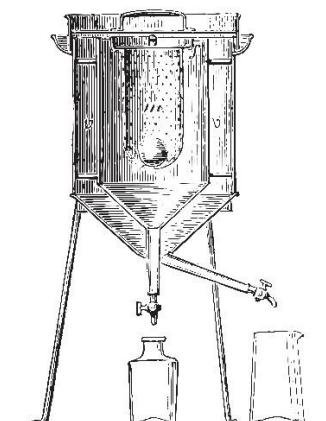
11.1. Термохемија

Није изненађујуће да су људи спекулисали о природи топлоте од давнина. Ватра је била један од четири Аристотелова елемента, а топлота је била уврштена у Лавоаизјеву таблицу елемената. Хук је сматрао да тело постаје топло због кретања честица од којих се састоји. Прва својства супстанци које су хемичари бележили била су везана за промену супстанци у зависности од температуре: густина, тачка топљења,

специфична и латентна топлота. Феномен топлоте одувек је занимао човека јер је његов опстанак у многом зависио од топлоте.

Током осамнаестог века Џозеф Блек, који је поставио темеље *калориметрије*, преферирао је алтернативно објашњење да је топлота течност. Тела могу да апсорбују или истисну течност, она тече са једног места на друго, односно топлота се понаша као флуид. Блек, када је увео концепт *латентне топлоте* 1760. године, први је уочио да преласком из једног у друго агрегатно стање долази до ослобађања или везивања топлоте. Топљење леда замислио је као процес у ком се раскида веза између леда и скривене топлоте а исто тако и кључање воде као комбиновање воде са још додатне топлоте која узрокује да вода про克ључа. Увео је појмове *топлоте топљења* и *топлоте испаравања*. Блек је сматрао да је топлота супстанца без тежине а да количина топлоте коју тело прими или отпусти не зависи само од масе и температуре, већ и од природе супстанце па је увео и појам *специфична топлота супстанце*. Лавоазје је прихватио Блекове резултате и навео топлоту у својој табели елемената под именом калорик. Он је замислио кисеоник као једињење калорика са оним што је назвао елемент кисеоник.

Лавоазје је хтео да наука о топлоти постане егзактна наука са тачним мерењем топлоте неког процеса. Под Блековим утицајем, који је мерио коју количину леда може да истопи одређена количина топлоте из неког извора, Антоан Лаваозје је заједно са *Пјером Лапласом* (1749-1827) конструисао калориметар са ледом (Слика 117). Заједно су измерили специфичну топлоту многих супстанци; топлоту сагревања супстанци као што су угљ, сумпор, фосфор; затим топлоту хемијске реакције калијум-нитрата, сумпора и угљеника па чак и топлоту дисања морског прасета.

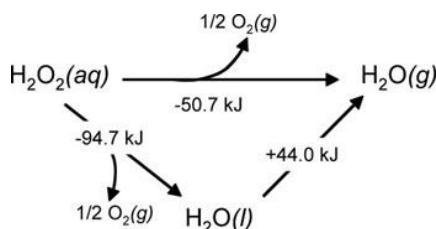


Слика 117. Лаваоазје-Лапласов калориметар са ледом

Имајући у виду вероватне грешке које су биле укључене у мерења, дошло се до закључка да је дисање врста сагоревања, додуше веома споро, али потпуно слично сагоревању дрвеног угља. Веровало се да се топлота појавила као резултат ослобађања калорика из кисеоника док се комбинује са угљеником из хране или током сагоревања угља. Такође се дошло и до закључка да се за разлагање неке супстанце троши онолико топлоте колико је утрошено за њено настајање. Након Блекових доприноса то је био други корак ка оснивању посебне гране физичке хемије, *термохемије*.

Мерење топлоте која се хемијском реакцијом ослобађа или везује предмет је истраживања *термохемије*. Топлота је први мерљив параметар хемијских реакција које су хемичари користили. Они су приметили да се током хемијске реакције топлота ослобађа или везује. Подела хемијских реакција на *егзотермне* и *ендотермне* заслуга је Марселина Бертелоа који је ове појмове увео 1879. године. Касније су откривене топлота сагоревања, топлота неутрализације, топлота настајања једињења из елемената итд. Уместо речи топлота од 1909. године користи се термин *енталпija* који је увео холандски физичар Хејке Онес (1853-1926).

Највећи термохемијски рад је обављен 1840. године, када је руски хемичар швајцарског порекла Герман Хес (1802-1850) започео серију експерименталних истраживања. Као резултат свог рада успео је да формулише закон назван по њему – Хесов закон често познат као закон константног сабирања топлоте. Хесов закон је један од најважнијих закона у хемији, који описује закон одржана енергије у хемијским реакцијама. Закон каже да укупна промена топлоте у реакцији зависи само од почетног и финалног стања система и да је независна од путање, односно да не зависи од промена које су се дешавале током реакције (Слика 118). Суштина Хесовог закона је да је промена у укупној енергији током било које реакције унапред одређена и да она зависи само од рејктаната и производа, а не од начина на који се хемијска реакција одвија. Ово означава да је укупна енергија у систему константа, што је један од основних постулата *термодинамике*.



Слика 118. Илустрација Хесовог закона

Хесов закон наставља да има широку примену у процени топлоте реакције у случајевима када је директно мерење тешко или немогуће. Хесов закон је такође имао велики утицај на разматрање хемијских реакција у индустрији. На пример, хемичари су користили Хесов закон да би пронашли најефикаснији начин производње хемијских производа као и да би развили енергетски ефикасне процесе производње. Хесов закон је такође имао важну улогу у развоју теорије хемијске везе. На пример, закон је помогао хемичарима да разумеју количину енергије која се отпушта у хемијским реакцијама у којима се образују јонске или ковалентне везе.

Марселин Бертело и дански хемичар Јулиус Томсен (1826-1909) су независно један од другог конструисали калориметар у ком су мерили топлоту хемијске реакције. Бертело је дошао до закључка да се све *спонтане реакције* јављају уз ослобађање топлоте и да је реакција која се стварно дешава у датој ситуацији она која је праћена највећим ослобађањем топлоте. Такође Бертело је сматрао да се свака хемијска реакција врши спонтано само у једном смеру и то у смеру ослобађања топлоте. Ови закључци су погрешни и тек када је нова дисциплина термодинамика постала више развијена, критеријуми за спонтане хемијске реакције су правилно схваћени. Откривене су спонтане реакције током којих се топлота апсорбује, а такође откривене су и повратне хемијске реакције.

11.2. Хемијска термодинамика

Зависност промене супстанци од температуре, као што смо поменули, одувек је занимalo хемичаре. Концепт енергије појавио се у физици током прве половине деветнаестог века. Способност неког тела да изврши рад назван је *енергијом*. Тада су дефинисане кинетичка и потенцијална енергија. Када је утемељен појам енергије, постављен је закон о одржању енергије и одређен је механички еквивалент топлоте. Са сазнањем да је топлота један од многих интерконвертиbilних облика енергије, међу којима је и хемијска енергија, рођена је термодинамика. Термодинамика се бави правилима која регулишу претварање једног облика енергије у други и омогућава да се предвиди изводљивост хемијског процеса.

Први директни експериментални доказ о природи топлоте пружио је 1798. године *Бенџамин Томпсон, гроф Рамфорд* (1753-1814). Осмислио је експеримент у којима је блок гвожђа био у кутији окружен водом. Блок гвожђа био је прикачен на

струг, који су окретала два коња. Коњи су окретали струг у круг и створено је довољно топлоте да прокључча вода а у структури самог гвозденог блока није било видљиве промене. Рамфорд је открио да количина произведене топлоте зависи од брзине којом трче коњи односно од њиховог рада и да нема ограничења у количини топлоте која се може произвести на овај начин.

Теорија о калорику као елементу је напуштена након 1840. године. У то време почиње да се користи концепт енергије. Највећи допринос усвајању овог концепта дали су немачки лекар *Јулијус фон Мајер* (1814-1878) и енглески физичар *Џејмс Прескот Цул* (1818-1889). Мајер је одредио нумеричку еквивалентност између обављеног механичког рада и произведене топлоте, односно израчунао је механички еквивалент топлоте. Мајеров рад је у то време прошао незапажено. Цул, који је био Далтонов ученик, проучавао је ефекат топлоте који се производи електричном струјом, а затим је извор струје заменио динамом и закључио да је извор топлоте механички рад утрошен на окретање динама. Експериментима попут ових показао је еквивалентност топлоте и других облика енергије. Установио је *принцип очувања енергије*, залагао се за механичку теорију топлоте и направио тачна одређивања механичког еквивалента топлоте. Цулов експеримент је показао да енергија само прелази из једног облика у други. Општи закон о очувању енергије дефинисао је немачки физичар *Лудвиг вон Хелмхолц* (1821-1894).

Према Хелмхолцу у изолованом систему укупна енергија остаје непромењена без обзира на њене појединичне промене у механичку, топлотну, електричну или хемијску. У тврдњи „Енергија се не може уништити већ само прелази из једног облика у други“ истиче се њена постојаност. Ово је једна од првих дефиниција *првог закона термодинамике*. Најједноставнији облик топлоте је кинетичка енергија молекула гаса коју одређује температура. Механички рад у који се енергија претвара одређен је притиском и запремином. Топлота (Q) коју неки гас може да прими троши се на повећање његове унутрашње енергије (U) и на рад који гас врши (A) па једначина првог закона термодинамике гласи:

$$Q = U + A$$

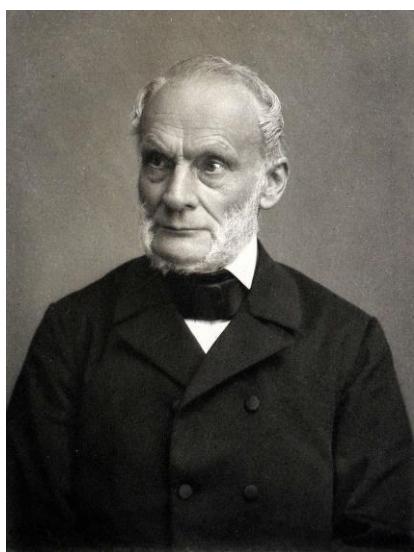
Први закон термодинамике, познат и као закон очувања енергије, темељи се на идеји да се *укупна количина енергије у систему не може створити нити уништити, већ само преобликовати из једног облика у други*. Први закон термодинамике у ствари говори да је топлота као енергија еквивалентна механичком раду. Међутим, питање који

део топлоте се може претворити у механички рад довоје јер до формулисања другог закона термодинамике.

Други закон термодинамике последица је проучавања парних машина, које су се развиле у осамнаестом веку и користиле у индустрији и транспорту. Како су се парне машине развијале, инжењери су откривали да постоји одређена граница до које се могу ефикасно користити. Француз *Сади Карно* (1796-1832) је био заинтересован за парне машине и његово проучавање довело је до развоја и формулисања другог закона термодинамике. Карну (Слика 119) је било јасно да је ефикасност парне машине веома ниска и покушао је да закључи на теоријским основама како би се то могло побољшати. Један од Карнових циљева био је да открије да ли је пара најбоља за покретање машине, а показао је да на ефикасност мотора не утиче материјал који се користи већ она зависи само од температурне разлике између извора топлоте и потрошача. Карно је сматрао да постоји горња граница ефикасности конверзије топлоте у рад у топлотној машини. Он је сматрао да се топлота понаша као флуид и да разлика у температури покреће клип парне машине. Ово је основа протока топлоте, где топлота прелази са тела више температуре на тело ниže температуре. Карно је сматрао да не постоји идеализована парна машина која ради без трења са топлотом која је целокупно потрошена на механички рад. Ово је једна од првих дефиниција другог закона термодинамике која гласи *да не постоји могућност конструисања перпетум мобиле друге врсте* (машине која би претварала сву енергију у механички рад без губитка).



Слика 119. Сади Карно



Слика 120. Рудолф Клаузијус

Карноов рад је објављен 1824. године и у то време није изазвао интересовање. На крају су његови закључци били од велике важности и за инжењере и за научнике. Првим законом термодинамике говори се о неуништивости енергије, док се другим ограничава могућност претварања целокупне енергије у механички рад. За његове резултате се заинтересовао Рудолф Клаузијус (1822-1888).

Клаузијус (Слика 120) је 1854. године увео однос топлоте и температуре као посебно својство и дао јој је назив *ентропија*, према грчкој речи за претварање. Означена је словом *S* јер су остале термодинамичке константе већ биле означене околним словима абецеде *P, Q, R, T, U, V* и *W*. Топлота је сразмерна температури и ентропији па је

$$Q = T \times S$$

Клаузијусова формулатија каже да се довођењем топлоте ентропија скоро увек повећава или остаје константна. Он је показао да ентропија одређује спонтаност хемијског процеса и да се у свакој спонтаној реакцији она повећава. Другим речима, укупна промена ентропије у затвореном систему је увек позитивна, може само да се повећа или остане константна, односно $\Delta S \geq 0$. Клаузијус је објединио први и други закон термодинамике речима да је енергија универзума константна, а да ентропија универзума тежи максимуму.

Кроз свој рад на ентропији Лудвиг Болцман (1844-1906) је допринио развоју трећег закона термодинамике, који се може дефинисати као мера уређености или неуређености система. Он је показао да се ентропија система приближава нули када се температура приближава апсолутној нули, што представља трећи закон термодинамике. Овај закон каже да је немогуће постићи апсолутну нулу, а највећа могућа топлота која се може изоловати из материјала на апсолутној нули је једнака нули. Волтер Нернст (1864-1911) је допринио развоју трећег закона термодинамике кроз свој рад на термохемији, посебно на електрохемијским процесима. Он је предложио тзв. „Нернштров постулат“ који говори о томе да је немогуће постићи апсолутну нулу у коначном броју корака и процеса. Овај постулат је у складу с трећим законом термодинамике и пружио је даље разумевање границе температуре и ентропије система. Нерншт је дао и математичку формулацију трећег закона термодинамике 1906. године:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

Болцман и Нернст су допринели развоју трећег закона термодинамике, а њихови радови су пружили кључне увиде у термичка својства материјала на врло ниским температурама.

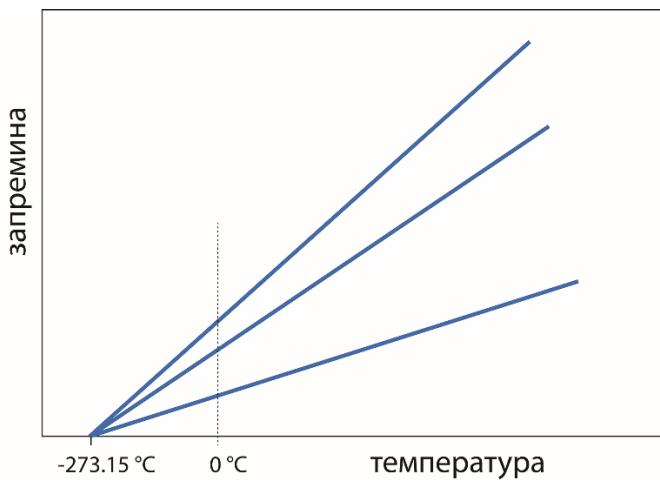
11.3. Кинетичка теорија гасова

Кинетичка теорија гасова је теорија која описује понашање гасова, као и њихову структуру и својства на основу кретања честица које чине гас. Ова теорија је еволуирала током времена, кроз низ открића и доприноса многих научника. Један од првих доприноса у развоју кинетичке теорије гасова дао је Роберт Бојл током седамаестог века. Бојл је познат по томе што је проучавао однос између запремине и притиска гаса и формулисао чувени Бојлов закон. У свом експерименту Бојл је утврдио законитост проучавајући сталну количину гаса у цеви а мењао је запремину затвореног простора и посматрао промену притиска. Бојл је закључио да постоји обрнуто пропорционалан однос између запремине и притиска гаса што је касније допринело развоју кинетичке теорије гасова.

Данијел Бернули (1700-1782), швајцарски математичар и физичар, први је предложио кинетичку теорију гасова у свом делу „Хидродинамика“ објављеном 1738. године. Бернулијева теорија представљала је пионирски рад у објашњавању својстава гасова, а описао је гас као скуп честица (атома или молекула) које се непрекидно крећу, сударају и међусобно делују једна на другу. Топлота гаса зависи од кретања молекула, па је температура последица размене кинетичке енергије молекула. Претпоставио је да се гасови састоје од огромног броја честица занемарљиве величине у бразу кретању које не врше никакве силе једна на другу осим када су у судару. Притисак је узрокован честицама које ударају зидове посуде. Бернулијева теорија објаснила је да притисак и температура гаса зависе од брзине сударања честица гаса што је било кључно за разумевање различитих физичких и хемијских процеса у гасовима.

Велики допринос је направљен 1802. године, када је Геј-Лисак истраживао експанзију гасова са повећањем температуре (*други Геј-Лисаков закон*). Измерио је запремину коју заузима одређена маса гаса на тачки топљења леда и тачки кључања воде, односно на 0 и 100 °C. Открио је да се у овом температурном опсегу сви гасови шире за исти део своје запремине на тачки топљења леда. Ово је указивало на температуру на којој би сви гасови заузимали нулту запремину. Ова температура је

апсолутна нула и накнадно је израчуната да износи $-273,15^{\circ}\text{C}$. Запремина сваког гаса се повећањем температуре за један степен повећава за $1/273,15$ запремине гаса коју има на 0°C (Слика 121). Геј-Лисак се доста ослонио на резултате које је 1780. године добио француски хемичар **Жак Шарл** (1746-1823) који је проучавао однос између запремине гаса и температуре. Он је приметио да се запремина гаса повећава са порастом температуре, при сталном притиску. Ово откриће **Шарловог закона**, заједно са **Бојловим законом**, указује на чињеницу да су притисак, запремина и температура гаса међусобно повезани. **Вилијам Томсон** (1824-1907), касније лорд **Келвин**, предложио је 1848. године да се гасни термометри (у којима се експанзија гаса мери како се температура повећава) користе као крајњи стандарди према којима би други термометри требало да се калибришу. Овај предлог је усвојен 1887. године и представља још једну потврду Шарловог закона одређивањем запремине одређене количине гаса на различитим температурама јер је линеарна веза запремине и температуре основа калибрације термометра.



Слика 121. Илустрација Геј-Лисаковог закона

Томас Грахам (1805-1869) је 1829. године извео експерименте о дифузији гасова. Он је открио закон, који је и назван по њему, да су релативне брзине дифузије гасова обрнуто пропорционалне квадратним коренима њихове густине. **Џон Вотерсон** (1811-1883) шкотски физичар и хемичар такође је допринео развоју кинетичке теорије гасова. Он је у свом раду из 1843. године „О температури гасова“ сугерисао да се гасови сastoје од честица које се крећу у хаотичном кретању и сударају се, те да се температура

гаса може објаснити кинетичком енергијом тих честица. Он је такође развио и математичку формулу за кинетичку енергију честица гаса.

У деветнаестом веку, Рудолф Клаузијус образложио је *кинетичку теорију гасова*, која се заснивала на идеји да су честице гаса у непрестаном кретању и да се њихово кретање може објаснити законима термодинамике. Клаузијус је предложио да је температура гаса у директној вези са кинетичком енергијом честица гаса при чему се кинетичка енергија повећава са порастом температуре. Ова идеја је допринела даљем развоју кинетичке теорије гасова. Он је применио кинетичку теорију гасова 1857. године на реалне гасове и успео да докаже све познате гасне законе из претпоставки кинетичке теорије, а у свом опису хаотичног кретања молекула гаса увео је концепт слободног пута - удаљеност коју поједина елементарна честица гаса пређе између два узастопна судара с околним честицама. Клаузијус је схватио да у полијатомским молекулима сва доведена топлотна енергија не би резултовала повећањем брзине кретања молекула, односно један део енергије би био апсорбован у повећање унутрашње енергије молекула – на повећање ротације и вибрације атома у молекулима. Клаузијус је показао да за једноатомне идеалне гасове однос специфичних топлота при константном притиску и константној запремини је 1,67 док за молекулске гасове вредност треба да буде мања, јер ће се молекули снажније ротирати при загревању. Експериментално утврђена вредност за елементарне гасове увек је била мања од 1,67 што је и Клаузијус тврдио – доказавши постојање двоатомних молекула гаса. Ови резултати потврдили су Авогадров концепт двоатомних молекула, иако су хемичари тог доба у великој мери игнорисали овај Клаузијусов доказ.

Даљи доприноси кинетичкој теорији гасова дошли су од Џејмса Максвела, шкотског физичара који је развио математички модел кинетичке теорије гасова и обухватио вероватноћу различитих брзина честица гаса и дистрибуцију кинетичке енергије. Према Клаузијусу брзина честица гаса је неколико стотина метара у секунди. Међутим са овом тврђњом се нису сви сложили јер би се према њој гасови много брже мешали. Калузијус је одбио наведени приговор јер се молекули не сударају као тачке, већ сударима мењају правац кретања, а простор који молекули гаса заузимају је много већи од запремине самих молекула. Максвел је схватио да постоји широка дистрибуција молекулских брзина и 1859. године применио је статистичке технике за решавање овог проблема. Показао је како су различите могуће брзине распоређене између молекула и показао је како се може израчунати просечна брзина. Максвел је извео једначину која повезује вискозитет гаса са густином, средњом вредношћу слободног пута и просечном

брзином молекула. На основу мерења он је проценио средњу слободну путању молекула кисеоника на 0 °C на неколико стотина молекулских пречника. Његов рад је касније проширен од стране других научника, укључујући Лудвига Болцмана, који је допринео разумевању ентропије и термодинамичке равнотеже.

Са овако израчунатим средњим слободним путем, било је могуће добити вредност за број молекула у јединичној запремини под условом да је пречник молекула познат. Метод процене молекулских пречника предложио је 1865. године *Јохан Лошмит* (1821-1895) а вредност коју је израчунана за број молекула по кубном центиметру назива се *Лошмитов број*. Лошмит је користио познате вредности за гасне константе и познате законе који описују својства гаса, како би израчунао број молекула и њихов пречник. Тако је добио да је број молекула $1,8 \times 10^{18}$ у 1 cm³ гаса а пречник молекула 10^{-8} m. Максвел је израчунао прецизније ову вредност Лошмитовог броја и показао да је она мања за фактор од 30. Лошмитов број се углавном повезује са Авогадровим бројем, данас познатим као константом која представља број честица у једном молу супстанце и има вредност од $6,022 \times 10^{23}$. Иако Лошмитов број прво није био тачан, Лошмитов рад је био значајан допринос у развоју кинетичке теорије гасова и разумевању структуре супстанце, а самим тим и у каснијем израчунавању Авогадровог броја. Иначе ова вредност Авогадровог броја је израчуната 1909. године од стране француског физичара *Жана Перина* (1870-1942). Он је извршио експерименте на суспендованим поленовим зрнцима у течностима и гасовима и био у стању да процени вредност Авогадровог броја на неколико начина укључујући мерење померања зрна у одређеном времену и дистрибуцију зрна под дејством гравитације.

