

REFERATI

MAGNETIZAM I KEMIJA

Smiljko Ašperger

Kod rješavanja konstitucije mnogih kemijskih spojeva, naročito kompleksnih, igraju magnetska svojstva dotičnog spoja često veoma značajnu ulogu. Iako su fizikalne metode bile oduvijek važno sredstvo za rješavanje konstitucije kemijskih spojeva, naročito kristalografske, optičke i električne metode, ipak su se magnetska svojstva materije počela iskorišćivati mnogo kasnije. Tek sistematska ispitivanja W. Klemm-a, Lewis-a, van Vleck-a, E. Hückel-a, L. Pauling-a, P. Pascal-a i drugih¹⁾, u vezi s velikim napretkom atomske fizike, omogućila su, da su se iz vladanja materije u magnetskom polju mogli stvarati zaključci u vezi sa konstitucijom dotičnog spoja.

Općenito vlada mišljenje, da primjena magnetskih mjerenja u kemiji zahtijeva temeljito poznavanje svih pojedinosti u vezi s unutarnjom građom materije, dakle temeljito poznavanje teoretske fizike, napose kvantne mehanike. S druge pak strane vlada mišljenje, da eksperimentiranje u tom području zahtijeva kompliciranu aparaturu, pa je sve to možda uzrokom, da je kod nas ovo područje fizikalne kemije relativno malo poznato.

Eksperimentatori na tom području naprotiv ističu, da je aparatura, potrebna za magnetska mjerenja veoma jednostavna, a rukovanje tom aparaturom jedva da je nešto kompliciranije od rukovanja analitičkom vagom. Eksperimentalne poteškoće u radu javljaju se tek u izvanrednim slučajevima, ako je potrebno vršiti mjerenja kod veoma niskih temperatura, ili su pak potrebna izvanredno jaka magnetska polja.

Što se pak tiče teoretske spremlje, potrebne za eksperimentiranje na području magnetokemije, ističe se, da doista ima mnogo problema, za rješavanje kojih je potrebno dosta veliko teoretsko znanje; no s druge pak strane ističe se također, da ima mnogo praktičnih problema, često veoma važnih za industriju i praksu, koji se mogu rješavati s minimalnim poznavanjem, kako teorije magnetizma, tako i moderne atomistike.

Osnovni magnetski pojmovi

Protječe li električna struja metalnim svitkom, javlja se unutar svitka i izvan njega magnetsko polje. Prema definiciji jedinični magnetski pol je onaj, koji na isto tako jaki pol u udaljenosti od 1 cm djeluje silom od jednog dina. Jakost magnetskog polja mjeri se u oersted-ima. Magnetsko polje jako je 1 oersted, ako na jedinični magnetski pol u udaljenosti od 1 cm djeluje silom od 1 dina.

Daljnji pojam, s kojim se često susrećemo u području magnetizma, jest magnetski moment M nekog magneta, a pod tim pojmom razumijevamo produkt između jakosti magnetskog pola p i duljine magneta l ($M = p \cdot l$).

Teče li električna struja jakosti I u krugu i pritom zatvara površinu F , može se pokazati (v. udžbenike fizike), da je magnetski moment M

¹⁾ W. Klemm, *Magnetochemie*, Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1936.

ovakvog kruga struje jednak produktu jakosti struje I i površine F , koju je zatvorio tok struje ($M = I \cdot F$).

Analogno i elektron, koji kruži oko atomske jezgre, stvara magnetsko polje i pokazuje magnetski moment. U ovom slučaju jakost struje jednaka je produktu naboja elektrona e i kružne frekvencije ν . Označimo li radius putanje elektrona sa r , to magnetski moment m elektrona ima vrijednost

$$m = e \nu r^2 \pi.$$

Za slučaj, da elektron kruži na svojoj osnovnoj putanji može se iz ove jednačbe izračunati, da je najmanja moguća vrijednost magnetskog momenta $9,24 \cdot 10^{-21}$ oersted $\cdot$ cm³), odnosno 5564 oersted $\cdot$ cm³/mol. Ta jedinica magnetskog momenta označuje se kao »Bohr-ov magneton«.

Paramagnetizam i diamagnetizam

Prema vladanju u magnetskom polju mogu se sve tvari podijeliti u diamagnetične i paramagnetične. Diamagnetične tvari pružaju magnetskim silnicama veći otpor od vakuuma, i zbog toga ih vanjsko magnetsko polje odbija. Paramagnetične tvari propuštaju naprotiv magnetske silnice bolje od vakuuma, pa ih vanjsko polje privlači. Kod feromagnetičnih tvari je to privlačenje naročito jako, kao na pr. kod Fe₃O₄, ili α -željeza.

Promatramo izolirani atom, na pr. atom vodika. Kod tog atoma može i jezgra, s obzirom na to, da rotira oko vlastite osi (spin), pokazati magnetski moment. No vrijednost tog momenta je, zbog velike mase jezgre, tako malena, da se rijetko na nj obaziremo. Što se pak tiče elektrona, to on pokazuje magnetski moment i s obzirom na svoje kruženje oko jezgre i s obzirom na kruženje oko svoje osi, tako da kod elektrona razlikujemo magnetski moment putanje i magnetski moment spina.

Putanje elektrona su kružne ili eliptične, kod čega eliptične putanje mogu imati različite ekscentricitete. Za karakteriziranje elektronske putanje uz glavni kvantni broj n potreban je, dakle, i nuzkvantni broj. U početku je nuzkvantni broj k bio mjera za ekscentricitet elipse. Kasnije je taj broj k zamijenjen brojem l , koji je za 1 manji od k . Detaljna analiza atomskih spektara je pokazala, da nuzkvantni broj l može primiti sve vrijednosti od $n-1$ do uključivo 0.

Izrazimo li magnetske momente elektronske putanje i magnetski moment elektronova spina u magnetonima kao jedinicama magnetskog momenta, može se pokazati, da je moment putanje $\mu_l = \sqrt{l(l+1)}$, gdje

*) Iz Coulomb-ova zakona $K = \frac{p_1 \cdot p_2}{r^2}$ (K je sila, kojom magnetski pol jakosti p_1 djeluje na pol jakosti p_2 u udaljenosti r) slijedi, da jakost pola ima dimenzije [dužina] $\times$ [$\sqrt{\text{sila}}$]. Kvadriranjem dolazimo do izraza:

$$[\text{jakost pola}]^2 = [\text{površina}] \times [\text{sila}] \quad (1)$$

Budući da je jakost polja definirana kao $\frac{[\text{sila}]}{[\text{jakost pola}]}$, to možemo napisati i slijedeću relaciju:

$$[\text{sila}] = [\text{jakost pola}] \times [\text{jakost polja}] \quad (2)$$

Uvrštavanjem izraza (2) u izraz (1) dolazimo do jednačbe

$$[\text{jakost pola}] = [\text{površina}] \times [\text{jakost polja}].$$

Za magnetski moment $M = p \cdot l$ dobivamo dimenzije:

$$M = [\text{površina}] \times [\text{jakost polja}] \times [\text{dužina}] = [\text{jakost polja}] \times [\text{volumen}].$$

Zato magnetski moment ima dimenzije oersted $\cdot$ cm³.

je l spomenuti nuklearni broj. Budući da l može imati i vrijednost 0, to μ_l može također biti jednak nuli.

Veličina spinovog magnetskog momenta μ_s je ista kod svih elektrona, a iznosi 1,73 magnetona ($\mu_s = 1,73 \mu_0$, gdje je μ_0 simbol za magneton).

Analiza spektara pokazala je, da magnetski momenti elektronskih putanja i magnetski momenti spinova ne predstavljaju ni u kojem slučaju jednu cjelinu, naprotiv, momenti spina međusobno se pojačavaju odnosno oslabljuju, i u tom svom uzajamnom djelovanju vladaju se tako, kao da moment putanje uopće ne postoji. Analogno je i sa momentima putanja, koji se opet vladaju kao da moment spina ne postoji. Tako nastali zajednički moment spinova i zajednički moment putanja daju tek jednu rezultantu, koja kao ukupni moment određuje magnetska svojstva neke tvari. U mnogim slučajevima je taj ukupni moment jednak nuli, a to će biti uvijek onda ako atom ili jon imaju popunjene elektronske ljuske, kao što je to slučaj kod plemenitih plinova i jona, koji su postigli stabilnost svoga stanja. Kod ovakvih atoma, odnosno jona, očituju se samo diamagnetična svojstva.

Paramagnetizam počiva u biti na magnetskom momentu spinova. Taj moment dolazi do izražaja samo onda, kada elektron kruži sam po putanji. Tako je na pr. H-atom paramagnetičan. Naprotiv se magnetski momenti spina poništavaju, kada dva elektrona kruže na istoj putanji, jer su tada smjerovi spinova antiparalelni. Ako su svi elektroni nekog atoma ili jona svrstani u parove, tada je spoj diamagnetičan. To je na pr. slučaj kod spomenutih plemenitih plinova, ili na pr. jona Ag^+ , P^{+++} , Sn^{++} i t. d.

Magnetski moment pojedinih elektrona može se mjeriti i onda, kada je većina elektrona dotičnog jona svrstana u parove, kao što je to kod jona onih atoma s većim rednim brojem, na pr. kod Cr^{+++} jona. Kod ovog su jona elektroni razmješteni po putanjama slijedećim redom: 2, 8, 8 + 3; Cr^{+++} jon ima dakle tri slobodna elektrona i zbog toga je paramagnetičan.

Paramagnetizam i diamagnetizam mogu se mjeriti tako, da se određuje težina dotične tvari u magnetskom polju, kojeg jakost raste u smjeru sile teže, t. j. u smjeru, u kojem tijelo pada. U takovom magnetskom polju su paramagnetične tvari teže, jer ih magnetsko polje privlači, dok su diamagnetična tijela lakša, jer ih magnetsko polje odbija.