Иако је показано да се гасни закони могу извести из постулата кинетичке теорије, *Хенри Рењо* (1810-1878) и *Емил Амагат* (1840-1915) независно један од другог су показали да сви гасови донекле одступају од идеалних својстава, посебно при високим притисцима. *Једначина стања идеалног гаса*, позната и као идеални гасни закон је математичка формула која описује својства идеалног гаса. Према овој једначини, притисак, запремина и температура идеалног гаса су међусобно повезани преко константе која се назива *универзална гасна константа*. Француски физичар *Емил Клапејрон* (1799-1864) је 1834. године развио математичку једначину која описује идеалан гас:

$$pV=nRT$$

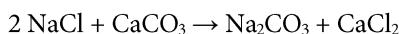
Он је објаснио да ако се температура и притисак гаса мењају то утиче на запремину гаса. Ова једначина изведена је комбинацијом неколико гасних закона: Бојловог, Геј-Лисаковог и Шарловог закона. Међутим, Клапејронова једначина се односила само на идеалне гасове и није била примењива на реалне гасове. Ово је сугерисало да су неке од претпоставки кинетичке теорије биле неважеће, а 1873. године *Јохан ван дер Валс* (1837-1923) је извео једначину гаса намењену да представи својства реалних - стварних гасова ближе од једначине идеалног гаса. Ова једначина укључује корекције за величину молекула (b) и међумолекулске привлачне сile (a), које су важне за реалне гасове, а које се не узимају у обзир у једначини стања идеалног гаса:

$$(p + a/V^2)(V-b)=nRT$$

Зато се данас говори о идеалним и реалним гасовима и постоје различите једначине стања које се користе за описивање реалних гасова. Идеални гасни закон и даље има значајну улогу у хемији и физици, јер пружа једноставан и савремен начин да се опишу њихова својства у различитим условима. Реални гасови се понашају другачије од идеалних гасова у екстремним условима, али се идеални гас и даље користи као користан концепт у многим применама, посебно у хемијској термодинамици и термодинамици гасова. *Томас Ендрјуз* (1813-1885) проучавао је својства гасова под притиском 1869. године и развио концепт *критичне температуре*, као температуре изнад које се гас не може превести у течно агрегатно стање. Као резултат Ендрјузовог рада уочено је да су критичне температуре знатно испод температуре околине. Критичне температуре и разумевање својстава гасова допринело је да се реши проблем превођења гасова у течно стање.

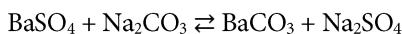
11.4. Хемијска кинетика и равнотежа

Када је Наполеон 1798. године кренуо у експедицију у Египат, повео је са собом неколико научника, међу којима је био и Клод Луј Бертоле. Док је био у Египту, Бертоле је направио важно запажање да се хемијска реакција може одигравати у обрнутом смеру под одговарајућим условима. Он је приметио наслаге соде на обалама египатских сланих језера и закључио да је сода настала као резултат реакције између соли и кречњака:



Ова реакција се у лабораторијским условима не дешава, већ иде у супротном смеру ка таложењу кречњака (калцијум-карбоната). Бертоле је сугерисао да је изузетно висока концентрација натријум-хлорида одговорна за одигравање реакције чија је једначина написана изнад. Било је ово почетно разматрање Закона о дејству маса који су дефинисали Камо Гулдберг (1836-1902) и Петер Ваге (1833-1900). Бертолеово запажање било је увод у хемијску кинетику и равнотежу, веома значајно поглавље физичке хемије.

Већина раних студија хемијске кинетике имале су за циљ квантификацију сила хемијског афинитета. Први хемичар који је мерио брзину хемијске реакције био је холандски хемичар Карл Венцел (1740-1793). Он је посматрао хемијску реакцију метала бакра и цинка са киселинама. Он је дошао до закључка о зависности брзине ове реакције од концентрације киселине. Приметио је да је двоструко разблаженијо киселини је потребно дупло више времена да изреагује са истом масом метала. Своја запажања објавио је у књизи „*О сродству супстанци*“ 1777. године. Дуго се сматрало да се многе хемијске реакције не одвијају до краја и извршена су многа истраживања, углавном на хетерогеним системима, а нека су открила да брзина реакције зависи од количине једног од присутних реактаната. Тако је Хајнрих Роуз (1795-1864), у низу истраживања од 1840. године до 1850. године проучавао многе реакције а једна је била између чврстог баријум-сулфата и кључалог раствора натријум-карбоната, што је резултирало делимичним стварањем чврстог баријум-карбоната и раствора натријум-сулфата:



Открио је да када се користе еквивалентне количине два реактанта конверзија у производе је мања од 10 %, али ако се користи петнаестоструки вишак натријум-карбоната, скоро сав баријум-сулфат се „троши“ у реакцији.

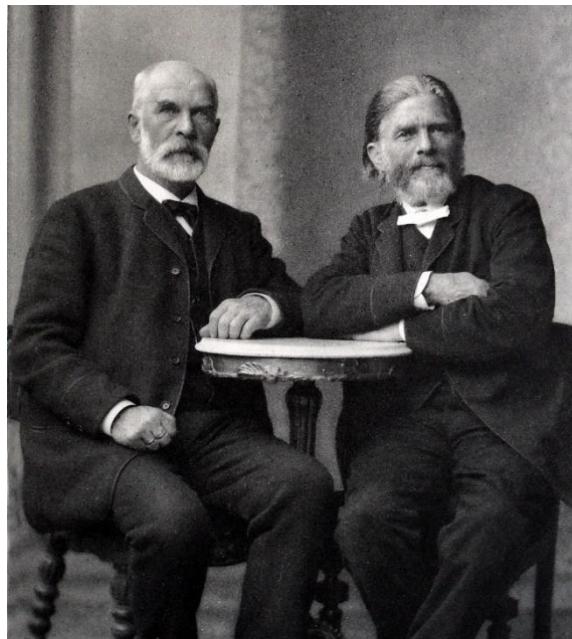
Поред утицаја повећања концентрације супстанци на брзину хемијске реакције, хемичари су знали да неке супстанце могу убрзати одређену хемијску реакцију. Ове супстанце познате су под називом *катализатори*. Прву катализовану реакцију изводио је Џозеф Пристли у осамнаестом веку. Пристли је открио да додавање метала као што је платина или олово, може повећати брзину реакције оксидације угљен-моноксида. Густав Кирхоф и Хамфри Дејви су приметили да је дејство киселина на органске супстанце катализовано металима, нарочито платином. У двадесетом веку, развој катализе постао је једно од најважнијих подручја хемије. Током овог времена, број открића у вези са катализаторима експоненцијално је растао, а катализа је постала

кључна у многим индустријским процесима, укључујући производњу петролејских производа, хемикалија, фарби и лекова.

Лудвиг Вилхелми (1812-1864) је резултате прве темељне кинетичке студије - хидролизе, односно инверзија шећера, објавио 1850. године. Он је истраживао хидролизу сахарозе у киселој средини. Како је реакција хидролизе текла, мењала се оптичка активност раствора па се брзина ове хемијске реакције могла пратити полариметром. Након брзе хемијске реакције на почетку следила је све спорија реакција. Вилхелими је закључио да је брзина хемијске реакције директно сразмерна количини, односно концентрацији још нехидролизованог шећера. Он је израз за брзину реакције написао као $v = MZS$, где је M коефицијент брзине, Z концентрација шећера а S концентрација киселине која је такође константна током времена. Међутим, Вилхелмијев рад је остао незапажен скоро три деценије док Оствалд није приметио његов значај и публиковао га 1891. године. У међувремену је неколико хемичара истраживало хемијску кинетику. *Дон Гледстоун* (1827-1902) је истраживао реакцију грађења гвожђе(III)-тиоцијаната из амонијум-цијаната и гвожђе(III)-хлорида и приметио реверзibilност процеса, односно повратну реакцију која креће да се одиграва након одређеног времена од формирања реакционих производа. Марселин Бертело и *Лион Сан-Жиле* (1832-1863) проучавали су реакцију сирћетне киселине и етанола где као производи настају етил-ацетат и вода. Открили су да је брзина реакције пропорционална количинама реагујућих супстанци а обрнуто пропорционална запремини система. Открили су да је исто равнотежно стање постигнуто без обзира да ли су у почетку помешане еквивалентне количине киселине и алкохола или естра и воде. Такође су истраживали колико је киселине естерификовано у реакцији са различитим количинама алкохола. Нажалост, њихова истраживања су обустављена прераном смрћу Сан-Жилеа.

Норвешки научници Гулдберг и Ваге надовезали су се на поменута истраживања али су 15 година чекали да се резултат њиховог рада међународно призна. Като Гулдберг је био професор математике док је Петер Ваге био хемичар и минеролог. Гулдберг и Ваге су започели своја истраживања 1861. године, а у раду објављеном 1864. године на норвешком језику изнели су разлоге због којих су мислили да би било могуће пронаћи математичке вредности за величине хемијских сила. Они су сматрали да би се за сваки елемент и за свако хемијско једињење могле пронаћи одређене нумеричке вредности којима би се изразили њихови релативни афинитети, као што атомске масе

изражавају њихову релативну масу. У духу тадашњег времена сматрало се да је хемијски афинитет сила која форсира спајање атома.

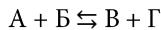


Слика 122. Като Гулдберг и Петер Ваге

Гулдберг и Ваге (Слика 122) су проучавали системе који достижу стање динамичке равнотеже јер су у том случају могли да изједначе силе које подстичу директну и повратну хемијску реакцију. Проучавали су хемијске реакције као што су формирање естара и хидролиза естара (Бертело и Сан-Жиле) као и хетерогене равнотеже у системима који садрже сулфате и карбонате баријума и калијума (Роуз). На основу својих резултата дошли су до закључка да у стању динамичке хемијске равнотеже преовладава онај састојак са већим масеним уделом и на основу тога су поставили свој закон о дејству маса. Пошто је њихов рад остао незапажен објавили су га три године касније на француском језику. Међутим, задесила их је иста судбина и њихов рад је прошао незапажено. Коначно, 1879. године када су објавили рад на немачком језику њихов закон о дејству маса је доспео на европску сцену. Овакво искуство имао је и ван't Хоф са својом брошуром о тетраедарском угљениковом атому.

Ако две супстанце А и Б међусобно реагују и дају производе реакције В и Г, масу супстанце А и Б у јединици запремине они су назвали „активном масом“ и означили са p односно са q . Хемијска сила између реактаната А и Б је онда производ њихових

активних маса k_{pq} , а константу k су назвали „кофицијентом афинитета“. Од супстанци В и Г настају супстанце у повратној хемијској реакцији са активним масама p' односно са q' и хемијска сила сразмерна је $k'p'q'$. У стању динамичке равнотеже хемијске реакције



хемијске силе директне и повратне реакције су једнаке односно важи

$$k_{pq} = k'p'q'$$

Однос кофицијената афинитета повратне и директне реакције k/k' представља константу равнотеже K . Гулдберг и Ваге су тако дошли до закључка сличног модерном закону равнотеже, где у обзир треба узети стехиометријске кофицијенте и где су у математички израз уврштене количинске концентрације. Тако је традиционалном схватању хемијске реакције додато модерно кинетичко схватање о сударима честица реактаната. Уместо хемијске силе разматрана је брзина хемијске реакције, концентрација и број успешних судара и закључено да до равнотеже долази када се изједначе брзине директне и повратне хемијске реакције.

У исто време када су Гулдберг и Ваге објавили свој резултат још један тим хемичар-математичар је радио на хемијској кинетици. Енглески хемичар *Џорџ Харкорп* (1834-1919) и *Вилијам Есон* (1838-1916) су започели рад на брзинама хемијских реакција које су биле неповратне, па су стога могли да се концентришу само на хемијску кинетику без разматрања концепта равнотеже. У почетку су проучавали реакцију између калијум-перманганата, оксалне и сумпорне киселине, али се показало да је та хемијска реакција прилично компликована. Затим су прешли на реакцију између водоник-пероксида и јодоводоника. Овој реакцији посветили су око 30 година, изводећи хиљаде пажљивих експеримената да би одредили зависност брзине реакције од концентрација реактаната. Они су описали и како брзина реакције варира са променом температуре. Открили су да се брзина реакције приближно удвостручује за свако повећање температуре од $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ и закључили су да на температури од $-272,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ не долази до хемијске реакције.

Да сваки судар честица реактаната не води хемијској реакцији тврдио је немачки физичар *Леополд Пфаундер* (1839-1920). Он је тврдио да само они молекули који поседују више од критичне енергије могу да претрпе хемијску промену и ступе у хемијску реакцију. Максвелов рад на дистрибуцији молекулских брзина је сутерисао да

се удео молекула који поседују енергију знатно већу од просечне значајно повећавава са порастом температуре.

Прву примену принципа и једначина термодинамике на хемијске равнотеже применио је 1869. године *Аугуст Хорстман* (1842-1929). Он је проучавао сублимацију, односно термичку дисоцијацију амонијум-хлорида и открио да се на свакој температури успоставља одређени притисак паре, па је стога за тумачење хемијске реакције применљива ентропија. До успостављања хемијске равнотеже долази када ентропија досегне максимум и више се не мења. Тада долази до стања у коме је применљива Клаузијус-Клапејронова једначина за зависност напона паре и температуре. Касније је откривено да је једначина такође применљива на процесе дисоцијације калцијум-карбоната (који даје угљен-диоксид) и хидрата соли (који дају водену пару). Клапејронова једначина се може написати као:

$$\frac{d(\ln p)}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

где је Q топлота дисоцијације. Ван'т Хоф је 1889. године проширио Хорстманову једначину за дисоцијацију на хемијске реакције уопште. Знао је да је константа K, зависна од температуре, на исти начин као што је напон паре зависан у Хорстмановој једначини. Стога, напон паре се може заменити константом равнотеже K:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

где је Q унутрашња промена енергије. Појам „померање равнотеже“ користили су Гулдберг и Ваге и ван'т Хоф. У стању равнотеже брзине директне и повратне хемијске реакције су изједначене, а повишење или снижење температуре утиче на једну или другу реакцију. Због тога је знак једнакости у једначинама хемијских реакција ван'т Хоф заменио са повратним стрелицама ⇌. Ван'т Хоф је написао књигу „Погледи на органску хемију“ коју је објавио 1881. године, а која је уједно била и његов опроштај од бављења органском хемијом. Он је био разочаран тиме што се органска хемија толико фокусирала на структуре једињења а не на ток хемијске реакције. Под утицајем Хорстмана и Пфаундлера 1884. године објавио је књигу „Студије о хемијској термодинамици“ чиме је савременој хемији дао допринос на пољу кинетичке теорије и термодинамике.

Пфаундлеровим открићем да у гасној смеши не реагују све честице већ само оне које имају више критичне енергије, то јест налазе се у „побуђеном“, односно „вишем

енергетском“ стању био је одушевљен Сванте Аренијус. Те честице је Аренијус назвао „активираним“ приликом проучавања реакције инверзије сахарозе. Међутим, чак и на високим температурама број активних молекула је веома мали у поређењу са укупним бројем присутних молекула. Аренијус је претпоставио да постоји равнотежа између неактивираних и активираних молекула и да се може применити ван't Хофова зависност константе равнотеже од температуре, и према томе је формулисао следећу једначину

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

где је E_a енергија активације. Аренијусова једначина се најчешће пише у следећем облику, где константа А представља константу зависности од температуре:

$$K = Ae^{-E_a/RT}$$

Поред ван't Хофове једначине ово је друга најважнија једначина хемијске кинетике. Енергија активације је главно мерило способности супстанци да учествују у хемијској реакцији. Ван't Хоф је препознао да промена температуре увек утиче на положај равнотеже. У свом принципу „померања“, односно динамичке равнотеже, ван't Хоф је тврдио да би повећање температуре погодовало ендотермној реакцији. Отприлике у исто време Француз *Анри Луј Ле Шателје* (1850-1936) изнео је принцип, који је касније назван по њему, да када се систему у динамичкој равнотежи наметне промена, систем ће реаговати на такав начин да се неутралише наметнута промена. Тако се показало да је ван't Хофов принцип динамичке равнотеже посебан случај *Ле Шателјеовог принципа*.

Свеобухватан термодинамички третман хемијске равнотеже спровео је амерички научник *Вилард Гибс* (1839-1903). Својим приступом хемијским променама и променама агрегатног стања увео је нову функцију *Гибсове слободне енергије G* којом би се дефинисала равнотежа на сталној температури и притиску:

$$G = U + PV - TS = H - TS$$

Ова релација описује спонтаност хемијског процеса. Спонтаном хемијском реакцијом смањује се Гибсова енергија G која у стању равнотеже достиже минимум и не мења се, односно $dG=0$. Ентропија и унутрашња енергија зависе од молског удела учесника хемијске реакције, који се мења у хемијској реакцији. Гибс је то назвао

хемијским потенцијалом и одредио је да су у хемијској равнотежи хемијски потенцијали једнаки нули.

Гибс је такође разматрао хетерогене системе и поставио чувено *Правило фаза* 1876. године. Ово правило омогућава да се изврши процена броја варијабли (степена слободе) који се морају специфицирати да би се дефинисао дати хетерогени систем у равнотежи. Једначина која приказује ово правило за број F променљивих степена слободе који могу да буду независно контролисани у равнотежној смеси са C компоненти које постоје у P фаза гласи:

$$F = C - P + 2$$

Гибсов рад на термодинамици дао је инспирацију за многе научнике који су се прилагођавали и примењивали неке од Гибсових идеја.

Један важан резултат о промени слободне енергије процеса објављен је 1882. године од стране Хелмхолца. Ту промену је Хелмхолц дефинисао као укупан спољни рад који се може извршити као резултат промене енергије која прати реакцију. Аналогно Гибсовој промени слободне енергије, Хелмхолц дефинише слободну енергију која се израчунава као

$$A = U - TS$$

Хелмхолцова слободна енергија се односи на сталну запремину док се Гибсова односи на сталан притисак.

11.5. Раствори

Хемија раствора је једна од најзначајних грана физичке хемије, а која је затупљена у свим областима хемије. Раствори су свуда око нас и ретко која хемијска реакција и у природи и у лабораторији се одиграва ван раствора. За растворе се најпре веровало се да су то једињења неодређеног састава са слабим привлачним силама између молекула растварача и растворене супстанце. Марселин Бертело је описивао растварање као појаву између мешања и сједињавања. Растворе је описао Херман Берхаве у својој књизи и том приликом први употребио појмове *раствор*, *растварац* и *растворена супстанца*. Мендељејев је приметио да се приликом растварања примећује промена на кривој густине додатком растворене супстанце у односу на стандардни

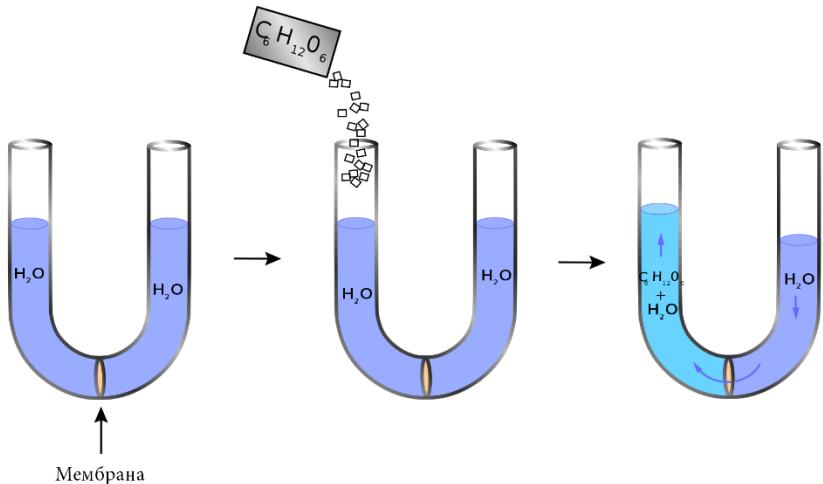
растварач. Многе промене својства растварача додатком растворене супстанце описао је француски физикохемичар *Франсоа Раул* (1830-1901). Вилхем Оствалд је приметио термин *колигативна својства*. У ову групу спадају снижење напона паре, повишење тачке кључања и снижење тачке мржњења као и осмотски притисак.

11.5.1. Колигативна својства раствора

Још од давнина примећено је да се морска вода смрзава на нижој температури од обичне воде. Та појава назvana је *снижење тачке мржњења раствора*. Да количина додате растворене супстанце утиче на снижење тачке мржњења први је приметио енглески професор *Ричард Вотсон* (1737-1816). Он је спроводио експерименте са растварањем кухињске соли у води и пратио смрзевање раствора. Раул је 1882. године (110 година након Вотсона) увео законитост која важи за ову појаву. Он је проучавао снижење тачке мржњења за растворе неелектролита. Користио је органске раствараче а посматрао је како растварање ароматичних једињења утиче на температуру мржњења раствора. Раул је увео појам снижења тачке мржњења ΔT које узрокује M грама (M - молекулска маса) растворене супстанце у 100 грама растварача. Поставио је образац $\Delta T = A M$, где A представља коефицијент снижење тачке мржњења које узрокује један грам супстанце у 100 грама растварача. Данас се узима молалитет раствора b и криоскопска константа K_f . Раул је израчунао да један молекул супстанце на 100 молекула растварача снижава температуру мржњења за $0,62\text{ }^{\circ}\text{C}$. Сличне резултате Раул је потврдио и код *повишења тачке кључања раствора*. Код повишења тачке кључања користи се ебулиоскопска константа K_b . Раул је развио две методе криоскопија и ебулиоскопија које се користе за одређивање молекулске масе растворене супстанце. Важност Раулових резултата препознао је Оствалд и Раулове законе уврстио у свој уџбеник опште хемије који је изашао 1884. године. Раул је 1887. године приметио да *снижење напона паре* такође зависи од молекулске масе растворене супстанце али је метода за експериментално одређивање доста захтевнија од криоскопије и ебулиоскопије.

Осмотски притисак је још једно од колигативних својстава раствора. Појаву осмозе запазио је *Жан Нолет* (1700-1770). Процес осмозе (Слика 123), односно пренос честица растварача из разблаженог у концентрованији раствор преко одговарајуће полупропусне мембрANE, познат је од 1748. године. Тада је Нолет приметио да уколико

се боца са вином урони у посуду са водом, долази до уласка воде у боцу кроз њене зидове. Феномен осмозе је почeo детаљније да се проучава када је произведена довољно јака мембрана да издржи створени притисак.



Слика 123. Илустрација процеса осмозе

Мориц Траубе (1826-1894) је 1867. године открио да се јака мембрана може припремити таложењем бакар(II)-хексацијаноферата(II) у зидовима порозне посуде. Успео је да покаже да се за дати раствор осмоза дешава све док се не постигне одређени притисак који се назива *осмотски притисак раствора*. Године 1877. немачки ботаничар *Вилијам Пфефер* (1845-1920) експериментисао је са раствором шећера од трске и других супстанци користећи Траубеове мембрane. Открио је да је осмотски притисак пропорционалан концентрацији растворене супстанце и апсолутној температури.

На основу ових резултата, ван't Хоф је 1884. године предложио теорију да је осмотски притисак аналоган притиску гаса. Као што се притисак гаса удвостручује ако се његова запремина преполови (што је еквивалентно удвостручавању концентрације молекула гаса), тако се и осмотски притисак раствора удвостручује ако се концентрација молекула растворене супстанце удвостручи. Примењујући термодинамику на овај „гасни“ модел раствора, ван't Хоф је извео закључак да је осмотски притисак, као и притисак гаса пропорционалан апсолутној температури, што је претходно експериментално установио Пфефер. Аналогија са гасовима је била потпуна када се показало да растворене супстанце врше осмотски притисак једнак

притиску који би вршили да су гасови који заузимају исту запремину. Једначина идеалног гаса $pV = nRT$ се стога могла применити на растворе, где би π био осмотски притисак:

$$\pi V = nRT, \text{ односно } \pi = cRT$$

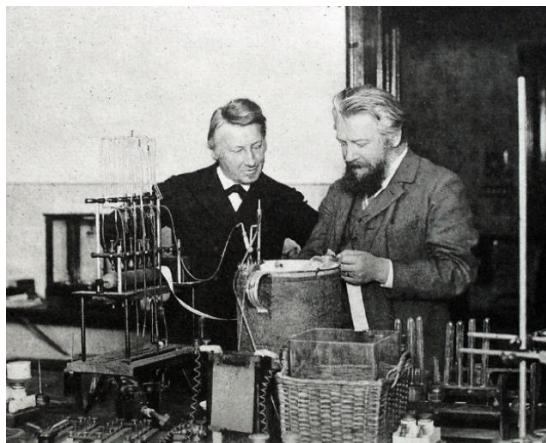
где је c количинска концентрација раствора. Стога је показано да осмотски притисак зависи искључиво од концентрације растворене супстанце и да је независан од њене природе. Утврђено је да је ипак ван't Хофова теорија непримениљива на растворе киселина, база и соли, јер су ови раствори давали осмотски притисак већи од предвиђеног на основу њихових количинских концентрација. У овим случајевима, једначина $\pi = cRT$ је морала бити модификована у $\pi = i cRT$, где је i ван't Хофов индекс и фактор који је варирао за различите супстанце и повећавао се са разблаживањем.

11.5.2. Електролити и електролитичка дисоцијација

Осим за осмотски притисак и за сва остала колигативна својства раствора електролита требало је уврстити ван't Хофов индекс. На ово је указао Сванте Аренијус због повећања броја честица у растворима електролита услед дисоцијације на јоне. Он је 1884. године први предложио теорију која је на крају објаснила овакво „понашање“ киселина, база и соли. У својој докторској дисертацији Аренијус је проучавао проводљивост раствора електролита. Открио је да се проводљивост смањује када су раствори разблажени, али не онолико колико се очекивало услед смањења концентрације раствора. Аренијус је предложио објашњење да се со, као што је натријум-хлорид, када се раствори у води, разлаже на слободне наелектрисане честице, односно дисосује на јоне. Аренијус је применио Фарадејев термин јон и за наелектрисане честице у раствору. Високе вредности осмотског притиска, снижењење тачке мржњења и друга колигативна својства су последица присутних честица у раствору насталих услед дисоцијације молекула на јоне. Аренијус је израчунao степен дисоцијације на основу мерења проводљивости и на основу односа стварног броја присутних честица и очекиваног броја честица услед непотпуне дисоцијације. Он је пронашао изузетно добро слагање између овог односа и колигативних својстава раствора. Чинило се да су неки електролити, као што је натријум-хлорид, високо дисосовани у разблаженом раствору, док су други, као што је сирћетна киселина су дисосовани у много мањој мери.



Слика 124. Сванте Аренијус



Слика 125. Јакобс ван'т Хоф и Вилхем Оствалд

У својој докторској дисертацији Аренијус (Слика 124) је изнео концепт електролитичке дисоцијације 1884. године. Међутим, докторску дисертацију је једва одбровио јер су два члана комисије била против. Некако је ипак успео да одбрани докторску дисертацију. Најважнија тврђња његовог доктората била је да раствор натријум-хлорида проводи струју док чврсти натријум-хлорид и вода не проводе. Он је сматрао да се растварањем соли у води формирају јони и да они свакако постоје у раствору без обзира на дејство електричне струје. Многи хемичари тог времена сматрали су Аренијусове ставове готово јеретичким. Идеја да је у раствору натријум-хлорид у великој мери дисосован на натријумов и хлоридни јон сматрана је апсурдном. Аренијусови неистомишљеници нису успели да схвате да наелектрисани јони имају различита својства од атома натријума и молекула хлора. Међутим нову теорију су са одушевљењем прихватили ван'т Хоф и Оствалд (Слика 125), а прво издање Часописа за физичку хемију 1887. године садржало је Аренијусов чланак у коме је он дао први потпуни приказ својих идеја. Аренијус је био веома утицајан човек. Био је изабран за члана комисије за доделу Нобелове награде што је некада искористио да својим блиским сарадницима олакша пут до Нобелове награде, а да противници његових идеја као што је Мендељејев исту не добију.

Највеће неслагање унутар Аренијусове теорије електролитичке дисоцијације односило се на растворе јаких електролита где је примећено да је проводљивост раствора низка код јако концентрованих растворова у односу на разблажене растворе. Објашњење за то су 1923. године дали Питер Дебај (1884-1966) и Ерих Хикел (1896-1980) који су схватили да ће у концентрованом раствору соли сваки јон бити окружен атмосфером супротно наелектрисаних јона, који ће вршити отпор што успорава његово

кретање у електричном пољу. Овај ефекат је израженији што је раствор концентрованији. Из теоријског објашњења Дебаја и Хикела проистекао је закључак да проводљивост раствора јаког електролита треба да буде пропорционална квадратном корену концентрације.

За разлику од јаких електролита слаби електролити нису потпуно дисосовани. Оствалд је применио закон о дејству масе на равнотежу између недисосованог електролита и његових јона и извео закон разблажења познат као *Оствалдов закон разблажења*:

$$K = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V} \text{ односно, } K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

где је К константа равнотеже, а је степен дисоцијације и V је разблажење. Овај закон Оствалд је објавио 1887. године. У опсежном истраживању проводљивости органских киселина, Оствалд је показао валидност закона разблажења али се убрзо показало да је непримениљив на соли и друге јаке електролите. Овим законом аналитичка хемија је добила теоријске основе за сва правила таложења и растварања. Оствалд је познат и по тумачењу супстанци које се користе као индикатори као слабих база и киселина које се бојом разликују од недисосованог облика у зависности од киселости и базности средине. Он је био једна од најхаризматичнијих личности у историји хемије, а поред хемије бавио се књижевношћу, фотографијом, музиком и језицима. Био је врстан експериментатор, као и теоретичар. Рођен је у Летонији. Завршио је студије хемије у Естонији, а тврдио је да би се вероватно бавио органском хемијом да је студирао на немачким универзитетима. Он је познат по томе што је сковао термин *мол* 1897. године као превод немачке речи за молекул. Такође је познат по и конструкцији вискозиметра који је по њему назван.

11.5.3. Теорије киселина и база

Након што је Аренијус представио своју идеју о електролитичној дисоцијацији, било је могуће разјаснити природу киселина и база. У то време већ је одавно било познато да је есенцијална компонента киселина водоник. Аренијус је предложио да све киселине дисосују у води и дају позитивно наелектрисане водоникове јоне. Слично тумачење је предложено и за растварање базакоје у воденом раствору дисосују на негативне хидроксидне јоне. Овај поглед на киселине и базе добио је на значају из

запажања да се топлотна енергија ослобађа када се еквивалент јаке киселине неутралише еквивалентом било које јаке базе.

Чињеница да дестилована вода има изузетно ниску електричну проводљивост довела је Оствалда до закључка да је благо дисоцирана на водоник и хидроксидне јоне. Утврђено је да јонски производ воде, $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$, има вредност од 1×10^{-14} на 25°C . Вредност концентрације водоничних јона може да се користи за процену киселости и алкалности раствора али је као погоднија мера уведена је pH вредност која се израчујава као негативни логаритам концентрације водоничних јона. Појам pH вредност је увео 1909. године дански хемичар Петер Соренсен (1868-1939). Ознака pH представља скраћеницу од латинског *pondus Hydrogenii* што значи количина водоника. Вредност pH у воденим растворима варира у опсегу 0-14, од веома кисelog до веома алкалног раствора.

Дефиниције киселина и база су проширене предлозима које су независно изнели Јохан Бренстед (1879-1947) и Томас Лаури (1874-1936). Они су киселине сматрали донорима, а базе акцепторима водоничних јона. Киселина може да функционише као таква само ако је присутна база која прихвата јон водоника из киселине: киселина + база = коњугована база + коњугована киселина. Свака киселина стога ствара нову базу, која се зове њена коњугована база, а исто тако свака база има своју коњуговану киселину. Дефиниција коју су дали Бренстед и Лаури је омогућила да се процеси преноса јона водоника који се дешавају у неводеним медијима класификују као кисело-базне реакције што није било могуће по Аренијусовој теорији. Нови концепт киселинско-базне теорије довео је до закључка да растворачи као што је вода могу да делују као базе прихватајући јон водоника да би се формирао хидронијум јон или као киселине донирајући јон водоника да би формирао хидроксидни јон.

Концепт киселина и база је додатно проширио Жилберт Луис (1875-1946) са донорско-акцепторском теоријом киселина и база из 1938. године. Луис је дефинисао киселину као супстанцу која може да прихвати електронски пар да формира ковалентну везу, док је база супстанца способна да донира електронски пар. Ово одређивање обухвата све супстанце које су раније класификоване као киселине и базе, као и додавање многих нових. На пример, хемијска реакција базних и киселих оксида се може сматрати кисело-базном реакцијом по Луисовој дефиницији, пошто кисели оксид прихвата електронски пар да би формирао анјон.

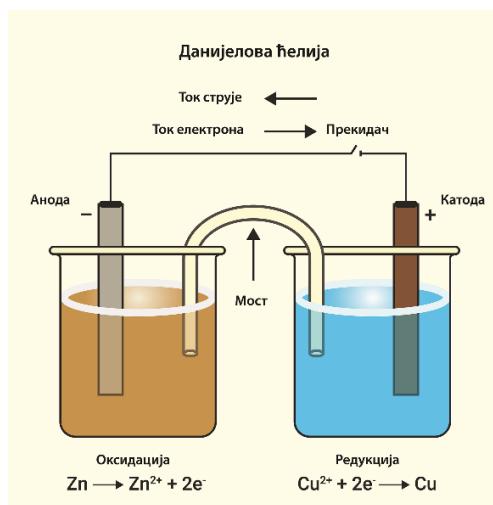
11.6. Електрохемија

Електрохемија је грана хемије која се бави проучавањем електричних појава које се дешавају при хемијским реакцијама. Вилхелм Лампациус (1772-1842) објавио је први уџбеник *Електрохемија* 1817. године. Нека хемијска открића која припадају електрохемији су већ поменута у претходним поглављима: Фарадејеви закони електролизе, Берцелијусова дуалистичка теорија о електропозитивним и електронегативним деловима молекула, Волтин стуб и други. Питања која су се наметнула хемичарима у то време односила су се на механизме по којима долази до провођења струје у раствору електролита и претварања хемијске енергије у електричну.

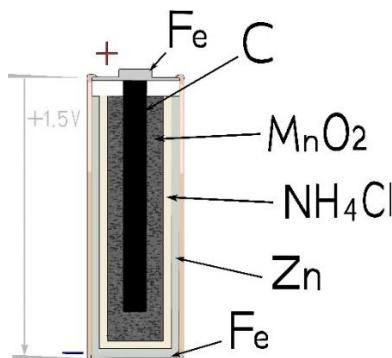
Што се тиче проводљивости раствора електролита, прво се мислило да растварањем соли у води не настају јони, него да они настају тек пропуштањем електричне струје. Наравно, ово је оповргнуто Аренијусом теоријом електролитичке дисоцијације. Мајкл Фарадеј је показао да се супстанце у раствору растављају на јоне, који у зависности од набоја путују ка катоди и аноди. Леополд Гмелин је приметио да електролизом воденог раствора бакар(II)-сулфата раствор брже губи боју око катоде што је указало да јони у раствору не путују истим брзинама. Вилхем Хиторф (1824-1914), немачки физичар је проучавао електролизу и открио важан феномен зван *преносни бројеви*. Преносни број јона представља однос количине наелектрисања коју кроз раствор пренесе јон неке врсте и укупне количине наелектрисања која је прошла кроз раствор. Хиторф је приметио да је овај однос увек пропорционалан односу њихових хемијских еквивалената, без обзира на напонски потенцијал електроде. Хиторф је проучавао неједнако путовање јона ка катоди и аноди током електролизе и у случају натријум-хлорида утврђено је да хлоридни јони путују два пута брже од натријумових јона.

Када је Александро Волта направио Волтин стуб, сматрао је да је додир два различита метала узрок појаве електромоторне сile. Његови критичари су тврдили да је узрок заправо хемијска реакција која се дешава између електрода и електролита. Ово је био први конструисани *галвански елемент*. Галвански елементи су електрохемијске ћелије који производе електричну струју путем хемијских реакција. Ове ћелије су кључне за многе примене, укључујући батерије, акумулаторе, електроде за електролизу и друге уређаје који користе електрохемијске реакције. Галвански елементи су названи по италијанском физичару Галванију. Након Волтиног стуба, галвански елементи су

унапређивани и побољшавани током XIX века. Такав је, на пример, Данијелов галваниски елемент (Слика 126), напреднији од Волтиног стуба, који је изумео енглески хемичар Чон Данијел (1790-1845). Овај галваниски елемент, био је значајан због своје способности производње сталне електричне струје од 1,1 V. Овај елемент се користио у телеграфији и у другим применама које су захтевале поуздан извор струје.



Слика 126. Данијелов елемент



Слика 127. Лекланшеов елемент

Француски хемичар Жорж Лекланше (1839-1882) употребио је електроду од угљеника уроњену у раствор амонијум-хлорида помешан са скробом и мангандиоксидом. Ова смеша је у суду од цинка и чини суву батерију – *Лекланшеов елеменат*, конструисана је 1868. године и данас је у употреби (Слика 127). Ова батерија је била напреднија у односу на претходне у којима се користила сумпорна киселина и где је долазило до издвајања гасова (издвајање водоника код Данијеловог елемента, или неких чак отровних гасова код других галваниских елемената). Лекланшеов елеменат даје струју од 1,4 V захваљујући следећој хемијској реакцији која се одиграва у елементу:

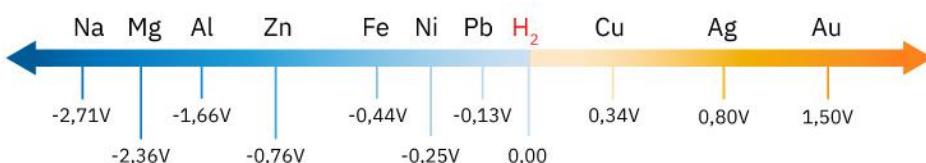


Друга највише употребљавана батерија, оловни акумулатор конструисана је 1860. године од стране француског физичара Гастона Плантеа (1834-1889). Данас постоје многи различити типови галваничких елемената, укључујући алкалне батерије, оловне акумулатore, литијум-јонске батерије, горивне ћелије и други. Ови уређаји се користе у различите сврхе, од производње преносних уређаја до производње возила и у индустриским постројењима.

Хемијска реакција која се дешава у батеријама је ништа друго до обрнута реакција електролизе. Цул је закључио да је електрична енергија коју галвански елемент даје хемијском реакцијом, пропорционална енталпији реакције. Гибс је изједначио електричну енергију са слободном енергијом, односно електрична енергија коју даје галвански елемент једнака је Гибсовој слободној енергији. Волтер Нернст дао је 1889. године теоријско тумачење електродног потенцијала који постоји између метала и раствора његових јона. Нернст је упоредио растворавање са испарањем. Електрода се растворава док се не изједначи позитивно наелектрисање на електроди са негативним наелектрисањем раствора. Он је сматрао да метална електрода врши притисак раствора, што је мера склоности атома метала да напусте електроду и уђу у раствор као јони. У равнотежи, ово је уравнотежено „осмотским притиском“ јона у раствору. Нернст је извео једначину која повезује величину потенцијала електроде са концентрацијом и апсолутном температуром:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[ox]}{[red]} = E_0 + \frac{0.059}{z} \log \frac{[ox]}{[red]}.$$

У овом изразу z представља број размењених електрона у реакцији оксидоредукције, F Фарадејеву константу а E_0 стандардни електродни потенцијал. Израчунати редокс потенцијали су одговарали Волтином напонском низу (Слика 128).



Слика 128. Стандардни електродни потенцијали неких метала

12. СТРУКТУРА АТОМА И МОЛЕКУЛА

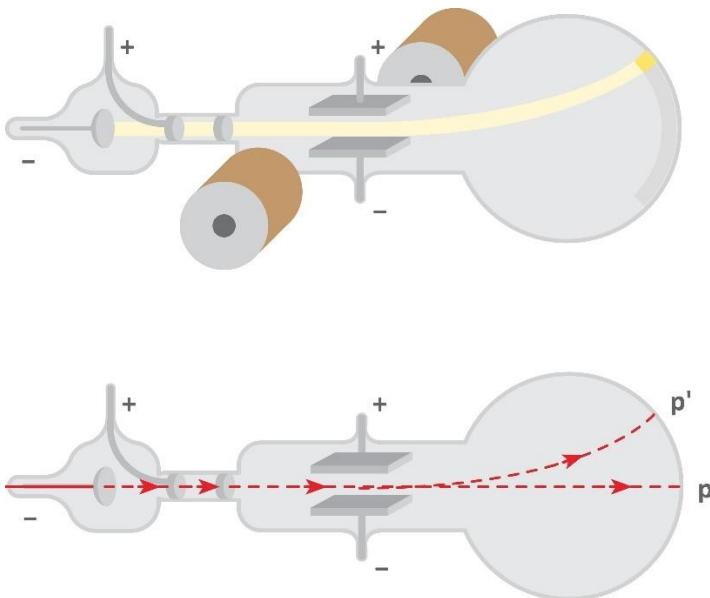
У претходном поглављу које се бавило историјом физичке хемије, поменута су и открића којима је доперинела квантна механика. Квантна механика је грана физике којом се описују атомске и субатомске појаве. Током XIX века и даље је владало мишљење да је атом честица без облика, структуре и да је недељива. Многим хемичарима и физичарима концепт дељивости атома је изгледао непотребан, а нека од великих открића остварена су без позивања на атомизам. У низу открића која су се десила крајем XIX и почетком XX века, постојање атома је утврђено на задовољство свих. Показало се да атоми различитих елемената садрже идентичне субатомске честице, које су откривене током овог периода. Такође, показало се да одређени атоми пролазе кроз трансмутацију и дају друге атоме. Даљи напредак било је објашњење сила које држе атоме на окупу. Квантна механика дала је темеље претходно откривеном систему елемената, стереохемији и хемијској вези, која настаје захваљујући електронима, првим откривеним субатомским честицама.

12.1. Откриће електрона

Откриће електрона је један од кључних догађаја у развоју модерне физике и хемије. Електрон је субатомска честица која носи негативно наелектрисање и која се налази у електронском омотачу. На темељима закона електролизе, ирски физичар *Џорџ Стуни* (1826-1911) је сматрао да је електрицитет састављен из честица које је називао електронима. Разматрање о електронима одвијало се с проучавањем катодних зрака. Физичари су покушавали да кроз вакуум пропусте електрицитет. Овај експеримент је први успешно извео 1879. године Вилијам Крукс. Он је израдио затопљену вакуумирану цев, која се назива *Круксовца* и пропуштао електричну струју кроз њу. Електрична струја се креће од катоде ка аноди праволинијски и ово кретање праћено је појавом светlostи која се еmitује на рефлексију површини. Немачки физичар *Еуген Голдштајн* (1850-1930) је ову појаву називао *катодним зрацима*. Назив *катодни* је због тога што се еmitују са катоде, односно негативно наелектрисаног елемента уређају који генерише зрачење. Крајем деветнаестог века постојале су две различите теорије о природи катодних зрака. Једна је упоредила катодне зраке са светлошћу и понудила

објашњење да су катодни зраци таласи који се крећу кроз етар. Друго гледиште била је Круксова теорија негативних честица.

Џозеф Томсон (1856-1940) објавио је резултате неких експеримената које је спровео да би тестирао Круксову теорију честица 1897. године. Приметио је да се катодни зраци савијају у присуству магнетног поља, што указује на то да се у њима налазе честице које носе наелектрисање. Томсон је затим извео серију експеримената у којима је проучавао кретање катодних зрака у електричном и магнетном пољу те је открио да ове честице носе негативно наелектрисање јер скрећу ка позитивном полу и да се могу измерити (Слика 129).