Na maleno paramagnetično ili diamagnetično tijelo volumena v djeluje u magnetskom polju jakosti H u smjeru x sila $K = \kappa \cdot v \cdot H \cdot \frac{\delta H}{\delta x}$ gdje je κ koeficijent magnetiziranja, a jednak je produktu od magnetskog susceptibiliteta χ (vidi dalje »Magnetski susceptibilitet«) i specifične težine tijela [za uzduh (18°C) je na pr. $\kappa \cdot 10^6 = +0,029$, za vodu (18°C) $\kappa \cdot 10^6 = -0,720$, svedeno na vakuum ($\kappa = 0$)]. U homogenom magnetskom polju sila K ne dolazi do izražaja. Nehomogeno magnetsko polje tjera paramagnetično tijelo u područje jačeg magnetskog polja, a diamagnetično tijelo u područje slabijeg magnetskog polja. Zbog toga se dugoljasta paramagnetična tijela, obješena o nit između približno točkastih polova jakog elektromagneta, postavljaju paralelno s pravcem samog polja u smjeru polova, dok diamagnetična tijela zauzimaju položaj okomit na smjer magnetskog polja.

Nalazi li se tijelo s koeficijentom magnetiziranja κ u sredstvu s koeficijentom magnetiziranja κ_0 , tada je diferencija $\kappa - \kappa_0$ odlučna kod djelovanja magnetskog polja na tijelo.

Određivanje koeficijenta magnetiziranja odnosno magnetskog susceptibiliteta metodom vaganja. Valjak presjeka q cm², kojega se magnetska svojstva ispituju, objesi se na krak veoma precizne analitičke vage, i to tako, da donji krak valjka uđe u magnetsko polje između polova jakog elektromagneta. Polje je na tom mjestu po mogućnosti što jednoličnije, a jakost mu je ovdje H . Gornji kraj valjka je u znatno slabijem magnetskom polju jakosti H' . Koeficijent magnetiziranja valjka je χ . Nakon što se pusti električna struja u elektromagnet, dolazi do mikroskopskog pomaka valjka, koji se kompenzira utegom od m grama. Sredstvo, koje okružuje valjak, ima koeficijent magnetiziranja χ_0 . U tom slučaju vrijedi relacija:

$$\chi - \chi_0 = \frac{2m \cdot g}{q(H^2 - H'^2)},$$

gdje je g akceleracija sile teže. H'^2 se obično zanemaruje.

Metoda se može upotrebiti i za tekućine, ako se namjesto valjka na krak vage objesi staklena cjevčica s ispitivanom tekućinom. Diferencija $\chi - \chi_0$, koja se na taj način može odrediti, mjerodavna je za »ponderomotorijsko djelovanje« magnetskog polja na dotično tijelo. Množenjem koeficijenta magnetiziranja sa specifičnom težinom tijela dobivamo magnetski susceptibilitet χ dotičnog tijela, koji je za to tijelo karakteristična i uobičajena magnetska konstanta.

Ostale metode magnetskih mjerenja (mjerenje s pomoću torzione vage, manometrička metoda, otklanjanje struje metalnih atomskih para u vakuumu pomoću magnetskog polja i t. d.) vidi u udžbenicima i priručnicima eksperimentalne fizike.

Paramagnetizam i diamagnetizam u kemiji kompleksnih spojeva. Veoma se često može iz veličine paramagnetizma zaključiti na karakter dotičnog spoja. Tako je na pr. Fe^{+++} jon, koji ima neparni broj elektrona (23), izrazito paramagnetičan. Raspored njegovih elektrona po putanjama je slijedeći: 2, 8, 8 + 5. Fe^{+++} ima dakle pet slobodnih elektrona. Svaki onaj kemijski spoj, koji sadrži Fe^{+++} mora biti dakle paramagnetičan. To je na pr. slučaj sa $\text{Na}_3[\text{FeF}_6]$. Joni Na^+ i F^- ne mogu dakle biti paramagnetični. No čitav je spoj paramagnetičan, i utvrđeno je, da veličina njegova paramagnetizma odgovara paramagnetizmu Fe^{+++} jona. Fe^{+++} mora, dakle, u tom spoju postojati kao takav. Spomenuti spoj je prema tome »adicioni kompleks« od Fe^{+++} , Na^+ i F^- jona.

Kalijev ferocijanid $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ je naprotiv diamagnetičan. To je dokaz, da u tom spoju željezo nije u obliku Fe^{++} , jer je i fero-jon paramagnetičan, kako to pokazuju magnetska mjerenja. U kalijevom ferocijanidu 6 cijanidnih jona $[\text{C}::\text{N}]^-$ unose po jedan svoj elektronski par u elektronsku ovojnicu Fe^{++} i tako povisuju broj elektrona Fe^{++} jona od 24 na 36; na taj način željezo poprima diamagnetičnu konfiguraciju plemenitog plina kriptona (redni broj 36). $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ nije dakle »adicioni kompleks« od K^+ , Fe^{++} i CN^- jona, već »prožimni kompleks«.