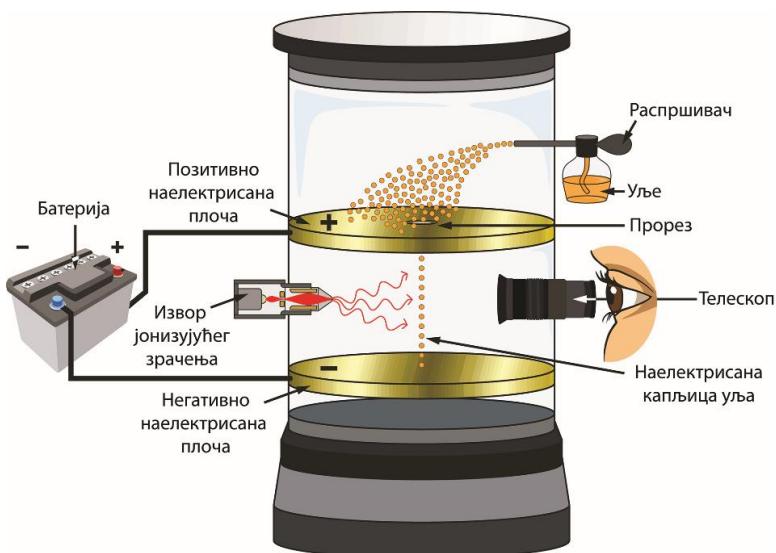


Слика 129. Томсонов експеримент

Након тога, Томсон је одређивао однос масе и наелектрисања електрона користећи различите методе. Томсон је осмислио неке експерименте за мерење вредности масе и наелектрисања које носи нова честица и открио да је наелектрисање истог реда величине као и за водоников јон. Открио је да је маса електрона 1836 пута мања од масе атома водоника. То је указивало да честица, која је добила име електрон, поседује веома малу масу. Овим резултатима Томсон је открио основне карактеристике електрона као субатомске честице. Откриће електрона имало је значајан утицај на развој модерне хемије и физике. Томсон је за свој рад и открића добио Нобелову

награду за физику 1906. године. Након тога остало је да се одреди наелектрисање ове најмање честице.

То је успео Роберт Миликен (1868-1953), амерички физичар, је успео прецизно да измери наелектрисање електрона, што је било кључно за разумевање природе ове субатомске честице. Миликен је радио на експерименту који се назива „уљна капљица“ (Слика 130), а који је омогућио прецизно мерење наелектрисања електрона.



Слика 130. Миликенов експеримент

У експерименту се користила фине капљице уља, рапршена помоћу распуштача и пуштена кроз хомогено електрично поље. Честица се негативно наелектрише и бива повучена навише према позитивном полу. Миликен је проматрао кретање капљице и мерењем брзине и убрзања капљице у присуству електричног поља успео је да израчуна силу која делује на капљицу и њен електрични набој. Овај поступак је понављао више пута са капљицама уља различитих величине. Мењајући напон и успео да изједначи гравитациону и електричну силу. Користећи ове експерименталне податке, Миликен је одредио вредност количине наелектрисања коју носи један електрон, што је износило око $1,6 \times 10^{-19}$ кулона.

Истовремено са открићем катодних зрака многи хемичари и физичари су се заинтересовали за феномене настајања светlosti и зрачења. Феномен који се дешава када светлост погађа металну површину и из метала долази до емитовања електрона представља појаву *фотоелектричног ефекта*. Овај ефекат је 1887. године открио

физичар *Хајнрих Херц* (1857-1894). Ово откриће је имало велики утицај на разумевање својства електрона. Доказало се да електрони нису просто заробљене честице, већ да могу бити емитовани. *Алберт Ајнштајн* (1879-1955) је објаснио фотоелектрични ефекат 1905. године када је предложио да светлост поседује квантну, односно честичну природу (фотони) и да енергија фотона директно утиче на избијање електрона. За објашњење фотоелектричног ефекта Алберт Ајнштајн је добио Нобелову награду за физику 1921. године.

Вилхем Рендген (1845-1923) је крајем XIX века открио *X - зраке*. Он се заинтересовао за способност катодних зрака да изазивају светлућање појединих хемикалија. Он је закључио да X-зраци емитују веома продорно зрачење. Сами X-зраци су изазвали флуоресценцију у одговарајућим материјалима и замагљивали фотографску плочу. Ово откриће X-зрака награђено је Нобеловом наградом за физику 1901. године а и било је окидач за откриће радиоактивности.

12.2. Радиоактивност

Хенри Бекерел (1852-1908) је вршио експерименте 1896. године да провери да ли постоји веза између X-зрачења и флуоресценције. Поставио је кристале соли који флуоресцирају на добро умотане фотографске плоче и оставио их изложене сунчевој светlostи. Со калијум-уранил-сулфат ($K_2(UO_2)(SO_4)_2 \times 2H_2O$) је остављала траг на фотографској плочи и кад није била осунчана. Ово је сугерисало Бекерелу да је со можда заиста емитовала X-зрачење. Бекерел се припремао да понови експеримент, али је због облачног времена ставио умотане плоче са кристалима у тамну фиоку. После три дана време се још није поправило, па је развио неке од плоча, очекујући да ће наћи само веома слабу слику. На његово изненађење, овом приликом су се појавиле много веће силуете на фотографским плочама. Бекерел је открио да ово новооткривено зрачење емитују и нефлуоресцентне соли уранијума и да метал уранијум емитује интензивније зрачење од било које његове соли.

Бекерел је открио да зрачење које емитују уранијум и његове соли има својство да учини ваздух проводником електричне енергије, ефекат који је Радерфорд касније објаснио као последицу јонизације ваздуха. Због тога је било могуће користити електрометар за мерење интензитета зрачења. Користећи ову технику супружници *Пјер Кир* (1859-1906) и *Марија Кир* (1867-1934) су кренули у истраживање новог

феномена. Израдили су прецизан електрометар и на основу јачине зрачења одређивали удео радиоактивне компоненте у узорцима.

Они су испитали скоро све познате елементе и открили да осим уранијума, торијум емитује још јаче јонизујуће зрачење. Сва једињења ових елемената су била „активна“ а промена температуре није утицала на њихову активност. Ново својство, Марија Кири је назвала радиоактивност и изгледало је као атомски феномен јер је утврђено да је интензитет зрачења које емитује једињење уранијума пропорционално проценту уранијума које једињење садржи.

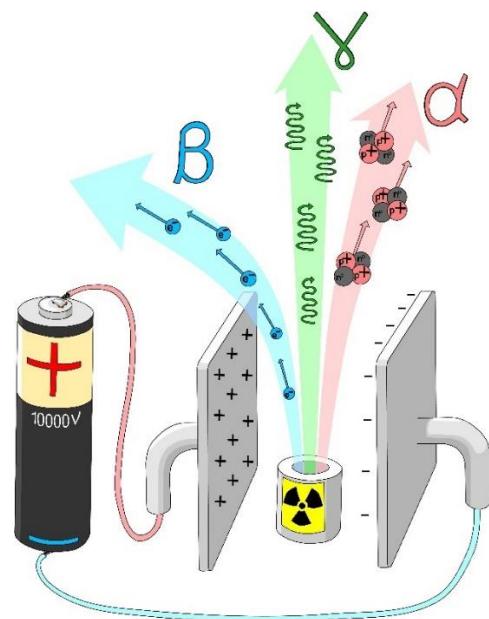
Марија Кири је мерила интензитет зрачења руде пехбленде. Главни метал у руди је уранијум али су присутне и мање количине других метала. Кири је открила да је радиоактивност ове руде знатно већа него што би се могло објаснити на основу њеног садржаја уранијума и закључила је да пехбленда садржи још неки непознат и високо радиоактиван елемент. Растворила је мало ове руде у киселини и серијом таложења одвојила је два радиоактивна позната елемента уранијум и торијум. Након сваког одвајања електрометром је мерила да ли је радиоактивност остајала у талогу или раствору. Открила је да је висока радиоактивност повезана са металом који је по својствима сличан близнуту. Хидроксид овог метала се лакше таложио од хидроксида близута. Непознати метал је назван *полонијум* у част њене родне земље.

Киријеви су такође открили да приликом обраде и таложења метала из пехбленде пета аналитичка група катјона која се таложи заједно са баријумом је изузетно радиоактивна. Ово их је навело да се у овом талогу налази непознати елемент. Пажљивом кристализацијом хлорида овог непознатог елемента откривено је да је непознати елемент 900 пута радиоактивнији од уранијума. Со овог елемента је светлела у мраку, а брачни пар Кири је ноћу посматрао лепу плавичасту светлост овог метала. Новооткривени елемент је назван радијум (латински назив за зрак). Еуген Демаркај (1852-1903) приметио је нове линије у спектру соли потврђујући тако постојање новог елемента. Била је потребна огромна количина пехбленде да би се добила мала количина радијума или једног од његових једињења. Марија Кири је добила једну тону остатака пехбленде из које је издвојен уранијум и после четири године напорног рада, Марија и Пјер су успели да изолују 0,1 грама чистог радијум-хлорида. Трећи непознати радиоактивни елемент из пехбленде открио је Андре Деберн и то је био актинијум.

За откриће радиоактивности Бекерел и брачни пар Кири добили су Нобелову награду за физику 1903. године. За откриће полонијума и радијума Марија Кири добила

је Нобелову награду за хемију 1911. године. Остало је при уверењу да је радиактивност својство атома и да се састоји у претварању једног метала у други.

Док су Киријеви истраживали нове радиоактивне елементе, други су проучавали емисије зрачења радиоактивних супстанци. Многи физичари и хемичари су утврдили да је радијација коју еmitују уранијум и торијум изузетно сложена. Када се спон радиоактивног зрачења пропусти кроз електромагнетно поље примећено је да један део скреће ка позитивном полу, други ка негативном полу а један део не скреће (Слика 131). Најистакнутији у истраживањима у овој области био је Ернест Радерфорд.

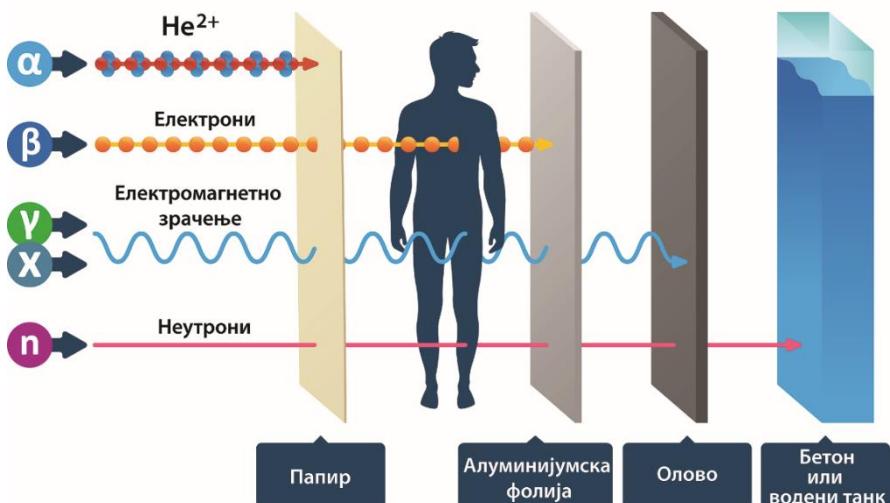


Слика 131. Отклон α -, β - и γ - зрачења у електромагнетном пољу

Он је показао да постоје две врсте зрачења, које је назвао *алфа* (α) и *бета* (β) зрацима. β -зраци су били отприлике једнако прдорни као и рендгенски (X) зраци, али већина α -зрака је била заустављена папиром (Слика 132). Бекерел је показао да β -зраци могу скренути у магнетном пољу у правцу позитивног пола што показује да носе негативно наелектрисање. Чинило се вероватним да су β -зраци у ствари били електрони. α -зраци су у магнетном пољу само мало скретали у правцу негативног пола (Слика 131). Радерфорд је успео да измери овај отклон и користио га је за израчунавање односа маса/наелектрисање. Вредност овог от克лона била је приближно слична вредности водониковог јона, али тачније одређивање 1906. године дало је вредност приближно двоструко већу вредности. Испоставило се да су α -зраци језгра хелијума

односно He^{2+} . Последњи сноп зрака који није показивао никакав отклон, био је веома прдоран и Радерфорд је сугерисао да је то електромагнетно зрачење краће таласне дужине од рендгенских зрака, а емисију је назвао *гама зрачење*.

Типови радијације



Слика 132. Продорност различитих врста зрачења

Физичари и хемичари су приметили једну необичну појаву да се распадајем уранијума и торијума добија олово које нема исту атомску масу. Године 1913. Ото Хан (1879-1968) и Лиза Мајтнер (1878-1968) експериментално су доказали постојање различитих честица олова, проучавајући процесе нуклеарног распада уранијума и торијума. Француски хемичар Фредерик Соди (1877-1956) први је предложио постојање изотопа 1913. године, након што је радио с Радерфордом на проучавању радиоактивних процеса. Соди је приметио да се елементи са сличним хемијским својствима, као што су олово и близут, могу разликовати у својим радиоактивним својствима и производима радиоактивног распада. Он је претпоставио да се ти елементи састоје од различитих облика са истим бројем протона у језгру. Амерички хемичар, Теодор Ричардс (1868-1928) је 1919. године експериментално доказао постојање изотопа кисеоника. Он је развио технике прецизне анализе изотопа елемената користећи спектроскопске методе. Добитник је Нобелове награде за хемију 1914. године. Касније су Фредерик Соди и Казимир Фајанс (1887-1975) допринели даљем разумевању изотопа и развоју инструменталних техника за откривање изотопа. Данас, изотопи се широко користе у

различитим областима, укључујући медицину, геологију, археологију и многе друге. Савремена дефиниција изотопа изведена је открићем неутрона.

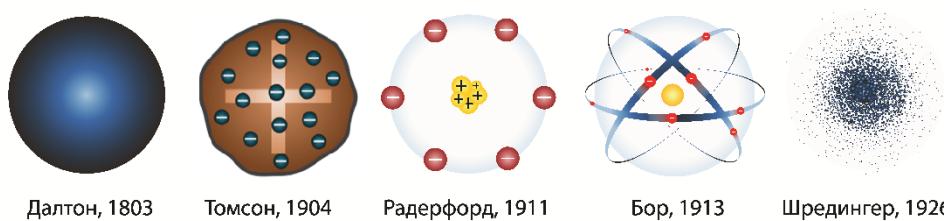
12.3. Откриће протона и неутрона

Радерфорд је 1917. године успео да постигне вештачко распадање језgra. Његова апаратура се састојала од евакуисане коморе у којој се налази алфа емитер (радијум). а-честице су пролазиле кроз рупу прекривену врло танком сребрном плочом и биле су откривене на плочи од цинк-сулфида. Када је гас азот пуштен у комору, број сцинтилација забележених на екрану се повећао. Сцинтилација је појава у нуклеарној физици да неки материјали (цинтилатори) када су озрачени јонизујућим зрачењем стварају видљиву светлост. Радерфорд је сугерисао да су језgra водоника избачена из атома азота резултат судара са а-честицама. Радерфорд је језgro водоника назвао *протон*.

До 1932. године било је познато да су честице у атому протони и електрони. *Џејмс Чедвик* (1891-1974) се заинтересовао за експеримент *Ирене Кири* (1897-1956) и њеног супруга *Фредерика Жолиа* (1900-1958). Они су открили да лаки елементи као што је берилијум када су бомбардовани брзим а-честицама ослобођеним из полонијума емитују веома продорно зрачење. Ово зрачење није могло бити одбијено магнетним пољем, али када је прошло у парафински восак изазвало је избацање протона који су имали изузетно велику брзину. Кири и Жолио нису били у стању да дају задовољавајуће објашњење за високу енергију и моћ продирања овог зрачења, али је Чедвик показао да се оно састоји од неутралне честице са приближно истом масом као и протон. Чедвик је нову честицу назвао *неутроном*, иако ју је неко време посматрао као саставну честицу протона и електрона. Накнадни рад је показао да неутрон треба посматрати као елементарну честицу за себе. За ово откриће Чедвик је награђен Нобеловом наградом за физику 1935. године.

12.4. Модели структуре атома

Крајем деветнаестог века потврђено је постојање електрона. У дадесетом веку откријене су још две врсте честица које чине атом а то су протони и неутрони. Међутим, и пре открића основних елементарних честица, било је покушаја да се описе атомска структура. Различити модели атома приказани су на слици 133.

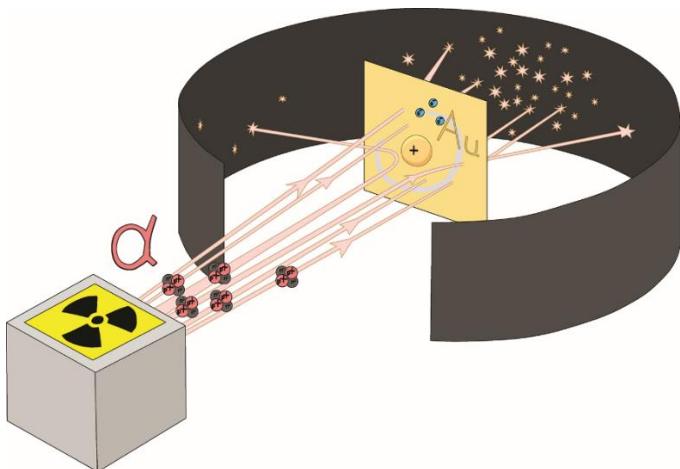


Слика 133. Атомски модели

Далтонов модел атома је први модел атома који је формулисао Џон Далтон 1803. године. Он је сматрао да је атом најмања могућа јединица материје и да се састоји од малих, недељивих честица. Овај модел је познат као *модел билијарске кугле*. Према Далтоновом моделу, атоми различитих елемената разликују се само у маси. Он је описао атоме као „мале, тврде кугле које су недељиве“, које се не могу пробити нити спојити са другим атомима. Ово је био популаран начин да се представи структура атома у време када још нису били откривени електрони и други подаци који би утицали на разумевање структуре атома. Касније откриће електрона показало је да атоми имају подструктуру и да су они састављени од различитих елементарних честица. Данас знамо да модел билијарске кугле није тачан јер не укључује многа својства атома, као што је њихова електронска конфигурација и способност да се споје са другим атомима и формирају молекуле.

Открићем прве елементарне честице, Џозеф Томсон је 1897. године направио значајан напредак у разумевању структуре атома. Он је развио модел атома познат под именом „*пудинг од шљива*“ по коме атом представља сферу (лопту) у којој је равномерно распоређена позитивна количина наелектрисања у којој пливају електрони. Електрони се крећу осцилујући око својих равнотежних положаја. Предности Томсоновог модела су да је успео да објасни електростатичку привлачност између позитивних и негативних

наелектрисаних честица, електролизу, настајање јона или није могао да објасни зашто су електрони распоређени на одређен начин унутар атома. Главни недостатак је био тај што је атом представљен као једнородна сферу, што је било у супротности са претходним експериментима који су показали да атоми имају различите спектралне линије и својства. Ови недостаци су указали на потребу да се Томсонов модел атома даље развија.



Слика 134. Радерфордов експеримент са златном фолијом

Убрзо након што је Томсон објавио своју теорију да је атом сфера уједначеног позитивног наелектрисања која садржи електроне, почели су да се акумулирају експериментални докази који нису били у складу са тим. Данас знамо да је маса атома сконцентрисана у језгру, а нувићање тога био је још један од недостатак Томсоновог модела атома. Да је маса атома сконцентрисана у атомском језгру показао је Ернест Радерфорд са својим експериментом са златном фолијом (Слика 134). Године 1909. Радерфорд је претпостављао да ће сноп α -честица проћи кроз врло танку златну фолију без већег скретања са почетног правца, зато што је по Томсоновом моделу позитивно наелектрисање равномерно распоређено а лаки електрони не могу да утичу на скретање. Злато је изабрано јер се може лако развучи у фолију на дебљину од свега неколико хиљада атома. Међутим, на детектору који је био постављен иза и око фолије регистровано је да су неке од честица биле одбијене. Иако већина честица није имала отклон или је он био веома мали, мали број честица је био оштро одбијен, неке под угловима већим од 90° . Резултати овог експеримента показали су да је Томсонов модел неодржив. α -честице су пролазиле кроз фолију што значи да маса и наелектрисање нису равномерно распоређени у атому. Такође, неке α -честице расејавале су се под веома

великим углом што је указало да унутар атома мора да постоји врло јако електрично поље које потиче од позитивног наелектрисања. Да би такво поље постојало, позитивно наелектрисање мора бити сконцентрисано у малој запремини. Осим тога, то сконцентрисано позитивно наелектрисање има велику масу у односу на масу α-честице.

На основу ових резултата, Радерфорд је 1911. године претпоставио да се атом састоји од сићушног централног позитивно наелектрисаног региона, који је касније назвао *атомским језгром*. Нуклеарни позитивни набој је био уравнотежен негативним набојем електрона који су се окретали око језгра на огромној удаљености као планете око Сунца. Зато се овај модел атома назива *планетарним моделом*. Тиме су објашњени резултати експеримената расејања α-честица: позитивна α-честица би доживела мало или никакво одступање осим ако се не би приближила веома близу позитивно наелектрисаног језгра. Целокупна маса и позитивно наелектрисање сконцентрисани су у атомском језгру а атом је електронеутрална честица. Међутим, иако је овај модел атома био бољи од Томсоновог модела атома он није могао потпуно да задовољи објашњење структуре атома. Ако се електрони крећу по круглој путањи око језгра, електорн поседује радијално убрзање. Према електродинамици убрзано кретање електрона би требало да емитује енергију. Емитовањем енергије електрон би константно губио енергију и уруштио би се у језgro - дошло би до колапса атома, а то се заправо не дешава. Радерфордов модел атома не може да објасни ни зрачење које емитује атом. Пошто би се по овом моделу енергија електрона континуарно смањивала очекивало би се да се континуирено мењају и таласне дужине у спектру зрачења које емитује атом. Али, спектар атома није континуалан већ линијски.

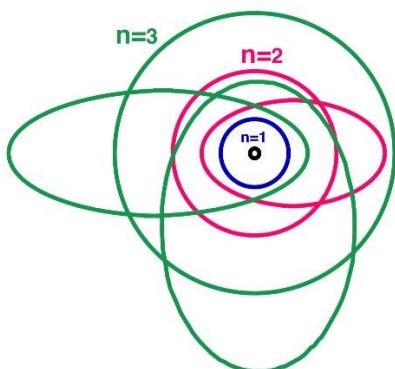
Након ових открића пажња физичара је била усмерена на питање величине позитивног наелектрисања језгра. На основу експеримента расејања α-честица закључено је да је број елементарних наелектрисања који сачињавају центар атома једнак половини атомске масе. Холанђанин Јоханес ван ден Брук (1870-1926) је 1913. године предложио да пошто је просечна разлика у атомској маси између узастопних елемената у Периодном систему елемената око две јединице, број нуклеарних наелектрисања ће се разликовати за једну јединицу између суседних елемената. Он је сугерисао да број нуклеарног набоја утиче на позицију елемента у Периодном систему. Директне експерименталне доказе о величини наелектрисања језгра пружио је 1913. године Хенри Мозли (1887-1915) као резултат проучавања рендгенских спектара елемената. Од открића рендгенских зрака (Х-зрака) постојала је тежња физичара да открију њихову природу. То нису биле наелектрисане честице али нису били ни

дифрактовани на најближе постављеним решеткама, као што би се очекивало да су краткоталасно зрачење. *Макс фон Лай* (1879-1950) је предложио да се рендгенски зраци сastoјe од зрачења тако кратке таласне дужине да би узастопни атомски слојеви у кристалима могли да формирају ефикасну дифракциону решетку. Теорију су тестирали *Волтер Фридрих* (1883-1968) и *Паул Книпинг* (1883-1935) који су усмерили сноп рендгенских зрака на кристал бакар(II)-сулфата и добили грубу дифракциону слику на фотографској плочи. Овај кључни експеримент довео је до развоја *рендгенске кристалографије*, која је постала тако важна техника у одређивању молекуларне структуре.