Kod rješavanja konstitucije kompleksnih spojeva ne mogu nas magnetska mjerenja baš uvijek dovesti do rezultata. Tako nam na pr. magnetska mjerenja ne mogu omogućiti rješavanje konstitucije SO_4^{--} jona. Sam SO_4^{--} jon je diamagnetičan. No i S^{6+} je diamagnetičan, jer sa svojih 10 elektrona ima zatvorenu stabilnu konfiguraciju neona. Bez obzira dakle na to, da li se kod SO_4^{--} jona radi o »adicionom kompleksu« ili »prožimnom kompleksu«, mora SO_4^{--} biti u svakom slučaju diamagnetičan.

Magnetski susceptibilitet

Stavimo li neko tijelo u homogeno magnetsko polje, onda će to tijelo, u slučaju da je diamagnetično, razrijediti silnice homogenog magnetskog polja, t. j. kroz samo tijelo prolazit će manje silnica nego kroz polje. Obrnuto, ako je tijelo paramagnetično, onda će zgusnuti silnice, tako da će kroz samo tijelo prolaziti više silnica nego kroz magnetsko polje. Unutar samog tijela nema više magnetsko polje jakost H unego $H \pm H'$, već

prema tome, da li je paramagnetično ili diamagnetično. Odnos $\frac{H \pm H'}{H}$ naziva se »magnetski permeabilitet«. Kod paramagnetičnih tijela $\frac{H + H'}{H} > 1$, a kod diamagnetičnih tijela $\frac{H - H'}{H} < 1$. Kvocijent $\frac{\pm H'}{H \cdot 4\pi}$ naziva se magnetskim susceptibilitetom. Paramagnetski suscepti-

bilitet $\frac{+H'}{H \cdot 4\pi} > 0$, dakle pozitivan a diamagnetski susceptibilitet $\frac{-H'}{H \cdot 4\pi} < 0$, dakle negativan. Paramagnetski i diamagnetski susceptibiliteti svode se uvijek na 1 gram-mol tvari, pa se dobivaju t. zv. »molarni susceptibiliteti χ_{mol} «. Molarni susceptibilitet χ_{mol} neke tvari sastoji se, dakle, od dva člana, diamagnetskog dijela χ_{dia} i paramagnetskog dijela χ_{para} . χ_{dia} javlja se kod svih tvari bez razlike, jer u svim tvarima kruže elektroni, na čije kruženje utječe vanjsko magnetsko polje. χ_{para} javlja se naprotiv samo onda, ako dotično tijelo pokazuje prema vani permanentni magnetski moment, kakav pokazuju sva paramagnetična tijela.

Diamagnetski molarni susceptibilitet χ_{dia} ne ovisi o temperaturi, jer temperatura ne djeluje na brzinu kruženja elektrona po putanji, ni na brzinu rotacije elektrona oko svoje osi. Paramagnetski molarni susceptibilitet χ_{para} je naprotiv obrnuto proporcionalan apsolutnoj temperaturi (Curie-ov zakon):

$$\chi_{\text{para}} = \frac{M^2}{3R} \cdot \frac{1}{T}.$$

(U jednadžbi je M magnetski moment tvari, preračunan na 1 gram-mol; R je plinska konstanta). Atomi, zbog svojih magnetskih momenata, predstavljaju naime slične magnete, koje sređuje magnetsko polje, tako da se sjeverni pol malog molekularnog magneta usmjeri prema južnom polu izvanjskog magneta. Povišenje temperature pojačava molekularna gibanja i tako narušava red, koji vanjsko magnetsko polje nastoji uspostaviti.

Ovisnost χ_{para} od temperature točnije je prikazana Weiss-ovim zakonom

$$\chi_{\text{para}} = \frac{M^2}{3R} \cdot \frac{1}{(T - \theta)},$$

gdje je θ korekcionni član, kojega značenje nije teoretski posve jasno. Ta jednadžba vrijedi za veliki temperaturni interval.

Izvrše li se dva određivanja paramagnetskog susceptibiliteta χ_{para} kod dviju temperatura T' i T'' , mogu se napisati dvije jednadžbe:

$$\chi'_{\text{para}} = \frac{M^2}{3R} \cdot \frac{1}{(T' - \theta)}$$

$$\chi''_{\text{para}} = \frac{M^2}{3R} \cdot \frac{1}{(T'' - \theta)}$$

Iz ovih se relacija može izračunati magnetski moment M dotične tvari.

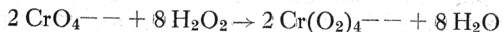
Do magnetskog momenta neke tvari može se dakle doći relativno jednostavno i to, kako vidimo, na osnovu određivanja ovisnosti molarnog paramagnetskog susceptibiliteta χ_{para} od temperature.

Mogućnosti primjene magnetskih mjerenja u anorganskoj kemiji

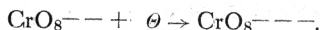
Direktno izračunavanje magnetskog momenta veoma je komplicirano, jer je sveukupni moment, što ga pokazuje neka molekula, nastao na veoma zamršen način, i to kao rezultanta svih pojedinačnih momenata elektronskih putanja i spinova. Uspije li ipak ovakav račun, kojem je osnov neka supponirana kemijska konstitucija, i dade li taj račun isti rezultat za magnetski moment, kao što je i onaj, dobiven na temelju eksperimentalnog određivanja temperature funkcije molarnog paramagnetskog susceptibiliteta χ_{para} , to je onda konstitucija dotičnog spoja nedvojbeno dokazana.

Kao primjer za tu metodiku rada navodimo rješenje konstitucije peroksi-kromata Me_3CrO_8 (Me je jednovalentni metalni jon). Taj spoj nastaje djelovanjem 30%-nog vodikovog peroksida na alkali-kromate, uz hlađenje ledom.

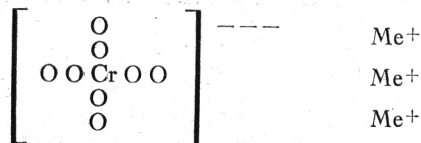
Prema jednadžbi



očekivali bismo peroksi-kromat sastava Me_2CrO_8 , u kojem je krom šesterovalentan. No Me_2CrO_8 je tako jak oksidans, da oksidira OH^- u H_2O_2 , a sam se reducira prema jednadžbi:



Ako je formula tog peroksikromata Me_3CrO_8 , mogla bi se složiti elektronska formula



u kojoj bi krom bio peterovalentan. Ako se formula Me_3CrO_8 udvostruči ($\text{Me}_6\text{Cr}_2\text{O}_{16}$), mogla bi se složiti i takova formula, u kojoj bi krom bio šesterovalentan. Magnetska mjerenja daju magnetski moment od 1,7 magnetona. S druge pak strane mogao se za Cr^{V} izračunati magnetski moment, kao rezultanta svih pojedinačnih momenata putanja i spinova, i računom dobivena vrijednost iznosi 1,7 magnetona, a to se potpuno slaže s eksperimentalno dobivenom vrijednošću. Formula crvenog peroksi-kromata je dakle Me_3CrO_8 .

Vidimo, prema tome, da se na osnovu magnetskih mjerenja mogu stvarati važni zaključci s obzirom na unutrašnju strukturu materije.

Kod posve principijelnog rješavanja konstitucije, odnosno karaktera neke tvari, koja je nosilac stanovitih magnetskih svojstava, može poslužiti tabela 1. (prema W. Klemm, loc. cit.).

Nosioći magnetskih svojstava pod 1) i 2) u tabeli 1, dovode nas do diamagnetizma, odnosno paramagnetizma, o čemu je već bilo govora.

U slučaju 3) radi se o kristalnoj rešetki, sastavljenoj iz čestica s magnetskim momentom i labavim atomskim vezama s antiparalelnim spinom. U ovom slučaju momenti spinova se poništavaju, a rezultira antiferomagnetičnost.

magnetizam. Paramagnetizam ne nestaje posvema, jer su atomske veze labave i s povišenjem temperature dolazi do njihova cijepanja, pa moment spina djelomično ipak dolazi do izražaja.

Tabela 1

Br.	Nosilac magnetskih svojstava	Oblik u kojem se magnetizam pojavljuje	Susceptibilitet χ	Ovisnost od temperature
1)	atomi, joni i molekule bez magnetskog momenta	diamagnetizam	negativan, veoma malen	nula
2)	atomi, joni i molekule s magnetskim momentom	normalni paramagnetizam	pozitivan, malen	$\chi \sim C/T$
3)	rešetke iz čestica s magnetskim momentom i labavim atomskim vezama s antiparalelnim spinom	antiferomagnetizam	pozitivan, veoma malen	veoma mala
4)	rešetke iz čestica s magnetskim momentom i labavim atomskim vezama s paralelnim spinom	feromagnetizam	pozitivan, veoma velik	kod Curie-ove temperature pad u skoku
5)	elektronski plin	paramagnetizam elektronskog plina	pozitivan, veoma malen	veoma mala

Najvažniji oblici u kojima se pojavljuje magnetizam (prema W. Klemm-u).

U 4) slučaju paralelni spin uzrokuje feromagnetizam, s pozitivnim vrlo velikim susceptibilitetom. Za industriju je ova magnetska pojava veoma važna. Od kemijskih elemenata ovoj grupi pripadaju samo Fe, Co, Ni i Gd. Najvažnija osobina feromagnetičnih tvari je u tome, što one pod utjecajem kružnog toka električne struje postaju i sami magneti.