Мозли је осмислио апаратуру која је омогућила да се рендгенски зраци генерисани испаљивањем електрона на металну мету у катодној цеви дифрактују на кристалу калијум-фероцијанида и да се добијене спектралне линије фотографски сниме. Мозли је открио да сваки елемент производи сопствени карактеристични скуп рендгенских линија и дошао до закључка да се ова метода анализе рендгенских зрака може посматрати као и било која друга грана спектроскопије. У свом раду Мозли је измерио фреквенције карактеристичних линија у рендгенском спектру елемената од калцијума до цинка и открио да се повећањем редног броја елемента смањује таласна дужина спектралних линија. Мозли је увео појам *атомског броја* као величину која одређује број места које заузима елемент у Периодном систему елемената. Нажалост прерана Мозлијева смрт током Првог светског рата онемогућила је његова даља открића. За време кратаког живота Мозли је дао тако велики допринос хемији, да Исак Асимов са правом каже да с обзиром на оно што је Мозли још могао постићи његова смрт је можда била најскупља појединачна смрт у рату за човечанство уопште.

Развој спектроскопије и појачано интересовање за атом водоника довели су до новог модела атома. *Макс Планк* (1858-1947) је 1900. године увео револуционарну идеју да се енергија не еmitује или апсорбује од тела на континуираној основи већ у одређеним јединицама које се називају *кванти*. Дански физичар *Нилс Бор* (1885-1962), је 1913. године увео концепте квантне теорије у објашњење структуре атома. Бор је предложио да се електрони крећу одређеним стационарним *орбитама* око језгра, при чему орбите ближе језгру могу да приме мање електрона од оних које су удаљеније. Електронска орбита је одговарала енергетском нивоу и приликом кретања електрони не еmitују зрачење. Електрон се увек налази у истој орбити осим ако не пређе у вишу орбиту апсорпцијом одговарајуће количине енергије а може прећи и на ниво ближе ако постоји празно место у нижој орбити уз емисију кванта електромагнетног зрачења.

Електрон емитује енергију када прелази из стања са вишом енергијом у стање са нижом енергијом. Електрон апсорбује енергију када прелази из стања са мањом енергијом у стање са вишом енергијом. Овим моделом атома могла је да се објасни стабилност атома, кретање електрона по орбитама и линијски спектри водониковог атома. Међутим, Боров модел атома није могао да објасни грађу и положај спектралних линија најпростијих атома са више електрона. Арнолд Зомерфелд (1868-1951) је претпоставио да електрони могу да се крећу око језгра не само по кружним, већ и по елиптичним путањама (Слика 135). Овим објашњењем Боров модел атома постао је *Бор-Зомерфелдов модел атома* (1916. године). Нилс Бор (Слика 136) је за испитивање структуре атома добио Нобелову награду за физику 1922. године.



Слика 135. Бор-Зомелдорфове путање
електрона

Слика 136. Нилс Бор

Луј де Брољ (1892-1987), француски физичар, је 1924. године је представио идеје које су требале да изврше промене у разумевању концепта електрона и Боровог модела атома, као и других фундаменталних честица. Он је поставио своју чувену хипотезу о дуалној природи материје. Наиме, квантна теорија је објашњавала електромагнетно зрачење честице док је теорија таласа објашњавала дифракцију. Де Брољ је предложио да се прихвата и квантна и теорија таласа. Такође је предложио да материју треба посматрати не само као честицу у природи, већ такође треба сматрати да има и таласну природу. Ова хипотеза значајна је за објекте величине атома и молекула. За откриће таласне природе електрона Луј де Брољ је добио Нобелову награду за физику 1929. године.

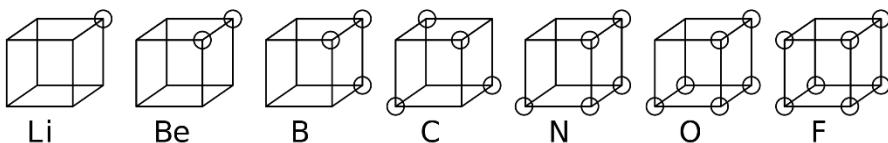
Убрзо након што се појавила де Брољијева хипотеза уведени су нови математички третмани који су описали атом принципом квантне механике. Ово је најкомплетнији и најсавременији модел атoma познат као квантно-механички модел атoma. *Ервин Шредингер* (1887-1961) је развио таласну механику а *Вerner Хајзенберг* (1901-1976) је формулисао *принцип неодређености* који заговара да је немогуће истовремено прецизно одредити и положај и брzinu електрона. Иако су приступи Шредингера и Хајзенберга изгледали веома различито на крају се схватило да између њих постоји фундаментално јединство. Шредингер решава структуру атoma Шредингеровом једначином 1926. године. Тачна таласна функција електрона може се одредити математичким операцијама и тим се описују његова својства. Решења Шредингерове једначине јесу *квантни бројеви*. *Пол Дирак* (1902-1984) је додатно унапредио Шредингерову једначину додавањем спина електрона. Сва три научника су се окитила Нобеловом наградом за физику 1932. (Хајзенберг) и 1933. године (Шредингер и Дирак).

Кључни појам квантно-механичког модела атoma јесте атомска орбитала - простор у ком је вероватноћа налажења електрона највећа. Посматрање спектралних линија у високој резолуцији открило је да енергетски нивои поседују фину структуру, што је довело до концепта *енергетских поднивоа*. Они су названи *s*, *p*, *d* и *f* поднивои, а слова имају своје порекло у атомским спектрима алкалних метала у којима су уочене четири серије линија, које су биле познате као оштрe (*sharp*), принципијелне (*principal*), дифузине (*diffuse*) и фундаменталне (*fundamental*). *Питер Зиман* (1865-1943) је 1896. године открио да су неке линије подељене у магнетном пољу а овај феномен је објашњен у смислу спина електрона. Сваки електрон се може описати са четири квантна броја: главни (*n*), орбитални (*l*), магнетни (*m*) и спински (*s*). *Волфганг Паули* (1900-1958) изнео је свој *принцип искључења* 1925. године у коме се каже да два електрона у датом атому не могу имати иста сва четири квантна броја. Нешто касније, исте године, *Фридрих Хунд* (1896-1997) је дефинисао *Хундово правило*, по коме атом у свом основном стању заузима кофигурацију са највећим бројем неспарених електрона (број електрона са истим спином је максималан). Паули је добитник награде за физику 1945. године.

12.5. Хемијска веза

Први покушај да се објасни формирање хемијске везе помоћу електрона направио је Томсон 1904. године у свом раду о структури атома. Он је предложио да се пренос електрона дешава са једног атома на други у тренутку формирања једињења. Електронегативни атоми ће тако добити наелектрисање негативног електрицитета, а електропозитивни атоми позитивног. Супротно наелектрисани атоми ће се међусобно привлачiti и формираће се хемијско једињење од електропозитивних и електронегативних атома. Примена Томсонових идеја на мање поларна једињења представљала је проблем. Поједини атоми, нпр. угљеник могу или да приме или донирају електроне у зависности од природе атома са којима формирају везу. Тако је атом угљеника у молекулу метана требало да прими електроне од атома водоника, али, је у молекулу тетрахлорометана, атом угљеника био донор електрона. Ово резоновање је довело до закључка да за одређена једињења могу постојати као електронски изомери.

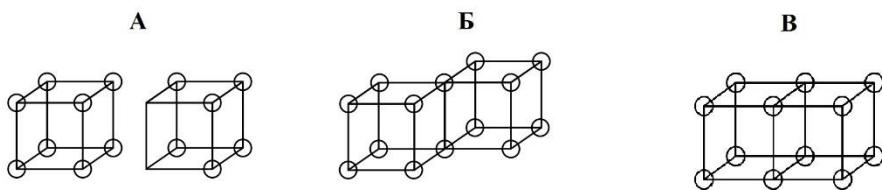
Жилберт Луис (1875-1946) објавио је 1916. године важан рад под насловом „Атом и молекул“. Луис је развијао неке идеје које је записао још 1902. године (Слика 137). Он је замислио да су електрони распоређени у угловима коцке, а његово тумачење имплицира да је сматрао да је веза настала између атома резултат преноса довољног броја електрона да се комплетира коцка. Луис је разговарао о својим идејама са колегама и студентима али није објавио ништа о овој теми пре свог рада из 1916. године.



Слика 137. Атоми према Луисовом моделу коцке

У свом раду Луис је изнео запажање да је формирање везе у јонским једињењима настало као резултат преноса електрона, који је дао супротно наелектрисане јоне. Јонске везе настају преласком електрона са једне коцке на другу без дељења ивице, структура А на слици 138. Једноструке ковалентне везе се формирају када два атома деле ивицу, као у структури Б. Ово резултује дељењем два електрона. Двоструке везе се формирају дељењем страница између два кубна атома (структуре В).

Ово резултира дељењем четири електрона. Исте године, Валтер Косел (1888-1956), у Немачкој, такође је схватио важност концепта октета.

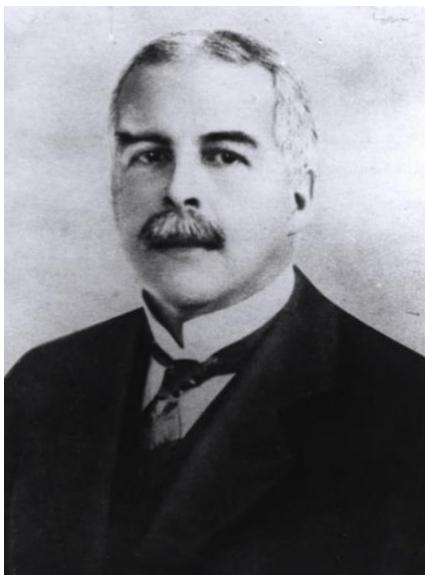


Слика 138. Настава хемијске везе према моделу коцке

Луис није само разматрао јонска једињења као што је натријум-хлорид, већ је проширио своју дискусију на ентитете као што су хлороводоник и јод. Луис је предложио да се у таквим случајевима електрони могу поделити у паровима између атома тако што две коцке деле страницу или ивицу. У истом раду Луис је увео познату симболику тачака за представљање електрона у валентним нивоима—*Луисове октетне формуле*. Такође је сугерисао да су поларни молекули резултат неједнаког дељења електронских парова и да се везивање у једињењима као што је натријум-хлорид може сматрати екстремним случајем неједнакости дељења. Луисове идеје је 1919. године проширио *Ирвинг Ленгмір* (1881-1957), који је повукао јаснију разлику између јонске и ковалентне везе и увео термине *електроваленца*, *ковалентна веза* и *октет*. Као и Луис, он је формулисао идеју да ковалентну везу образују заједнички електронски парови октетним правилом. Октетно правило послужило је Луису да дефинише своју теорију киселина и база.

Жилберт Луис (Слика 139) је био хемичар надалеко познат по свом тумачењу ковалентне везе, електронског пара, октетне структуре, теорије киселина и база и другим доприносима који су постали скоро универзална конвенција у хемији. Упркос томе, може се сматрати једном од најтрагичнијих личности у свету хемије и једном од личности над којом је извршена највећа неправда код доделе Нобелове награде за хемију. Од 1922. до 1946. године био је номинован укупно 41 пут за добијање Нобелове награде, али никада није постао лауреат. Нагађало се да је док је радио у лабораторији Валтера Нернста, Луис са њим развио доживотно непријатељство са Нернстом. Луис је почeo да критикује Нернста називајући његов рад о топлоти „епизодом за жаљење у историји хемије“. Нернтов пријатељ, Вилхелм Палмер био је члан Нобеловог комитета за хемију. Постоје докази да је користио процедуре номиновања и извештавања за Нобелову награду тако што је неколико пута номиновао Луиса за награду, а затим

користио своју позицију члана одбора да пише негативне извештаје. Луис је преминуо у својој лабораторији у Берклију од последица тровања цијановодоником. Постоје тврђење да је Луисова смрт била самоубиство, након депресије изазване ручком са Ирвингом Ленгмировим. Између Ленгмира и Луиса постојало је дуго ривалство које је датирало још од Ленгмировог проширења Луисове теорије хемијске везе. Ленгмир је 1932. године добио Нобелову награду за хемију за свој рад на површинској хемији.



Слика 139. Жилберт Луис

Координативну везу, у којој заједнички електронски пар потиче из једног атома, предложио је 1927. године *Нил Сицвик* (1873-1952) како би објаснио везу између централног металног јона и лиганда у комплексима. Ово је било проширење још једне од Луисових идеја.

Квантна механика показала се способном да пружи објашњење концепта атома или је подједнако добро могла да објасни и хемијску везу. Два приступа која су развијена позната су као *теорија валентне везе* и *теорија молекулских орбитала*. Теорија валентне везе користи таласне функције валентних електрона два атома који се приближавају за израчунавање потенцијалне енергије система као зависне функције међутомске удаљености. Ову методу су на молекулу водоника први применили *Валтер Хајтлер* (1904-1981) и *Фриц Лондон* (1900-1954) 1927. године, а каснија усавршавања прорачуна су дала изузетно добре вредности за *енергију и дужину везе*. *Лајнус Полинг* је био одговоран за развој и примену теорије валентне везе. Негде око 1931. године он је

из квантне механике извео тетраедарско усмерење веза угљеника и увео концепт хибридизације атомских орбитала. Увео је идеју о резонанцији. Таласна функција за молекул мора да садржи услове за све могуће структуре а каже се да молекул резонује између њих. Полинг је описао молекул бензена као резонантни хибрид између две Кекулеове структуре и три могуће Дјуарове структуре. Полинг је применио теорију валентне везе и на координациона једињења, описујући везу у смислу преклапања орбитала лиганда који садржи усамљени пар електрона са слободном хибридизованом орбиталом централног металног јона. Овај модел је дао задовољавајуће објашњење и геометрије и магнетних својстава комплекса.

Роберт Маликен (1896-1986) је био главни заговарач теорије молекулских орбитала. Ова теорија почива на постулату да када се формира једињење, електрони се крећу у новим орбиталама које се протежу преко неколико атомских језгара. Коришћена математичка апроксимација је позната као линеарна комбинација атомских орбитала. У теорији молекулских орбитала сматра се да молекул поседује низ орбитала све веће енергије. Електрони су распоређени у нижим везујућим енергетским орбиталама. Као што се атомски спектри могу објаснити у смислу кретања електрона између атомских орбитала, спектри апсорпције молекула у ултраљубичастим и видљивим областима најбоље се објашњавају у смислу кретања електрона између молекулских орбитала. *Ерих Хикел* (1896-1980) је применио теорију молекулских орбитала на органске молекуле. Увео је појмове *сигма* (σ) и *пi* (π) везе. Он је применио теорију молекулских орбитала на ароматична једињења и дошао до правила да циклично једињење има ароматични карактер ако поседује $(4n + 2)\pi$ електрона, где је n цео број. И теорије валентне везе и теорија молекулских орбитала се користе и данас и обе укључују математичке апроксимације.

13. ИСТОРИЈА АНАЛИТИЧКЕ ХЕМИЈЕ

Анализа супстанци је суштински и неодвојиви део хемије. Испитивање новог материјала, било минералног или органског порекла, неизбежно укључује аналитичке процедуре, као и испитивање производа хемијске промене. У новије време аналитички поступци су постали много софистициранији а *аналитичка хемија* је као последица тога постала посебна грана хемије. Вештине аналитичара сада користе не само други хемичари већ и они који спроводе истраживања у областима као што су форензика или контрола квалитета свих врста производа. Неке аналитичке технике (на пример спектроскопија) су поменуте у ранијим поглављима.

Корени аналитичке хемије се могу пратити до древних цивилизација где су рани хемичари развили методе за мерење и анализу састава супстанци. Током средњег века, алхемичари су развили технике и процесе за одвајање и пречишћавање супстанци. Научна револуција у XVII веку довела је до развоја модерне хемије и рађања аналитичке хемије као дисциплине. Антоан Лавоазје дао је значајан допринос овој области увођењем мерења у хемијским реакцијама. Закон одржања масе настао је применом квантитативних метода истраживања.

13.1. Квалитативне методе анализе

Роберт Бојл се сматра једним од оснивача квалитативне анализе. Он је испитивао својства киселина, база и соли. Приметио је да киселине мењају боју биљних пигмената која се враћа дејством базе. Ову појаву је описао 1664. године, предложио је за испитивање кисело-базних својстава а супстанце које мењају боју назвао је *индикаторима*. Бојлове резултате искористио је немачки хемичар Фридрих Хоффман (1660-1742) за анализу минералних вода којима је одређивао кисело-базна својства.

Француски хемичар *Франсоа Жофроа* (1672-1731) креирао је *Таблицу афинитета* 1718. године у којој су супстанце поређане по опадајућем афинитету дуж колона. То су биле листе супстанци направљене на основу запажања о дејствима супстанци једне на другу, показујући различите степене афинитета при чему супстанца изнад истичује супстанцу испод из њених соли. На врху колоне је супстанца са којом се све доле наведене супстанце могу комбиновати, при чему је свака колона испод

заглавља рангирана по степенима „афинитета“. Другим речима, у табели, најниже рангиране супстанце, у доњем реду, имају најмањи хемијски афинитет за горњу супстанцу, што значи да би две супстанце могле да реагују и да се повежу, али јачина везе би била минимална, док супстанца директно испод (други ред) има најјачи хемијски афинитет према супстанци у горњем реду, у поређењу са свим другим могућим супстанцама за хемијско везивање.

Андреас Марграф је усавршио лабораторијске аналитичке поступке. Он је такође један од пионира хемијске анализе коју је обављао на малој количини узорака и сувим и мокрим путем. *Суве методе анализе* укључују дејство топлоте на чврсти материјал и развијене су за потребе испитивања чистоће метала и њиховог металног састава. *Анализе мокрим путем* су анализе које се врше у раствору а развијене су услед потребе за анализом минералних вода.

Један од најранијих сувих аналитичких поступака био је анализа и пречишћавања злата у пећима. Чисто злато би остало непромењено али би остали присутни метали били оксидовани или би реаговали са материјалом лончића. Ови поступци су коришћени у Вавилону 2600. године пре нове ере. Анализа минералних вода се вршила сувим путем – упаравањем воде до сувог остатка који би се анализирао сувим техникама. Прво се посматрао облик сувог остатка, да ли ту има кристала и ког су облика, а затим би се узорак уносио у ватру. Сумпор се препознавао по карактеристичном миришу а натријум-хлорид по пунчкетању које се могло чути из ватре. Употреба јаке топлоте за анализу материјала је у великој мери олакшана и проширења увођењем дуваљке. Ово је уска цев са којом се ваздух може удувати у пламен, чиме се производи топлиji пламен који се може усмерити на малу површину. Дуваљку су од антике користили златари а до седамнаестог века је била широко коришћена у индустрији стакла. Након тога је коришћена у квалитативној анализи. Непозната супстанца мешана је са натријум-карбонатом, бораксом или натријум-амонијум-фосфатом. Приликом загревања непознатог узорка са натријум-карбонатом често су се добијали продукти са карактеристичним изгледом, а реакцијом са бораксом или натријум-амонијум-фосфатом непознати материјал је могао дати карактеристичну боју. Након што је Вилијам Воластон 1800. године увео методу производње савитљиве платине, платинска жица се користи за анализу сувим путем и уношење узорка у пламен. Торберн Бергман је унапредио аналитичку хемију тим што је анализе сувим путем помоћу дуваљке, допунио анализама мокрим путем – реакцијама таложења,

растварања и вагања талога. Многи историчари се слажу да Бергмана треба сматрати оснивачем аналитичке хемије.

Процесе таложења је такође описивао Бојл. Он је тврдио да се преципитација дешава када две супстанце у раствору имају „одбојност“ једна према другој. Бојл је показао да се у неким случајевима може користити неутрални реагенс, на пример када се морска со користи за таложење сребра из његовог раствора у азотној киселини. Бојл је такође опрао и осушио добијени талог и показао да је тежи од оригиналног сребра. У својој књизи навео је неке од реагенаса за таложење. Од објављивања Бојлове књиге до почетка деветнаестог века, број познатих реагенса за таложење постепено се повећавао. Неке од најважнијих дао је Бергман. Као резултат тога, квалитативне анализе мокрим путем добиле су већи значај од оних анализа помоћу дувальке. Узорак је морао бити преведен у раствор пре анализе, а то је постигнуто млевењем и третирањем киселином или мешањем са хидроксидима пре екстракције водом или киселином. Још једна последица успона методе мокрим путем је *гравиметријска анализа*. Талог је филтриран, испран, осушен и одмерен, па је из експериментално утврђеног састава преципитата било могуће одредити проценат елемента (или његовог оксида) у минералу. Пажљива примена ових гравиметријских техника довела је до открића неколико нових елемената од стране Мартина Клапрота.

Развој и унапређење квалитативних и квантитативних аналитичких поступака резултирао је 1821. године објављивањем првог свеобухватног уџбеника аналитичке хемије од стране *Кристијана Пфафа* (1773-1852). Пфаф је детаљно описао припрему аналитичких реагенаса са упутством за припрему узорка и његову примену. Као нов реагенс за таложење катјона друге аналитичке групе уврстио је водоник-сулфид. *Хајнрих Роуз* (1795-1864) је објавио 1829. године систематску шему квалитативне анализе, док је 1841. године у уџбенику аналитичке хемије *Карла Фрезенија* (1818-1897) приказана подела катјона у шест аналитичких група и ова шема постаје основа квалитативне аналитичке хемије. Фрезенијус је основао *Журнал аналитичке хемије*, 1862. године, први хемијски часопис специјализован за аналитичку хемију. Квалитативне методе одређивања елементарног састава органских једињења претходно су описане у поглављу Историја органске хемије.

13.2. Волуметријске методе анализе

Волуметријска метода квантитативне анализе је она у којој се мери количина реагенса потребна за завршетак хемијске реакције. Најраније такве анализе нису укључивале мерење запремине. Први забележени волуметријски поступак објавио је 1729. године Клод Жофроа (1683-1752). Он је развио поступак за мерење садржаја киселине у сирћету. Измереној количини сирћета, Жофроа је у малим порцијама додавао суву поташу у праху (калијум-оксид) у малим порцијама све док не престане издвајање гаса и тако је маса употребљене поташе одређивала јачину сирћета. Занимљиво је да су прве волуметријске методе биле резултат потребе за квантитативном анализом неког трговачког производа. У таквим околностима брзина је често била важнија од тачности.