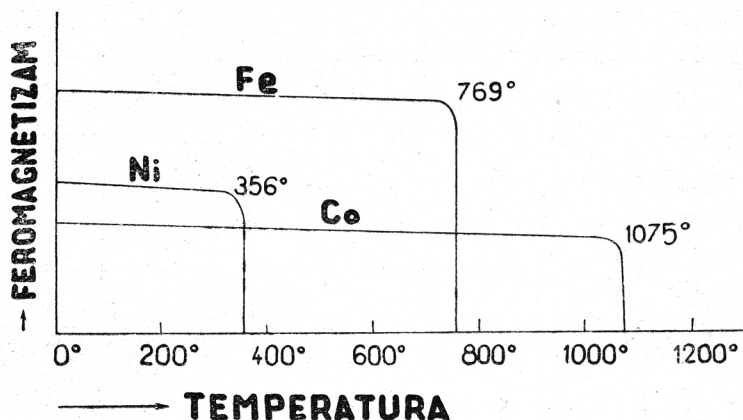
Feromagnetizam se javlja kao osobina agregata atoma, a ne kao osobina pojedinačnih atoma. Zbog toga svako narušavanje pravilnosti u grupaciji pojedinih atoma utječe presudno na feromagnetizam. Temperatura narušava pravilan raspored atoma u agregatu. Zbog toga je za feromagnetične tvari karakteristična ona temperatura, kod koje feromagnetizam iščezava (Curie-ova točka). Za željezo ona iznosi 769°, za kobalt 1075°, a za nikalj 356°C. Kod gadolinija leži ta točka veoma nisko, kod 16°C. Curie-ove točke se uvijek podudaraju s prelazom jedne od alotropskih modifikacija dotičnog elementa u drugu (vidi sl. 1.).

Nalazi li se materija u metalnom stanju, tada pojedini elektroni uopće više ne pripadaju atomima, već su slobodni u obliku »elektronskog plina«. U tom slučaju (vidi pod 5) tabela 1.) najveći je broj elektrona u obliku parova s antiparalelnim spinom. Samo vrlo mali broj elektrona je bez para i u podraženom stanju. Broj tih podraženih elektrona raste s povišenjem temperature. Magnetska mjerenja pokazuju, da u tom slučaju rezultira slabi paramagnetizam, praktički neovisan od temperature.

Dakle, čak i onda, kada je spin elektrona antiparalelan, paramagnetizam ne iščezava potpuno.

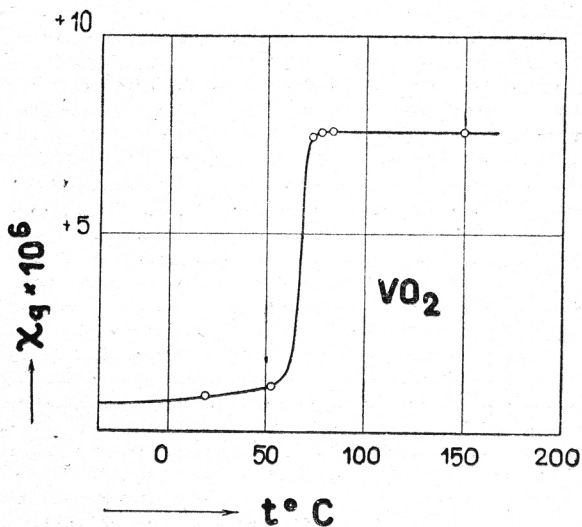
Kao što nam pokazuje sl. 1., mogu se magnetskim mjerenjima zapaziti preobražajne točke kod čvrste materije. Naročito su važna takova

zapažanja onda, kada se paralelno ne dadu uočiti promjene u kristalnoj rešetki. Analogno, kako kod Curie-ove temperature u skoku iščezava feromagnetizam, tako se i veličina antiferomagnetizma može mijenjati u skoku. Sl. 2. pokazuje takovu promjenu kod vanadijeva dioksida (prema E. Hoschek-u i W. Klemm-u). Iznad »Curie-ove temperature« približava se efektivni magnetski moment vanadijeva dioksida vrijednosti od 1,73 magnetona, što odgovara magnetskom momentu »slobodnih« V^{4+} -jona.



Sl. 1.

Promjene u kristalnoj rešetki nisu u ovom slučaju zapažene.



Sl. 2.

Ovisnost susceptibiliteta vanadijeva dioksida od temperature (prema E. Hoschek-u i W. Klemm-u).

Magnetska mjerenja nailaze na stanovitu primjenu i u analitičkoj kemiji. Tako se na pr. magnetskim mjerenjima mogu uočiti tragovi tvari *a*, prisutne u tvari *b*, ako se *a* i *b* razlikuju u magnetskim svojstvima. Kod itrija se na pr. mogu zapaziti onečišćenja s ostalim elementima iz grupe rijetkih zemalja, čak i onda, kada su u količini od svega 0,01%; što više, može se u ovom slučaju provesti magnetskim mjerenjima i približna kvantitativna analiza.