Употреба индикатора у киселинско-базној титрацији помиње се у монографији коју је 1767. године објавио Вилијам Луис (1708-1781). Он је „тачку засићења“ (у данашњим терминима тачка еквиваленције) базе киселином одредио променом боје произведене у одређеним соковима од поврћа или цвећа.

У осниваче волуметрије сматра се Жозеф Геј-Лисак. Он је 1828. године увео алкалиметрију и аргентометрију. Аргентометријски метод одређивања сребра натријум-хлоридом увео је ради провере квалитета кованог новца. У претходним поглављима речено је да је он увео кључно посуђе и прибор за волуметријске методе: пипета, бирета, одмерни суд као и појмове титар и титрација. Током наредних 30 година осмишљене су многе нове волуметријске методе. Једна од најважнијих је била јодометријска метода коју је увео Роберт Бунсен 1853. године. Он је одредио широк спектар оксидујућих супстанци које ослобађају јод из калијум-јодида у хемијској реакцији. Затим се јод одређивао увођењем у раствор сумпорне киселине. Отприлике у исто време, Карл Шварц (1824-1890) је препоручио натријум-тиосулфат за титрацију јода, што је касније постало главна метода. Друга важна оксидо-редукциона метода перманганометрија је уведена 1846. године у исто време када се појавила прва бирета са славином. Фридрих Мор (1806-1879) је први пут употребио термин *нормалан раствор* за једну еквивалентну тежину у грамима растворену у једном литру раствора. Концентрација раствора изражавала се нормалношћу скоро до kraја двадесетог века када је моларност постала све шире применљива. Прву опсежну књигу о титриметријској анализи објавио је 1853. године управо Мор, који је сакупио многе од

ранијих метода и често их је модификовао и побољшавао. Његова књига је значајно помогла у популаризацији волуметријске анализе. Обим волуметријске анализе је знатно проширен употребом синтетичких индикатора од којих је први био фенолфталеин. Он је синтетисан 1877. године а следеће године је синтетисан метилоранж. Од 1940. године уведене су комплексометријске волуметријске методе засноване на формирању комплекса као резултат рада Геролда Шварценбаха (1904-1978) швајцарског хемичара који се бавио координационом хемијом. Он је показао да је етилендиамин-тетрасирћетна киселина (ЕДТА) одличан реагенс за волуметријску анализу многих метала а увео је и одговарајуће индикаторе за ове титрације.

13.3. Хроматографске методе

Развој хроматографије као методе започео је средином деветнаестог века али је прошло много година док хроматографија није постала широко коришћена. Средином деветнаестог века примећено је да раствори обојених једињења формирају концентричне прстенове када се капну на филтер папир. Ово је постао метод за оцену квалитета фарбе тако што се боја искапа на папир или тканину и посматра се резултујућа шара.

Ботаничар Михаил Цвет је заслужан за развој *адсорпционе хроматографије* и демонстрацију њене примене у квалитативној анализи. Његов рад је проистекао из његовог запажања да се одређени биљни пигменти, лако растворљиви у петрол-етру, слабо екстрагују из биљке овим растворачем. Његово објашњење је било да су пигменти адсорбовани у биљним ткивима што га је навело да ближе проучава феномен адсорпције. Он је пропуштао раствор биљног екстракта кроз колону напуњену калцијум-карбонатом у праху. На колони су се појавиле обојене траке, које су се затим могле раздвојити пропуштањем чистог растворача. Овим је омогућио раздавање пигмената на колони и њихово даље квалитативно и квантитативно одређивање. Он је ову технику применио прво у анализи обојених природних производа 1906. године али је истакао да се ова техника подједнако може применити и на одвајање безбојних супстанци. Цвет је сковао термин хроматографија што значи писање у боји. Данас се термин хроматографија примењује на било коју технику раздавања у којој се користе стационарна и мобилна фаза.

Партициона хроматографија настала је радом Арчера Мартина (1910-2002) и Ричарда Синга (1914-1994). За ово откриће постали су добитиници Нобелове награде 1952. године. Осмислили су технику где две растворене супстанце путују различитим брзинама ако су њихови коефицијенти расподеле између две фазе различити. Прва расподела је рађена у левку за одвајање а потом су левци за одвајање замењени специјалним цевима што је довело до аутоматизације процеса. *Стационарна фаза* (вода) је задржавана на силика гелу док је *мобилна фаза* (хлороформ) остављена да тече преко ње. Одвајање многих смеша је постигнуто овим системом. Веома користан облик партиционе хроматографије, *танкослојну хроматографију*, развили су исти научници 1943. године. Код танкослојне хроматографије, стационарна фаза је такође вода која се задржи на филтер папиру.

Поред адсорпције и раздвајања, следећи процес који се користи у хроматографским техникама је *јонска измена*. Својства јонске измене минерала зеолита су позната од 1920. године, али тек када су синтетичке јоноизмењивачке смоле постале широко доступне техника је нашла широку примену у хемији. Производи фисије из нуклеарних реактора одвојени су јоноизмењивачком хроматографијом, што је једна од њених првих примена.. Данас се користи у анализаторима аминокиселина у којима се мешавина аминокиселина из протеинског хидролизата раздваја на састојке, од којих се сваки, како излази из колоне, квантитативно процењује.

Арчер Мартин је 1953. године развио технику раздвајања названу *гасна хроматографија* (GC). Овде су компоненте испарљиве смеше подељене између мобилног гаса и непокретне течности која се налази у дугачкој уској колони окруженој пећницом. Развијено је много различитих детектора за праћење гасова који излазе из колоне а појављивање компоненти смеше се бележи аутоматски. Гасна хроматографија омогућава извођење и квалитативних и квантитативних анализа на малој количини смеше. Иако се гасна хроматографија показала као веома успешна техника, она је ограничена у примени на смеше испарљивих супстанци. Да би се побољшала ова техника хроматографије развијена је техника колонске хроматографије са течном мобилном фазом која се пумпа под високим притиском, док је стационарна фаза садржана у густо збијеној колони уског отвора. Ова техника је заживела шездесетих година прошлог века и постала је позната као *течна хроматографија високих перформанси или високог притиска* (HPLC) и данас се широко користи.

13.4. Оптичке методе анализе

Боја је била први критеријум према коме су људи разликовали супстанце. Логично је да је бакарно доба било прво метално доба ако се узме у обзир лакоћа проналажења обојених руда бакра. Очигледно је било и да ће обојена растворена супстанца дати интензивније обојени раствор што је већа концентрација раствора. Већина супстанци које се испитују ретко имају изражену боју, али пракса формирања обојеног производа од испитивање супстанце има дугу историју. Прва метода заснована на оптичком мерењу развијена је 1845. године и користила се метода за одређивање садржаја бромида у минералним водама. Узорак воде се третира хлорном водом а слободни бром се затим екстрагује у одређену запремину етра. Наранџаста боја етарског раствора се затим упоређује са низом стандардних раствора познате концентрације. Друге сличне методе укључивале су процену концентрације бакра формирањем плавог тетраамминбакар(II)-комплекса и процену концентрације амонијака посматрањем наранџасто-браон боје настале коришћењем Неслеровог реагенса. Методе су касније унапређиване припремом раствора различитих концентрација што мањих опсега ради одређивања што прецизније концентрације. Почетком двадесетог века, метода поређења боја је коришћена за мерење концентрације водоничних јона у раствору у који је додат индикатор, упоређивањем боје тог раствора са низом стандардних пufferских раствора. Ханс Фридентал (1870-1943) развио је овај метод коришћењем раствора познате концентрације водоничних јона и различитих киселинско-базних индикатора као стандардних раствора и био је у стању да процени концентрацију водоничних јона у непознатом раствору у опсегу pH од 1 до 14. Прецизнији метод, који користи шири опсег концентрација на једну децималу, увео је 1909. године Соренсен, проналазач pH скале. Данас се тачно одређивање pH вредности врши помоћу pH метра.

Прве методе одређивања концентрације коришћењем светlostи заснивале су се на законима који регулишу апсорпцију светlostи раствором. Однос између количине апсорбоване светlostи и дебљине апсорбујућег раствора први пут је објавио 1728. године француски математичар Пјер Бугер (1698-1758) а експеримент је 1760. године поновио немачки математичар и физичар Јохан Ламбер (1728- 1777). Открили су да узастопне једнаке дужине медијума апсорбују једнаке делове светlostи која пада на њих. Интензитет светlostи због тога опада експоненцијално како светlost пролази кроз медијум. 1852. године немачки физичар Август Бер (1825-1863) истакао је да интензитет

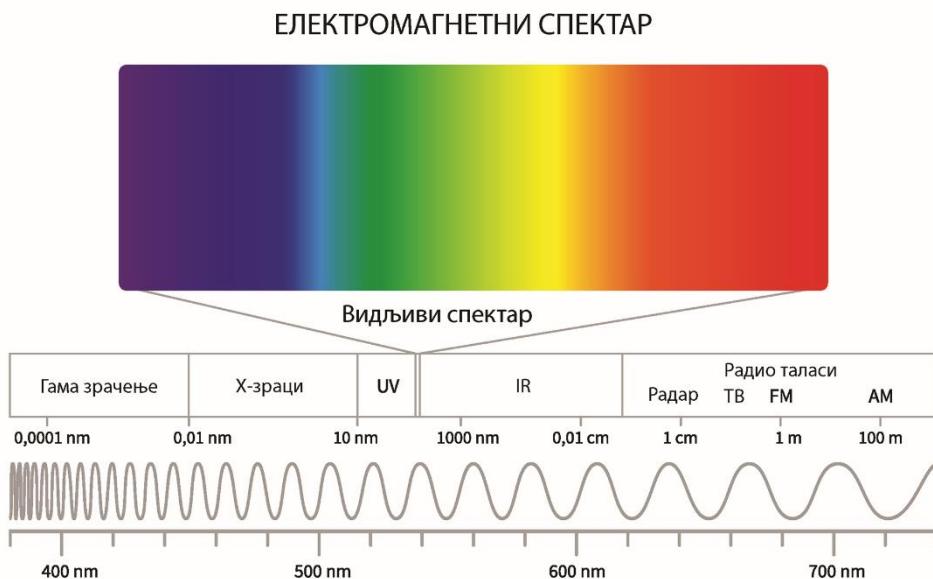
светlostи зависи од концентрације раствора на исти начин као што зависи од дужине пута. Ово је чувени *Ламбер-Беров закон*. Инструменти – *колориметри*, који се заснивају на Ламбер-Беровом закону су развијени почетком двадесетог века. Данас се користе спектрофотометри који раде у видљивом и ултраљубичастом подручју (UV-VIS спектроскопија). Ови инструменти поседују призме или решетке које произвode зрачење које се састоји од много ужег опсега таласних дужина (обично 2 нанометра) а могу да сниме апсорpcionи спектар раствора у читавом опсегу таласних дужина.

Атомска апсорpcionа спектроскопија (AAS) укључује зрачење светlostи одговарајуће таласне дужине из пламена у који је узорак распроштен и на тај начин садржи атомску пару метала. Смањење интензитета зрачења је у корелацији са концентрацијом елемента. Већина атома у пламену остаје у основном стању, тако да је техника осетљивија од пламене фотометрије. Метода атомске апсорpcionе спектроскопије ушла је у употребу у квантитативној анализи након што је *Алан Валис* (1916-1998) увео лампу са шупљом катодом као извор светlostи 1955. године. Данас је то најчешће коришћена метода за одређивање метала у раствору поред методе индуктивно спрегнуте плазме.

О развоју емисионе спектроскопије било је речи у поглављу о Периодном систему елемената. Главне емисионе спектроскопске технике које се данас користе су *пламена фотометрија* и *спектроскопија индуктивно спрегнуте плазме* (ICP).

Током деветнаестог века физичари и хемичари су покушали да доведу у везу физичка својства атома и молекула са њиховим атомским саставом и молекулском структуром. Међу многим својствима која су истраживана биле су специфична топлота, молекуларна запремина, тачка топљења и кључања и рефракција светlostи. Једно физичко својство које је на крају обезбедило важан метод одређивања структуре била је апсорпција инфрацрвеног зрачења. Инфрацрвено зрачење је открио немачки астроном и композитор *Вилхелм Хершел* (1738-1822) који је 1800. године открио да оно има већи ефекат загревања од светlostи у видљивом делу спектра. Користио је призму и приликом преламања светlostи са Сунца и открио је повећање температуре у невидљивом делу инфрацрвеног спектра. Био је изненађен и нове зраке је назвао „топлотни“ зраци. Вилхелм Хершел је открио планету Уран. Годину дана након открића IR-зрачења су откривени ултраљубичasti зраци (UV), када је немачки физичар *Јохан Ритер* (1776-1810) приметио да невидљиви зраци одмах иза љубичастог kraја видљивог спектра брже потамњују папир натопљен сребро-хлоридом него сама љубичаста

светлост. Назвао их је „деоксидирајућим зрацима“ да би нагласио хемијску реактивност и разликовао их од „топлотних“ зрака откривених претходне године на другом крају видљивог спектра (Слика 140).



Слика 140. Приказ електромагног спектра

Први систематични покушај да се проучава апсорпција инфрацрвеног зрачења за различита једињења су 1881. године имали *Вилијам де Абней* (1843-1920) и *Едвард Фестинг* (1839-1912). Они су развили фотографску методу снимања спектра у близком инфрацрвеном подручју и открили су да се једињења могу груписати на основу сличности у њиховим IR-спектрима и да се на основу спектара може идентификовати одређено једињење. Са појавом квантне теорије постало је могуће објаснити инфрацрвене спектре у смислу прелаза између вибрација и ротација молекула и постало је могуће проценити неке параметре као што је дужина везе из инфрацрвеног спектра.

Још једна метода која је коришћена у одређивању молекулске структуре је *дифракција рендгенских зрака* на кристалима. Отац и син, *Вилијам* (1862-1942) и *Лоренс Браг* (1890-1971) су решили прве кристалне структуре мерењем и упоређивањем ефеката дифракције натријум-хлорида и калијум-хлорида. Лоренс Браг је најмађи добитник Нобелове награде, са 25 година, за рад и примену X-зрака у одређивању тродимензионалних структура. Структуре бројних супстанци су одређене рендгенском

дифракцијом: ДНК, витамин B_{12} као и многи ензими. Међутим, поред овако успешне методе за потпуно одређивање тродимензионалне структуре чврстог једињења, органска хемија захтева бржу методу за одређивање молекулске структуре јер су органске супстанце врло често течног агрегатног стања. Инфрацрвена спектроскопија и даље пружа вредан метод квалитативне анализе али прецизније методе одређивања структуре су *нуклеарна магнетна резонанца и масена спектроскопија*.

Нуклеарну магнетну резонанцу (НМР) развили су *Феликс Блох* (1905-1983) и *Едвард Персел* (1912-1997). За ово откриће добили су Нобелову награду за физику 1952. године. Метода се заснива на чињеници да многе врсте атомских језгара поседују магнетни момент, који може да заузме специфичан положај у односу на снажно примењено магнетно поље. НМР спектроскопија је посебно корисна у одређивању структуре органских молекула укључујући и комплексне биолошке молекуле. Ова метода је такође корисна у одређивању концентрације раствора и праћењу реакција органске синтезе. Откриће НМР спектроскопије је револуционизовало начин на који се изучавају хемијски процеси, а примена је превазишла поље хемије и проширила је на многе друге научне области као што су биохемија, физика, медицина и инжењеринг.

Масена спектрографија је наслеђена масеном спектроскопијом. Масена спектрографија је примењивана искључиво да се одреди маса и заступљеност изотопа. *Френцис Астон* (1877-1945) је за примену масене спектрографије у одређивању изотопа добио Нобелову награду за хемију 1922. године. У масеној спектроскопији интензитет раздвојених снопова јона се мери електричним путем. Примећено је да се поред јонизације атома могу јонизовати и молекули тако да добију позитивни набој. Неке од тих честица могу се даље растављати на јоне мање масе. Добијени крајњи јон је карактеристичан за супстанцу која се испитује. Ово је први пут коришћено код одређивања сложене смеше угљоводоника у нафтојнној индустрији. Масени спектар смеше је упоређиван са спектрима чистих узорака угљоводоника. Уз помоћ рачунара могао се одредити састав смеше која садржи до 40 компоненти. Потражња за нафтним дестилатима у различитим индустријама наметнула је захтеве нафтојнној индустрији да је потребно пажљивије праћење састава дестилата. Масена спектроскопија је убрзо прерасла у моћну методу одређивања молекулске структуре. Маса детектованог јона се користи за израчунавање релативне молекулске масе фрагмената и за одређивање структуре молекула.

13.5. Електроаналитичке методе

Откриће електродних потенцијала од стране Нернста отворило је врата примени ових метода у аналитичком раду. Прва примена потенциометрије била је 1893. године од стране *Роберта Беренда* (1856-1926) који је титровао раствор жива(I)-нитрата са стандардним раствором калијум-хлорида уз коришћење живине електроде која је била одвојена порозном мемраном од друге посуде са раствором жива(I)-нитрата и живином електродом. Електромоторна сила добијене ћелије зависила је од концентрације жива(I)-јона. Исте године конструисана је и стандардна водонична електрода, која је почела да се користи у потенциометријским титрацијама киселина и база. Потенциометријска титрација је заснована на принципу мерења електромоторне силе - разлике потенцијала између индикаторске и референтне електроде, а њена масовнија примена почела је двадесетих година прошлог века.

Било је разних покушаја да се pH вредност раствора одреди електроаналитичком методом. Соренсен је 1909. године користио водоничну електроду у комбинацији са референтном каломеловом електродом. Водонична електрода је незгодна за рутинска мерења, па су се индикаторске електроде чешће користиле за одређивање до проналаска стаклене електроде. Стаклена електрода се састоји од унутрашње електроде уроњене у електролит одвојен од раствора који се испитује помоћу танке мемране од проводног стакла. Могућност употребе такве електроде 1909. године су предложили *Фриц Хабер* (1868-1934) и *Зигмунт Клеменсевич* (1886-1963), али у то време није било могуће наћи такав тип стакла које је селективно на јоне водоника. *Малколм Дол* (1903-1990) и *Данкан Мекинс* (1885-1965) су открили стакло бољих перформанси од претходног на електродама 1930. године. Међутим, њихова електрода је и даље била подложна грешкама у веома алкалним растворима. Данашњи pH метри мере разлику потенцијала између побољшане стаклене електроде и референтне електроде, а обе се обично налазе у истој сонди. Упоредо са стакленом електродом данас се примењују и јон-селективне електроде које су развијене у другој половини двадесетог века.

Електроаналитичка метода која је добила велики значај на почетку двадесетог века била је *поларографија* коју је први описао 1922. године *Јарослав Хејровски* (1890-1967). Ова техника омогућава идентификацију и процену ниских концентрација металних јона. У поларографији се користи капљућа живина електрода. Када је разлика

потенцијала између врха електроде и живе на дну суда са раствором где се скупља жива, довољно велика струја се нагло повећава, стварајући поларографски талас на графикону. Полуталасни потенцијал је карактеристичан за јон а висина таласа (дифузиона струја) је мера концентрације јона. Поларографија је напуштена због токсичности живе а сада је замењују технике као што су атомско-апсорпциона спектроскопија и спектроскопија индуктивно-спрегнуте плавме.

Прегршт аналитичких метода и техника наставља да се развија и унапређује како би све сложеније супстанце и смешесупстанци могле да се идентификују што подразумева и померање граница детекције. Хемичари ће увек тежити бољим и прецизнијим аналитичким методама а решавање проблема са којим се сусрећу водиће ка унапређивању постојећих метода и снимању бројних новијих и модернијих спектара.

14. ИСТОРИЈА ХЕМИЈСКЕ ПРОИЗВОДЊЕ

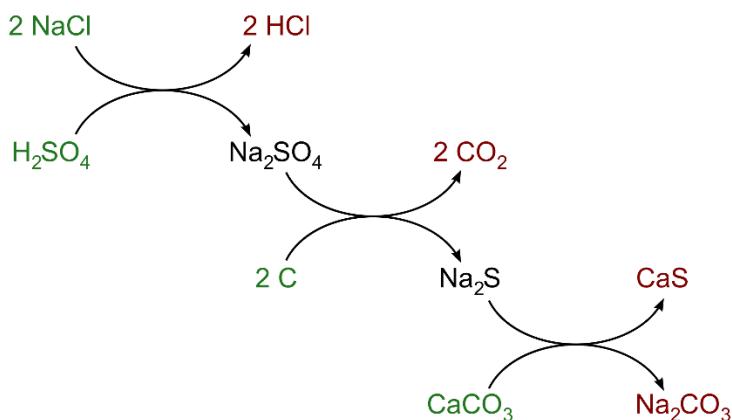
Деветнаести век је обележио узлет индустријске производње, период значајног технолошког и економског раста који је трансформисао друштво. Једна од најзначајнијих области раста за то време била је хемијска индустрија. Напредак у технологији и транспорту омогућио је стварање великих хемијских фабрика што је довело до значајног повећања производње и доступности хемикалија. Развијени су нови процеси и технологије као што су Хаберов процес за производњу амонијака и Солвејев процес за производњу натријум-карбоната. Откриће нових извора сировина као што су угља и нафта, обезбедило је нове сировине за хемијску индустрију. Експанзија хемијске индустрије довела је до раста других индустрија, као што су производња боја и фармацеутских производа и створила нова тржишта за хемијске производе. Развој синтетичких материјала, као што су бакелит и целулоид, имао је значајан утицај на многе области друштва, укључујући робу широке потрошње, транспорт и војну технологију. Раст хемијске индустрије у XIX веку поставио је основу за даљи напредак у XX веку и наставља да обликује савремени свет.

Хемијска технологија није зависила од хемијских теорија. Она се развијала са повећањем потрошње хемикалија, па су власници производних погона тражили начине да повећају производнекапацитете. У том су највише доприносили хемичари који су и сами били технолози. Хемијска технологија је постала практична примена хемије. Хемијско-технолошка револуција догађала се упоредо са индустријском револуцијом. Са сталним повећањем броја школованих који почињу да живе од хемијске индустрије, модерно друштво је постајало зависно од производње хемикалија. Хемијска индустрија, која је једна од највећих индустрија, и данас производи широк спектар хемикалија. Неке од супстанци које се праве у огромним количинама су потпуно непознате широј јавности. Пример је сумпорна киселина чија производња и потрошња по глави становника представља одличан показатељ развијености неке земље. Сумпорна киселина се ретко среће у свакодневном животу, али се користи у производњи ћубрива, преради метала, припреми боја и лекова, производњи детерџената и у многим другим применама. Већ смо поменули да је њен проналазак велико технолошко достигнуће. Иако је хемијска технологија почела још у праисторијским временима, са екстракцијом руда метала, прави почетак хемијске технологије десио се негде средином осамнаестог века (прецизније око 1760. године) оснивањем великог броја текстилних фабрика што

је довело до потражње за низом хемикалија које се користе за прераду тканина: хидроксида, киселина, средства за избељивање, мазива и боја.

14.1. Хемијско-технолошка револуција

Хемијско-технолошка револуција почела је производњом соде (натријум-карбонат). Пре открића поступака за производњу соде извор овог једињења био је дрвени пепео. Потреба за содом проистекла је из производње сапуна јер се натријумов сапун показао бољим од калијумовог. Хемичари су раније приметили да је метал натријум основа соде и соли. Ово је водило до потребе за методом индустријске производње соде, а како је индустријска револуција почела да добија замах постојали су бројни покушаји да се осмисли комерцијално одржив метод прављења соде од јефтиног натријум-хлорида. Француска влада је 1775. године објавила позив са наградним фондом од 100 000 франака за развијање економски и производно задовољавајућег процеса. Методу добијања натријум-карбоната, која је данас позната као *Лебланов процес* (Слика 141), патентирао је 1791. године Николас Леблан (1742-1806). Лебланов живот завршио се, нажалост, трагично. Француска влада му никада није исплатила новчану награду за проналазак, а 1791. године француски револуционари су конфисковали и његову фабрику и права на патент. Иако му је Наполеон вратио имовину 1802. године, Леблан није имао капитала да води ову фабрику и 1806. године извршио је самоубиство.



Слика 141. Шема Леблановог процеса

Његов процес је укључивао прву фазу у којој се натријум-хлорид третира сумпорном киселином да би се добио натријум-сулфат и хлороводоник. У другој фази натријум-сулфат је затим пржен са кречњаком и угљем да би се добио црни пепео, који се састојао од натријум-карбоната (соде) и калцијум-сулфида. Натријум-карбонат је екстрахован из црног пепела водом и кристализован.

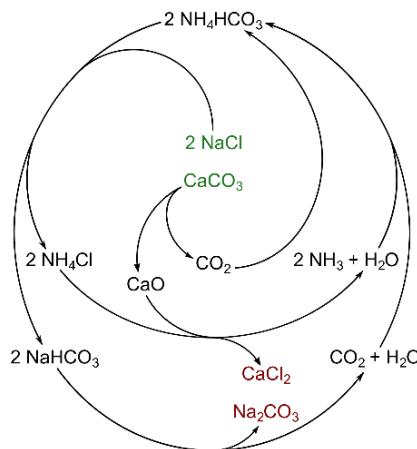
Убрзо након проналаска, Лебланов процес је постао доминантна технологија за производњу соде. Међутим, овај производни процес пратило је неколико проблема. Први проблем је био недостатак сумпорне киселине у то време. Други проблем је загађење изазвано хлороводоником који се ослобађа током прве фазе процеса. Ово је у великој мери ублажено проналаском *Вилијама Госажа* (1799-1877). Госаж је хлороводоник и гасове спроводио у торањ попуњен коксом низ чије се зидове сливала вода па је долазило до оксидације гасова у мање штетне производе. Иако је проблем загађења хлороводоником у великој мери решен помоћу Госажовог торња, проблем заостајања чврстог остатка (калцијум-сулфид, калцијум-хидрокисид и угља) и даље је постојао. Нажалост, овај остатак се бацао у близини погона где се услед дејства киселих киша ослобађао водоник-сулфид, што је изазвало озбиљан проблем атмосферског загађења..

Поред огромног загађења које је Лебланов процес изазивао, проблем је био и у губљењу сумпора из сумпорне киселине који је одлазио из процеса као калцијум-сулфид. Зато се трагало за алтернативнијим процесом производње соде. Француз *Жан Френел* (1788-1827) открио је да када се раствор соли засити амонијаком и третира угљен-диоксидом, долази до таложења натријум-хидрогенкарбоната. Загревањем овог талога долази до издвајања натријум-карбоната:



Амонијум-хлорид остаје у раствору, а амонијак је у то време био веома скупа сировина па је морао да се пронађе начин да се он рециклира. Ово је касније постигнуто третирањем амонијум-хлорида негашеним кречом, чиме настаје амонијак, а као безопасни отпадни продукт остаје калцијум-хлорид. Неколико произвођача се борило да уведе овај процес а тешкоћа је била у осмишљавању постројења које је учинило процес индустријски изводљивим и укључивало мали губитак амонијака. Ово је успео Белгијанац *Ернест Солвеј* (1838-1922). Он је 1860. године патентирао Солвејев

поступак. До почетка двадесетог века 90 процената светске производње соде произведено је Солвејевим поступком (Слика 142).



Слика 142. Шема Солвејевог поступка

Солвејев процес представља идеалан технолошки процес хемијске индустрије: користи јефтине и лако доступне сировине (со и кречњак), обезбеђује поновно коришћење сировина (амонијак) а главни нуспроизвод је даље употребљив (калцијум-хлорид који се даље употребљава за посипање путева у зимском периоду).

Производња соде нашла је на велике проблеме у самом почетку због велике нестације сумпорне киселине. Пошто је главни произвођач соде у то време била Француска, која је била у револуционарном узлету, велика количина сумпора и сумпорне киселине је одлазила на производњу барута који је у том тренутку био приоритет за државни врх. Сумпорна киселина се производила методом коју је увео Јохан Глаубер сагоревањем мешавине сумпора и калијум-нитрата испод стакленог звона. Формирани сумпор-триоксид је апсорбован у води и добијала се разблажена сумпорна киселина. Метод производње сумпорне киселине је даље развио Џон Робак (1718-1794) који је у Бирмингему 1746. године реакцију изводио у оловним коморама уместо у стакленим посудама које су раније коришћене. Значајно побољшање методе увели су 1793. године Французи Николас Клемент (1779-1844) и Чарлс Десормес (1777-1857), који су поред повећања капацитета оловне коморе открили да се потребна количина калијум-нитрата може знатно смањити убацивањем ваздуха у комору. Азот(IV)-оксид који је настајао распадањем калијум-нитрата оксидовао је сумпор(IV)-оксид у сумпор(VI)-оксид а сам се редуковао у азот(II)-оксид који је даље са кисеоником

из ваздуха поново оксидован до азот(IV)-оксида. У овом процесу катализатор се стално обнављао лако доступном сировином - ваздухом. Процес извођен у оловној комори је на крају замењен контактним поступком у коме сумпор(IV)-оксид и кисеоник реагују директно проласком преко катализатора, уситњене платине или различитих металних оксида. Поступак је развијен 1831. године од стране британског индустријалца *Перегрина Филипса* (1800-1888). У то време се у Немачкој брзо развијала индустрија синтетичких боја што је створило потражњу за концентрованом сумпорном киселином, или олеумом, коју је контактни процес могао директно да произведе. Процес оловне коморе користио се за производњу разблажене сумпорне киселине, погодне за Лебланов процес и за прављење ћубрива.

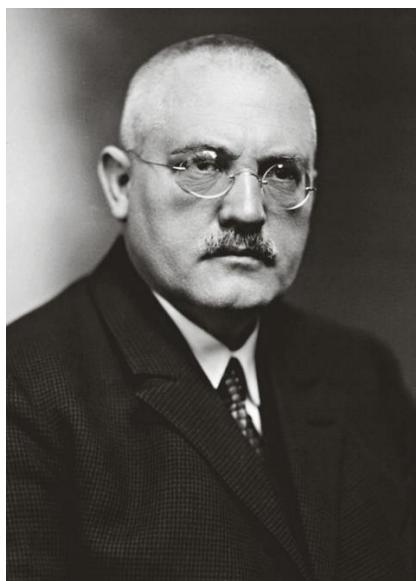
Алкални хидроксиди, до краја деветнаестог века су се припремали третирањем натријум и калијум-карбоната са кречном водом. Међутим, овај поступак је имао ману јер производи реакције нису били најчистији. *Хамилтон Каствнер* (1858-1899) амерички индустријалац је 1890. године покушао да развије процес за производњу елементарног натријума заснован на Дејвијевој методи електролизом растопа соли. Било је познато да се електролизом растопа натријум-хлорида добија хлор на аноди, а водоник и натријум-хидроксид на катоди. Међутим, натријум-хидроксид добијен на овај начин, био је онечишћен што је представљало проблем. Каствнер је почeo да осмишљава чистији поступак производње натријум-хидроксида. Питање је било како спречити реакцију натријум-хидроксида са хлором. Он је конструисао ћелију са живином катодом на којој је натријум формирао амалгам. Амалгам је затим реаговао са водом у посебном одељку ћелије и формирао раствор натријум-хидроксида. Донекле сличан процес осмислио је отприлике у исто време аустријски хемичар *Карл Келнер* (1850-1905) и ова метода је позната као *Каствнер-Келнеров процес* и постала је стандардна метода производње натријум-хидроксида и хлора, који је такође постао неопходна сировина у текстилној индустрији као избељивач.

Крајем деветнаестог века потреба пољопривреде за азотним ћубривима је била веома велика. Огромна налазишта нитрата у Чилеу нестајала су таквом брзином да је постојала опасност да ће бити иссрпљена за мање од сто година. Без примене азотних ћубрива, како је указивао Либит приноси усева би драстично пали и несташница хране би била неизбежна. Јасно је да је постојала потреба да се развије процес за вештачко добијање нитратних ћубрива. Негде у исто време када се ова потреба јавила, *Ле Шатеље* је дефинисао свој принцип о примени термодинамике на хемијске реакције.

Фриц Хабер је кренуо са осмишљавањем процеса којим би из широког доступне сировине (азот) добио амонијак. Користећи помоћ Валтера Нернста изводио је хемијску реакцију између азота и водоника на атмосферском притиску али је у почетку добијан амонијак у веома малим концентрацијама. Једноставно речено, реакција није ишла. Користећи метале као што су уранијум, рутенијум, осмијум и гвожђе као катализаторе Хабер је успевао да добије амонијак, али опет у недовољној количини. Хабер је технолозима наметнуо висок захтев да конструишу реактор радног притиска од 150-200 атмосфера и високе температуре од 550 °C, али још увек није било доступног катализатора који би функционисао у овим условима. Хабер је на крају у ту сврху користио смешу оксида гвожђа и алуминијума. Карл Бош (1874-1940) је решавао сва техничка питања развоја индустријских процеса. Прва фабрика амонијака почела је са радом у Немачкој 1913. године. Амонијак је након синтезе конвертован у азотну киселину, која је коришћена за прављење ћубрива и експлозива. Овај поступак је назван *Хабер-Бошиовим поступком* а за развој овог поступка Фриц Хабер је добио Нобелову награду за хемију 1918. године док је Карл Бош одликован 1931. године за доприносе развоју хемијских метода под високим притиском.



Слика 143. Фриц Хабер



Слика 144. Карл Бош

Као што је већ поменуто, индустријска технолошка револуција створила је повећану потражњу за бојама. Иако су у то време биле у употреби природне боје, процеси бојења су користили велики број хемијских производа. Тако је хемијска индустрија почела да испоручује повећан спектар неорганских хемикалија за употребу

као бојених пигмената. Ове боје су коришћене су у текстилној индустрији али, нажалост, понекад и као боје за хрануса катастрофалним последицама. Међу бројним супстанцима које су коришћене биле су Шелеова зелена (бакар(II)-арсенит), хром жута (олово(II)-хромат) и вермилион (жива(II)-сулфид). Употребом ових једињења долазило је до тровања, а највећи број тровања забележен је у Енглеској током 1848. године. Нове светле боје за бојење тканине постале су доступне од средине деветнаестог века, када су уведене прве синтетичке органске боје.

14.2. Боје

Огроман напредак у органској синтези, који се дододио након 1860. године, резултирао је открићем великог броја комерцијално употребљивих једињења. Први такви производи су углавном биле боје и лекови а индустрија која се развила постала је позната као индустрија финих хемикалија. Прво такво једињење, које је пласирано на тржиште, је случајно 1856. године открио *Вилијам Хенри Перкин* (1838-1907) који је радио под Хоффмановим надзором на Краљевском колеџу за хемију у Лондону. Он је синтетисао *анилински пурпур - мовеин*. Перкин је случајно синтетисао нову боју док је покушавао да синтетише кинин који се користи као лек за маларију. Перкин је припремио једињење за које се надао да би оксидацијом могло да произведе важан лек кинин. Структурне формуле ових органских једињења биле су непознате у овој фази тако да Перкинов предложени метод синтезе није био неразуман. Перкин је третирао припремљено једињење оксидационим агенсом, калијум-дихроматом, али кинин није био синтетисан већ је производ реакције био талог прљаве црвенкасто-браон боје. Иако је овај резултат није био обећавајући, Перкин је био упоран и уместо првобитног једињења употребио је једноставнију базу – анилин. Третирао је смешу у којој се налазио анилин са калијум-дихроматом и у овом случају је добијен црни талог. Хтео је да баци смешу али је приметио одсјај боје. Екстракцијом са алкохолом добио је добро познату анилин-љубичасту боју (анилински пурпур). Перкин је послао узорак новог једињења једној фабрици за синтезу боја која је била одушевљена његовом бојом. У осамнаестој години Перкин је напустио Краљевски колеџ и прикупио довољно капитала да изгради фабрику за производњу љубичасте боје. Анилинско љубичаста је била прва боја која је била отпорна на избељивање и омогућила је производњу одеће у широком спектру боја. Боја се није испирала или бледела када би се тканине прале. Ово је била револуција у односу на природне боје, које су биле мање отпорне на избељивање. Перкинова фабрика

за производњу боја постала је права атракција за његове комшије које су посматрале канал отпадних вода покрај његове фабрике надајући се успешном синтези нових боја али ниједна није имала успеха као мовеин (Слика 145). Хемичари су синтезом боја заштитили флору и фауну од убијања и искоришћавања сировина, некада је за добијање једног грама анилин љубичасте боје било потребно 15000 морских пужева. Међутим, синтеза често бира најкомерцијалнији али не и најеколошкији метод. Суседи су можда уживали у Перкиновој фабрици боја али водени свет у окружењу дефинитивно није.



Слика 145. Процес традиционалног бојења текстила мовеином у Гватемали

Анилински пурпур, или анилинска љубичаста је била прва у низу синтетисаних анилинских боја. Након анилинске љубичасте синтетисане су фуксин, фенолфталеин и флуоресцин. Диазо једињења су такође основа многих синтетичких боја познатих као азо-боје. Открио их је Петер Грис (1829-1888). Прва азо-боја која се појавила на тржишту је била анилинска жута 1863. године а након ње синтетисане су метил-оранж, конго црвена и друге.

Прва природно синтетисана боја је била ализарин. Ова боја је синтетисана 1868. године од стране Карла Гребеа (1841-1927). Ова боја се добијала из корена биљке броћ црвене. Ова синтеза је полазила од антарцена који је оксидацијом давао антрахинон који је даље бромован и потом загреван са калијум-хидроксидом да се добије ализарин. Међутим, бромовање је било скupo за комерцијалну производњу, па је применљено

сулфоновање. Највећи потрошач ализарина је британска текстилна индустрија чија војска носи традиционалне црвене униформе (Слика 146).



Слика 146. Друмски вод пука Војводе од Велингтона у својим традиционалним бојама

Неколико година по проналажењу начина да се боје које се налазе у природним производима добију у лабораторији, већина плантажа индига као и броћа је постала сувишна. Природни индиго је мешавина добијена ферментацијом и оксидацијом биљног екстракта а главна обојена компонента је индиготин. Синтетички индиготин је лабораторијски први пут добијен 1880. године, а његову синтезу и структуру је 1883. године решио Адолф вон Бајер што је омогућило рационалне покушаје да се пронађе комерцијално исплатива синтеза. Индиго је једна од најкомерцијалнијих и најупотребљивијих боја. Колико је добијање вештачког индига допринело екологијиовољно говори податак да је 1900. године обим индустријске производња индига био једнак оном за који би било потребно стохиљада хектара плантажа.

Синтеза анилинске љубичасте и индиготина показује колико је брзо напредовала органска хемија у деветнаестом веку, а хемичари су морали да проучавају сложене органске молекуле како би разумели како да синтетишу ове боје. Синтеза вештачких боја је имала велики утицај на текстилну индустрију и моду.

14.3. Полимери

Велика већина произведених органских хемикалија у XIX веку су биле боје или интермедијери коришћени у њиховој производњи. Од средине двадесетог века производио се знатно већи спектар органских једињења за различите намене. Најпознатија категорија су, вероватно, полимери а њихова најпознатија примена је у производњи пластике и влакана. Иако се пластика производи у великим размерама тек од Другог светског рата, индустрија пластике потиче из деветнаестог века.

Чарлс Гудјир (1800-1869) је открио процес *вулканизације* гуме 1841. године. Пре вулканизације гума је била лепљива и склона пукотинама у топлијим условима, док би у хладнијим условима постала тврда и ломљива. Гудјирова вулканизација гуме је била револуција у производњу гума, чинећи их трајнијим, боље прилагодљивим и отпорнијим на топлоту и хладноћу. Процес вулканизације гуме укључује загревање гуме са сумпором у присуству других хемикалија, при чему се формирају нове међумолекулске интеракције што резултује побољшањем њених механичких и хемијских својстава.

Један од првих синтетисаних полимера је *целулоид* који је 1869. године открио Весли Хајат (1837-1920). Хајат је био члан породице која је производила билијарске кугле у Америци и био је забринут због деструктивног утицаја на животну околину, који се јавио услед коришћења слоноваче као материјала за производњу билијарских кугли. Он је одлучио да потражи алтернативу и креирао је материјал који се састојао од целулозе (добијене из бамбуза) и камфора. Првобитно је целулоид (Слика 147) био намењен као замена за слоновачу за производњу билијарских кугли, али је брзо откривен његов велики потенцијал у другим областима. На пример, применењен је у производњи четки, копчи, фотографских филмова и слично. Иако је целулоид био револуционарни материјал у своје време, постојала су и нека негативна својства. На пример, целулоид је врло запаљив и може да произведе велику количину отровних гасова када се запали. Такође је врло осетљив на топлоту и влагу, што може да доведе до деформације материјала.

Бакелит је први синтетички полимер и сматра се прекурсором пластике. Њега је открио и развио 1907. године амерички хемичар Лео Бакеланд (1863-1944). Бакеланд је успео да направи нови материјал користећи формалдехид и фенол који су били

доступни у то време. Нови материјал је био тврд и прозиран, а успех овог открића лежи у његовој структури. Бакелит (Слика 148) је био тврд, водоотпоран и отпоран на топлоту. Бакелит је првенствено коришћен у електроници и производњи електричних изолатора: за производњу различитих производа, укључујући телефонске говорнице, ручке за фрижидере, радио-кучишта итд.. Данас, бакелит се ретко користи у индустрији због проналаска бољих и економичнијих материјала. Међутим, то је био значајан материјал који је променио начин на који су људи производили пластичне материјале.



Слика 147. Билијарске кугле од целулоида



Слика 148. Коцкице од бакелита

Синтетички каучук је откривен 1909. године од стране немачког хемичара Фрица Хофмана (1866-1956). Он га је произвео полимеризацијом изопрена, што је довело до открића материјала који је имао слична својства као и природни каучук. Ово откриће је имало значајан утицај на индустрију, јер је природни каучук био реткост, а природни извори нису били довољни да испуне све потребе за њим. Након Првог светског рата производња синтетичког каучука настављена је у комерцијалне сврхе и он је почeo да се користи у различитим индустријама, као што су производња гума, еластичних тканина, цеви и других гумених производа. Синтетички каучук је и данас један од најважнијих материјала у индустрији.

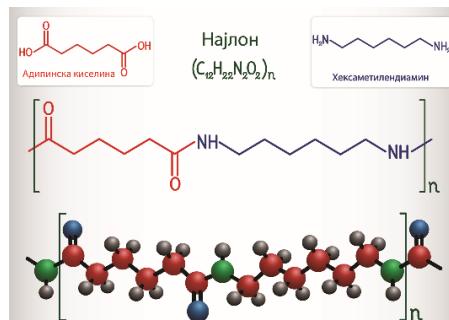
Тридесете године двадесетог века су означиле прави почетак примене полимера. Још од деветнаестог века било је познато да бројна органска једињења могу да дају материјале нерастворљиве у катрану, под одређеним условима, али хемијска природа ових једињења тек касније схваћена. Херман Штаудингер (1881-1965) је установио да се ови материјали, као и природна гума, састоје од дуголанчаних молекула великих молекулских маса. Полимери су се могли повезивати потпуно неуређеним начином и проблем је био синтетисати полимер релативне молекулске масе веће од 4000. Комерцијална производња једног од најпознатијих полимера, поливинилхлорида (ПВЦ), започета је 1930. године развојем одговарајућих пластификатора. У то време су

први пут произведени и полимери за термоомекшавање, укључују *полистирен*, *полиетилен*, *полиметил-метакрилат* који је сличан природној гуми. Поливинил-хлорид (Слика 149) је откривен случајно дејством сунчеве светлости на винил-хлорид који се претварао у белу чврсту супстанцу.

Најлон је открио хемичар *Валас Каротерс* (1896-1937) у лабораторијама компаније Дупонт у Сједињеним Америчким Државама 1935. године. Каротерс је развио нову класу полимера познатих као *полиамиди*, која је касније добила име најлон. У процесу развоја најлона, Каротерс је прво синтетизовао мономере (мале молекуле) који су садржали аминске и карбоксилене групе. Затим је те мономере полимеризовао у полимер најлон, који је имао чврстоћу, флексибилност и стабилност што га је чинило идеалним материјалом за многе примене. Као полазни реактанти у синтези најлона били су хексаметилендиамин и адипинска киселина (Слика 150). Најлон је прво коришћен у производњи четкица за зубе и козметичких четкица, али је ускоро проширен на друге примене, као што су неопренска влакна, кабловске изолације, опрема за риболов и слично. Најлон је постао један од најважнијих полимера у свету, а данас се користи у разним индустријама, укључујући аутомобилску, електронску, грађевинску, ткачку, производњу опреме за спорт, медицину и још много тога. Друга класа линеарних кондензационих полимера која је нашла широку примену као влакна су *полиестери*.