Magnetskim mjerenjima mogu se vršiti i kinetička mjerenja, i to uvijek onda, kada reakcioni produkti imaju druga magnetska svojstva od reakcionih komponenata, a to je veoma čest slučaj.

Magnetskim mjerenjima može se odrediti i položaj ravnoteže kod neke reakcije. Na taj način određen je na pr. položaj ravnoteže u reakciji $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$; dušikov dioksid i njegov polimer imaju naime različita magnetska svojstva.

O primjeni magnetskih mjerenja u kemiji kompleksnih spojeva bilo je već govora. Također je na peroksi-kromatu, kao jednom primjeru, bilo pokazano, kakovu ulogu mogu imati magnetska mjerenja, kada je u pitanju konstitucija nekog spoja.

Vidimo, da je primjena magnetokemije u anorganskoj kemiji veoma raznolika, no ipak do danas magnetska mjerenja nisu naišla na neku izrazitiju primjenu u anorganskoj kemijskoj industriji. Može se očekivati, da će se u budućnosti magnetska mjerenja ipak najviše primijenjivati na metale.

Primjena magnetskih mjerenja u organskoj kemiji

Iako organski kemičari upotrebljavaju već odavna fizikalne metode kao pomoćno sredstvo kod rješavanja konstitucije organskih spojeva, ipak su se magnetska mjerenja stala upotrebljavati tek u najnovije vrijeme.

S obzirom na magnetska svojstva mogu se sve organske tvari podijeliti, posve principijelno, u diamagnetične i paramagnetične tvari. U vremenu od 1908—14 ispitao je P. Pascal sistematski mnoge diamagnetične organske spojeve i došao je do rezultata, da se ovdje radi o sličnom principu kao i kod molekularne refrakcije. Diamagnetski susceptibilitet neke molekule (χ_{dia}) daje se, naime, u prvoj aproksimaciji izračunati sumiranjem pojedinačnih vrijednosti atomskih susceptibiliteta ($\Sigma\chi_{\text{atom}}$) i veza ($\Sigma\chi_{\text{veza}}$).

$$\chi_{\text{dia}} = \Sigma\chi_{\text{atom}} + \Sigma\chi_{\text{veza}}.$$

Ta jednadžba omogućuje, da se kod više suponiranih mogućih konstitucionih oblika nekog spoja izračunaju diamagnetski susceptibiliteti χ_{dia} , a zatim se kao ispravna formula uzme ona, kod koje se izračunani diamagnetski susceptibilitet slaže s eksperimentalno dobivenim susceptibilitetom.

Pokazalo se, da većina izračunanih atomskih susceptibiliteta ima negativnu vrijednost (diamagnetski karakter), dok naprotiv, dvostrukoj i trostrukoj vezi odgovara pozitivan susceptibilitet (paramagnetski karakter). Prstenasti spojevi imaju najčešće negativni diamagnetski susceptibilitet. Podatke atomskih susceptibiliteta za neke atome, odnosno veze, sadrži tabela 2. Mjerenja su izvršili P. Pascal, djelomično Auwers i Bhattachaghar (v. R. Krellmann, loc. cit.).

U tabeli 2. začuđuje pozitivan atomski susceptibilitet kod dvostrukog veza između ugljikovih atoma. Na temelju uobičajenog načina pisanja elektronskih formula za dvostruki vez $\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{H} : \ddot{\text{C}} : : \ddot{\text{C}} : \text{H} \end{array} \right)$ ne može

se shvatiti uzrok njegova paramagnetskog susceptibiliteta, tako da se je moralo pretpostaviti, da uz »zasićeni oblik« na pr. kod etilena, dolazi u maloj količini i »nezasićeni oblik«, kao slobodni bi-radikal $\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H} : \ddot{\text{C}} : \ddot{\text{C}} : \text{H} \end{array} \right)$

U najnovije vrijeme vršeni su pokusi i na anizotropiji magnetskih svojstava. Tako su na pr. molekule mnogih aromatskih spojeva izrazito anizotropne. U tom slučaju magnetska svojstva nekog kri-

Tabela 2

A t o m o d n o s n o v e z a		Atomski susceptibilitet $\chi_A \times 10^6$
C		— 6,0
H		— 2,68
C	tercijarni u α -položaju prema O	— 1,3
C	kvarterni u α -položaju prema O	— 1,6
C	tercijarni ili kvarterni u β -položaju prema O	— 0,5
—O—	jednostavno vezan na dva različita C	— 4,6
O=	dvostruko vezan kod ketona i aldehida	+ 1,73
O=	dvostruko vezan u karboksilnoj skupini	— 2,5
O	vezan na N u nitrozo-skupini	+ 3,6
N	u aminima i nitrilima (alifatski)	— 5,8
N	u aminima i nitrilima (aromatski)	— 4,8
N	u heterocikličnim prstenima	— 12,4
F		— 6,6
Cl		— 20
Br		— 32
J		— 46
S		— 15
C=C	=	+ 5,5
N=N	=	+ 1,9
C=N	=	+ 8,5
C=S	=	— 5,6
C $\equiv$ C	$\equiv$	+ 0,77
C $\equiv$ N	$\equiv$	+ 0,8
benzolov prsten		— 3,3
naftalinski prsten		— 12
(C $\equiv$ C<=>) $\equiv$		— 1,6

stala s aromatskom molekulom ovise o položaju tog kristala u magnetskom polju, tako da se iz podataka o magnetskoj anizotropiji može zaključiti, kakav je položaj aromatske molekule u kristalu.