Слика 149. ПВЦ цеви



Слика 150. Структура најлона

14.4. Металургија

Поред производње пластичних материјала, боја и бројних органских једињења у деветнаестом веку, и технологија производњеметала је доживела успех. Историја металургије је дуга и богата и обухвата више од 5000 година истраживања, развоја и примене различитих метала. Једна од најстаријих техника металургије је била обрада бакра, која је била позната у Египту око 4000 година пре нове ере. Остали стари народи, као што су Сумеријци и Вавилонци, такође су развили своје технике металургије, укључујући обраду злата и сребра.

Иако је технологија производње челика стара преко 3000 година, технолошка производња челика, као једног од најважнијих материјала, доживела је значајан напредак. Проблем код производње челика представљало је гвожђе које се обично добијало са великим садржајем угљеника након топљења. Требало је добити гвожђе са што мањим процентом примеса. Најбољи челик је онај са око 2 % угљеника. Квалитативни помак у методи добијања челика представља *Бесемеров поступак* производње челика који је важан моменат у историји хемијске индустрије и металургије. Бесемеров поступак производње челика је био развијен 1856. године од стране британског инжењера *Хенрија Бесемера* (1813-1898). Овај поступак је представљао значајан напредак у металургији челика, јер је први пут омогућио масовну производњу челика на ефикасан и економичан начин. Бесемеров поступак је заснован на уклањању примеса из гвоздене руде на високој температури. Процес се одвија у *Бесемеровој пећи*. Прво се у великој пећи греје гвоздена руда која садржи различите примесе као што су силицијум, манган, фосфор и сумпор. Затим се кисеоник продувава кроз цеви на дну пећи, стварајући високу температуру сагоревања угљеника. Кисеоник реагује са примесама што омогућава уклањање примеса као што су сулфиди и фосфати чиме се добија чистији челик. Овај корак се назива *кисеоничка конверзија* и омогућио је производњу челика у великим размерама што је било од великог значаја за индустрију у XIX веку.

Производња челика није само остала на легури угљеника и гвожђа. Енглески металург *Роберт Хетфилд* (1858-1940) је испитао својства легуре гвожђа са другим металима. Додао је 12% мангана и добио легуру која је много бољих својстава. Ово откриће је било напредак у производњи челика 1882. године. Тридесетак година касније

Елвуд Хејнес (1857-1927), амерички проналазач патентирао је нерђајући челик додатком хрома и никла.

За разлику од металургије претходно поменутих метала која је почела доста раније, производња алуминијума је била веома тешка и у почетку је била сведена на лабораторијски ниво. Различити хемичари и инжењери покушали су да развију ефикасне начине производње алуминијума, али није било успешних резултата. Тек је 1825. године дански физичар Ханс Кристијан Ерстед успео да произведе алуминијум помоћу електролизе раствора алуминијум-хлорида. Међутим, овај процес је био веома скуп и није био ефикасан за масовну производњу алуминијума. Током следећих деценија било је покушаја да се произведе алуминијум на ефикаснији начин, укључујући различите технике електролизе. Током 1886. године, два независна тима, канадски инжењер Чарлс Мартин Хол (1863-1914) и француски инжењер Пол Херул (1863-1914) успели су да изведу процес електролизе алуминијум-оксида помоћу криолита што је био значајан напредак у производњи алуминијума. Овај процес је био ефикаснији и довео је до масовне производње алуминијума. Највећа вредност алуминијума је његова мала густина и отпорност на корозију што је омогућило његову примену у авионској индустрији.

14.5. Хемија и последице по животну средину

Савремени живот је немогуће замислiti без хемије. Може се слободно рећи да је ово свет хемије. Нагли развој медицине, технологије модерних екрана, електричних аутомобила свет дугује хемији. Климатске промене предодредиле су потребу за новијим квалитетнијим семенима која се штите пестицидима. Век чувања хране је продужен захваљујући конзервансима. Већина одеће је направљена од синтетичких влакана или мешавине синтетичких и природних влакана. Пластика је сада свуда присутна. Ипак поред свих бенефита које доноси хемија да би људска цивилизација имала модеран и лагодан живот ниједног момента не треба сметнути с ума последице које је хемија и хемијска индустрија имала и може имати по животну средину.

Након трагедија, попут оне која је уследила када су неке труднице средином двадесетог века узимале лек Талидомид, испитивање и контрола квалитета хемикалија намењених за људску исхрану постали су ригорознији, а са тржишта је због могућих опасности по здравље уклоњен низ лекова, адитива за храну и арома. Талидомид је

повучен са тржишта након што је установљено да је узрок урођених аномалија код деце. Процењује се да је негде око 10000 људи широм света имало последице због коришћења овог лека.

Било је и катастрофа повезаних са производњом и транспортом хемикалија. Најтрагичнија је била несрећа у Бопалу у Индији 1984. године, када је скоро 3800 људи смртно страдало а 575000 људи је повређено услед цурења гаса метил-изоцијаната из агрехемијске фабрике. Неки радници у хемијским фабрикама су се разбољевали због изложености хемикалијама. Добро познат пример је висока учесталост рака мокраћне бешике међу радницима који долазе у контакт са ароматичним аминима као што је 2-нафтиламин. Добро је позната и трагедија експлозије брода са амонијум-нитратом 1947. године када је погинуло 576 људи а повређено скоро 3500.

Загађење изазвано отпадним водама из индустријских постројења је савремен проблем а отпадне воде које су долазиле из неких ранијих хемијских фабрика (на пример отпадне воде из Леблановог процеса или Перкинових фабрика боја) биле су према савременим стандардима јако загађене. Још један трагичан пример проблема загађења у десетом веку била је појава болести која се јавила као последица испуштања живе из фабрике пластике, где је коришћена као катализатор, у залив Минамата у Јапану. Неки од оних који су јели рибу уловљену у заливу претрпели су оштећење нервног система а деца чије су мајке током трудноће конзумирале рибу из залива имала су озбиљне урођене мане. Иако је 1953. године жива идентификована као узрок проблема, научници нису разумели како тако ниске концентрације метала могу да изазову тако озбиљне проблеме. Тек је 1969. године установљено да је прави кривац једињење диметил-живе коју су од металне живе наградиле бактерије у муљу на дну залива.

Осим проблема изазваних отпадним водама и хаваријама у хемијској индустрији, употреба неких хемијских производа имала је катастрофалне ефекте на животну средину. Најбољи пример је хлоровани угљоводонични инсектицид дихлородифенилтрихлоретан (DDT), први пут синтетисан 1874. године. Ово једињење је 1936. године доживело комерцијалну употребу, када је установљено да је моћан инсектицид и са великим успехом је коришћен против комараца, муха, вашки, преносилаца болести и против многих пољопривредних штеточина. Убрзо су развијена и друга, у сличну сврху, корисна једињења која су такође била хлоровани угљоводоници. Међу њима су били хексахлорциклохексан (познат као ВНС по свом алтернативном

називу бензенхексахлорид). Иако су ови инсектициди били изузетно ефикасни постало је очигледно да постоје озбиљни ризици у вези са њиховом употребом. Утврђено је да се скупљају у масном ткиву животиња и птица које се хране инсектицима. Инсектициди су тако ушли у ланац исхране и у неким случајевима били узрок драматичног смањења популација птица. Употреба инсектицида са хлорованим угљоводоницима је сада ограничена а други пестициди који су раније били дозвољени су повучени због њиховог дугог времена опстанка њихових продуката реакција распада у животној средини.

И ако у овом делу о заштити животне средине нисмо поменули ни једно име морамо се осврнути на рад Томаса Мицлија (1889-1944). Овај амерички инжењер (Слика 151) својим проналасцима наштетио је Земљиној атмосфери више него сви људи заједно. Док је радио у ауто компанији Ценерал Моторс открио је да додавањем тетраетил-олова бензину може да се спречи бука у моторима са унутрашњим сагоревањем. Овај проналазак је довео до равномерног рада мотора, економичније потрошње и до већег профита што је играло кључну улогу у намерема компаније да искористи овај Мицлијев проналазак. Након овог патента он је пронашао неотровно и незапаљиво једињење које ће се користити у расхладним уређајима. Реч је о фреону (дихлордифлуорометан). Последице ова два проналаска су биле катастрофалне. Велике количине олова које су се сагоревањем бензина ослобађале у атмосферу штетно су утицале на здравље свих живих организама. Фреон је утицао на оштећење озонског омотача и појачавао ефекат стаклене баште. Сада ова једињења замењују безоловни бензини и расхладне течности које нису штетне за озонски омотач у нади да ће се природа сама обновити.



Слика 151. Томас Мицли

ЛИТЕРАТУРА

- Asimov, I. (1968). *Kratka Istorija hemije*, Naučna knjiga
- DeMilt, C. (1951). Auguste Laurent—Guide and inspiration of Gerhardt. *Journal of Chemical Education*, **28**, 198-204, <https://doi.org/10.1021/ed028p198>
- Grdenić, D. (2001). *Povijest kemije*, Novi Liber & Školska knjiga, ISBN 953-0-30915-5
- Greenberg, A. (2000). *A Chemical History Tour, Picturing Chemistry from Alchemy to Modern Molecular Science*, John Wiley & Son, ISBN 0-471-35408-2
- Giunta , G. J., Mainz , V. V., Girolami, G. S. (eds) (2019). *150 Years of the Periodic Table. A Commemorative Symposium*, Springer, ISBN 978-3-030-67910-1
- Hudson, J. (1992). *The History of Chemistry*, The Macmillan Press Ltd ISBN 978-1-4684-6441-2
- Leicester, H.M. (1971), *The Historical Background of Chemistry*, Courier Dover Publications, ISBN 978-0-486-61053-5
- Linden, S. (Ed.). (2003). *The Alchemy Reader: From Hermes Trismegistus to Isaac Newton*. Cambridge University Press, doi:10.1017/CBO9781107050846.
- Lowe, D. B. (2016). *The Chemistry Book: From Gunpowder to Graphene, 250 Milestones in the History of Chemistry*, Sterling New York, ISBN 978-1-4549-1728-1
- Niaz, M. (2016). *Chemistry Education and Contributions from History and Philosophy of Science*, Springer, ISBN 978-3-319-26248-2
- Padilla, K., Furio-Mas, C. (2008). The Importance of History and Philosophy of Science in Correcting Distorted Views of ‘Amount of Substance’ and ‘Mole’ Concepts in Chemistry Teaching. *Science & Education*, **17**, 403–424
<https://doi.org/10.1007/s11191-007-9098-2>
- Roth, H. D. (2013). 150 Years After Their Emergence: A New Look at Loschmidt’s Representations of Benzene. *Bulletin for the History of Chemistry*, **38**, 29–36
<https://doi.org/10.1007/s11191-007-9098-2>
- Weeks, M. E. (1932 The discovery of the elements. III. Some eighteenth-century metals. *Journal of Chemical Education*, **9**, 22-30, <https://doi.org/10.1021/ed009p22>

Извори фотографија

1. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Azurite_from_China.jpg
2. <http://enciklopedijakristala.blogspot.com/2012/03/malahit.html>
3. <https://wellcomecollection.org/works/wwbegzn2/images?id=nk5ctq66>
4. Naci Yavuz/Shutterstock
5. Naci Yavuz/Shutterstock
6. Naci Yavuz/Shutterstock
7. Naci Yavuz/Shutterstock
8. Natata/Shutterstock
9. Natata/Shutterstock
10. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:AGMA_Klepsydra_-_Water_Clock_2.JPG
11. andrew1998/Shutterstock
12. Naci Yavuz/Shutterstock
13. Naci Yavuz/Shutterstock
14. Nada Popsavin
15. Naci Yavuz/Shutterstock
16. Nada Popsavin
17. <https://openclipart.org/detail/332779/founder-of-alchemy>
18. AlexVector/Shutterstock
19. <https://picrly.com/amp/media/zosimos-distillation-equipment-a5e8de>
20. Hilmi Abedillah/Shutterstock
21. Hilmi Abedillah/Shutterstock
22. Morphart Creation/Shutterstock
23. Azuzl/Shutterstock
24. Hilmi Abedillah/Shutterstock
25. Hilmi Abedillah/Shutterstock
26. <https://www.flickr.com/photos/paullew/5178065080>
27. https://vignette.wikia.nocookie.net/catechism/images/2/21/Thomas_Aquinas_005.png/revision/latest?cb=20190525212159
28. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Portrait_of_George_Agricola_Wellcome_M0015486.jpg
29. <https://www.flickr.com/photos/jsjgeology/15239912852>
30. A.Sych/Shutterstock
31. Mila Gagić
32. https://snl.no/Hennig_Brand
33. <https://www.flickr.com/photos/snarfel/3713276222>

34. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Title_page_of_Commentariorum_alchemy_miae_Wellcome_L0040759.jpg
35. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Portrait_of_J.B._van_Helmont,_Aufgang...1683_Wellcome_L0003194.jpg
36. <https://wellcomecollection.org/works/tvvbjtce?wellcomeImagesUrl=/indexplus/image/M0006615.html>
37. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Torricelli_experiment_schema.svg
38. Fouad A. Saad/Shutterstock
39. <https://garystockbridge617.getarchive.net/media/sceptical-chymist-1661-boyle-title-page-aq18-3-6ad0fa>
40. <https://www.flickr.com/photos/uofglibrary/3584716999/in/photostream/>
41. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:J._Mayow,_Tractatus_quinque_medico-physici,_Wellcome_L0022784.jpg
42. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Georg_Ernst_Stahl,_Line_engraving,_1715,_Wellcome_V0005595.jpg
43. Нада Попсавин
44. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Portrait_of_Joseph_Black_Wellcome_M0002572.jpg
45. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Portrait_of_Daniel_Rutherford_Wellcome_M0008095.jpg
46. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Henry_Cavendish,_Chemist,_1731-1810_Wellcome_M0014171.jpg
47. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Apparatus_regarding_factitious_air,_Henry_Cavendish,_1766_Wellcome_L0002927.jpg
48. <https://picryl.com/media/joseph-priestley>
49. https://snl.no/Carl_Wilhelm_Scheele
50. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Antoine_Laurent_Lavoisier_%281743-%E2%80%931794%29_and_His_Wife_%28Marie_Anne_Pierrette_Paulze,_1758%E2%80%931836%29_MET_DP-13140-002.jpg
51. https://snl.no/Mikhail_Lomonosov
52. Саша Хорват
53. <https://www.flickr.com/photos/fdctsevilla/4840060475>
54. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:M%C3%A9thode_de_Nomenclature_Chimique.jpg
55. https://sr.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D0%B0%D1%82%D0%BE%D1%82%D0%B5%D0%BA%D0%B0:Lavoisier_-_Trait%C3%A9%20%C3%A9l%C3%A9mentaire_de_chimie.djvu?page=3
56. <https://picryl.com/media/scientific-apparatus-used-by-lavoisier-in-studying-chemical-reactions-in-combustion>

Извори фотографија

57. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Portrait_of_Louis_Proust,_Wellcome_L0006972.jpg
58. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Portrait_of_Comte_Claude_Louis_Berthollet_%281749-1822%29,_Wellcome_M0004639.jpg
59. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Lemery%27s_corpuscles.svg
60. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:John_Dalton,_Line_engraving_by_W.H._Worthington,_1823,_afte_Wellcome_V0001445.jpg
61. Нада Попсавин
62. pOrbital.com /Shutterstock
63. pOrbital.com/Shutterstock
64. VectorMine /Shutterstock
65. https://snl.no/Amedeo_Avogadro
66. <https://freesvg.org/satz-von-avogadro>
67. Marzolino/Shutterstock
68. Нада Попсавин
69. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Portrait_of_Michael_Faraday_%281791-1867%29,_Wellcome_M0002002.jpg
70. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Portrait_of_Sir_Humphry_Davy,_1st_Baronet,_FRS_%281778-%E2%80%93_1829%29,_Wellcome_M0004638.jpg
71. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Friedrich_W%C3%B6hler_Litho2.jpg
72. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Justus_von_Liebig_NIH.jpg
73. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Liebigmuseum_Elementaranalyse.jpg
74. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Auguste_Laurent2.JPG
75. https://snl.no/Charles_Fr%C3%A9d%C3%A9ric_Gerhardt
76. https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/bb/Couper_Archibald_Scott.jpg
77. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Couper-s-molecule.jpg>
78. Нада Попсавин
79. https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/b3/Molecular_Model_of_Methane_Hofmann.jpg
80. <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/fa/Frkekul%C3%A9.jpg>
81. Нада Попсавин
82. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Benzene_omp.svg
83. Саша Хорват
84. Саша Хорват
85. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Louis_Pasteur_%281822-1895%29,_microbiologist_and_chemist,_Wellcome_M0005223.jpg
86. Саша Хорват
87. https://en.wikipedia.org/wiki/Enantiomer#/media/File:Milchs%C3%A4ure_Enantiomerenpaar.svg

Извори фотографија

88. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ch4-structure.png>
89. Нада Попсавин
90. Саша Хорват
91. https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/7/7e/Chair_Bat_Conformers_Formulae_V.1.svg/1280px-Chair_Bat_Conformers_Formulae_V.1.svg.png
92. Саша Хорват
93. Нада Попсавин
94. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Leopold_Ruzicka_ETH-Bib_Portr_00239.jpg
95. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Vladimir_Prelog_ETH-Bib_Portr_00214.jpg
96. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Robert_Wilhelm_Bunsen_\(HeidICON_53016\)_ \(cropped\).jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Robert_Wilhelm_Bunsen_(HeidICON_53016)_ (cropped).jpg)
97. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Gustav_Robert_Kirchhoff_%28HeidICON_33482%29.jpg
98. http://www.ioe.cas.cn/sq50/gdkp/202010/t20201013_5715545.html
99. MoFarouk/Shutterstock
100. Honourr/Shutterstock
101. Нада Попсавин
102. <http://estudandoquimicagratis.blogspot.com/2015/05/tabela-periodica.html>
103. Honourr/Shutterstock
104. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Periodic_table_Meyer_1864.png
105. <https://www.pinterest.com/pin/374995106443649883/>
106. pOrbital.com /Shutterstock
107. <https://picryl.com/media/mendeleev-photographische-gesellschaft-3-7cebd1?action=upgrade>
108. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Mendeleev%27s_1869_periodic_table.svg
109. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Periodic_table_by_Mendeleev,_1871.svg
110. https://www.periodni.com/gallery/download_image.php?name=discovery_of_rare_earth_elements.png&source=history_of_rare_earth_elements.html
111. <https://loc.getarchive.net/media/william-ramsay>
112. <https://picryl.com/media/glenn-t-seaborg-standing-in-front-of-the-periodic-table-with-the-ion-exchanger-9f445a>
113. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Borane_%26_Diborane.jpg
114. Саша Хорват
115. Саша Хорват
116. Саша Хорват
117. Morphart Creation/Shutterstock
118. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:ChemicalPrinciplesFig2-5.jpg>

Извори фотографија

119. https://snl.no/Nicolas_L%C3%A9onard_Sadi_Carnot
120. <https://picryl.com/amp/media/rudolf-clausius-02-8a1d01>
121. magnetix/Shutterstock
122. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Guldberg_und_Waage_01.jpg
123. https://en.wikipedia.org/wiki/Osmotic_pressure#/media/File:Osmosis_diagram.svg
124. https://denstoredanske.lex.dk/Svante_August_Arrhenius
125. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Van_%27t_Hoff_und_Ostwald_01.jpg
126. SamRapheal /Shutterstock
127. Sergey Merkulov/Shutterstock
128. Саша Хорват
129. Patricia F. Carvalho/Shutterstock
130. udaix/Shutterstock
131. Sergey Merkulov/Shutterstock
132. VectorMine/Shutterstock
133. Nostagrams/Shutterstock
134. Sergey Merkulov/Shutterstock
135. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Drawing_of_Sommerfeld_atom.jpg
136. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Niels_Bohr_Portrait.jpg
137. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cubical_atom_1.svg
138. Саша Хорват
139. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Gilbert-Newton-Lewis.jpg>
140. Net Vector/Shutterstock
141. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Leblanc_process_reaction_scheme.svg
142. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Solvay_process_reaction_scheme.svg
143. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bundesarchiv_Bild_183-S13651,_Fritz_Haber.jpg
144. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:1908_Carl_Bosch_%281874-1940%29.jpg
145. Francisco Sandoval Guate/Shutterstock
146. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:DWR_Colours,_Erquinghem_Lys,_France_\(RLH\)_2005-11-12.JPG](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:DWR_Colours,_Erquinghem_Lys,_France_(RLH)_2005-11-12.JPG)
147. Sashkin/Shutterstock
148. ziedonis/Shutterstock
149. Toa55/Shutterstock
150. Bacsica/Shutterstock
151. <https://picryl.com/media/dr-thomas-midgley-jr>



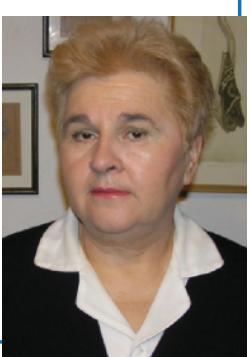
Др Саша А. Хорват је доцент на Катедри за методику наставе хемије, Природно-математичког факултета у Новом Саду. Докторирао је 2018. године из области Методике наставе хемије. Члан је Српског хемијског друштва и Друштва предметних дидактичара Србије. Сарадник је Завода за унапређивање образовања и васпитања. Од 2022. године председник је Комисије за лиценце наставника хемије Министарства просвете. Од 2021. године је члан уредништва часописа *Problems of Education in the 21st Century*, а од 2023. године је члан уредништва часописа J-PEK.



Др Тамара Н. Рончевић је доцент на Катедри за методику наставе хемије, Природно-математичког факултета у Новом Саду. Докторирала је 2015. године из области Методике наставе хемије. Члан је Српског хемијског друштва и Друштва предметних дидактичара Србије. Сарадник је Завода за унапређивање образовања и васпитања. Од 2019. године је члан уредништва часописа J-PEK.



Др Душица Д. Родић је ванредни професор на Катедри за методику наставе хемије, Природно-математичког факултета у Новом Саду. Докторирала је 2015. Из области Методике наставе хемије. Потпредседник је Друштва предметних дидактичара Србије и члан Српског хемијског друштва. Члан је Републичке комисије за основношколска такмичења из хемије и сарадник Завода за унапређивање образовања и васпитања. Од 2018. године је члан уредништва међународног часописа *Journal of Baltic Science Education*, а од 2021. године часописа *Journal of Chemical Education*, чији је и по-дручни уредник од 2023. године.



Др Мирјана Д. Сегединац је редовни професор у пензији Катедре за методику наставе хемије, Природно-математичког факултета у Новом Саду. Докторирала је 1992. из области Методике наставе хемије. Члан је Српског хемијског друштва и Друштва предметних дидактичара Србије. Била је дугогодишњи сарадник Завода за унапредивање квалитета образовања и васпитања. Од 2014. је члан уредништва часописа *Journal of Subject Didactics*.