Sumarno rečeno, u modernoj organskoj kemiji magnetska mjerenja postala su neophodno potrebno pomoćno sredstva za rješavanje konstitucije organskih spojeva.

Vidjeli smo, da se na osnovu određivanja magnetskih svojstava materije mogu stvarati važni zaključci s obzirom na unutarnju strukturu materije. Pri tome treba naročito istaći, da sve te metode ni najmanje ne mijenjanju sastav ispitivane tvari, a dadu se primijeniti i na kristale, kod kojih su često zakazale one metode rada, koje se inače primjenjuju na plinsku i tekuću fazu. Magnetske metode upotrebljavaju se s uspjehom i kod kovina, kao i kod ostalih neprozirnih tvari, gdje se većina optičkih metoda ne može upotrebiti.

Magnetokemija je još u razvitku. Kakova će biti njena daljnja uloga u teoretskoj kemiji i kemijskoj praksi, pokazat će skoro budućnost.

LITERATURA

- W. Tilk i W. Klemm, Z. anorg. Chem., **240**, 355 (1939).
G. Grube i O. Winkler, Z. Elektrochem., **42**, 815 (1936).
S. S. Bhatnagar, Prakash i Hamid, J. Chem. Soc., **1938**, 1428.
K. S. Krishnan i S. Banerjee, Trans. Faraday. Soc., **35**, 385 (1939).
P. Ehrlich, Z. Elektrochem., **45**, 362 (1939).
W. Klemm, Z. Elektrochem., **45**, 583 (1939).
E. Muller, Z. Elektrochem., **45**, 593 (1939).
C. J. Gorter, Z. Elektrochem., **45**, 615 (1939).
R. Kremann, Physikalische Eigenschaften u. chemische Konstitution, Dresden und Leipzig 1943.
A. Eucken, Grundriss d. Physikalischen Chemie, Leipzig 1944.
Holleman-Wiberg, Anorganische Chemie, Berlin 1945.
K. Kohrausch, Praktische Physik, B. 2. Leipzig 1943.
B. V. Njekrasov, Neorganska hemija, Beograd 1948 (prijevod).

POTREBA PLANSKOG TRAZENJA RIJETKIH METALA U NAŠOJ ZEMLJI

V. N. Njegovan

Rijetki metali bili su prije predmet čisto teoretskog proučavanja; naročitog praktičkog značaja nisu oni imali. Razvojem nauke i tehnike sve je više rastao praktički značaj tih elemenata. Ja sam stoga već u mojim Osnovima hemije i u Kvalitativnoj analizi tim elementima posvetio više pažnje, nego što je to običaj u sličnim udžbenicima.

Nauka i tehnika danas traže rijetke metale i van njihovih već od prije poznatih nalazišta. U tu je svrhu trebalo izraditi vrlo osjetljive metode, koje će moći otkriti različite rijetke metale i onda, kad dolaze u vrlo malim količinama. Te su metode bile u početku mahom fizikalno-kemijskog karaktera. Kako rad s ovim metodama traži skupocjenu aparaturu i znatnu stručnu spremu, to one same po sebi nisu dovoljne za intenzivnije traženje rijetkih metala.

U najnovije su vrijeme nađene međutim za neke rijetke metale — i ako ne za sve — metode na bazi semimikroanalize, sa kojima se mogu i male količine nekih rijetkih metala jednostavno, lako i sigurno dokazati. Te metode možda nisu tako osjetljive kao na pr. spektroskopske, ali se

radi baš o tome, da se otkriju veće količine, koje jedino mogu da budu od praktičnog interesa.

Za sada bi došli u pitanje ovi elementi: germanij, galij, indij, talij, berilij i vanadij. Za ostale, koliko je meni poznato, nisu do sada izrađene sigurne mikrokemijske reakcije. Takovi se rijetki metali nalaze kao pratilci mnogih minerala, kakovi se kod nas nalaze često i u većim količinama.

Mislím dakle, da bi bilo korisno, kad bi se i u našoj zemlji organizovalo sistematsko traženje rijetkih metala, barem takovih, koji se lako mogu dokazati. U SSSR su već pred desetak godina počeli da se bave sistematskim traženjem takovih elemenata. Na Crvenom trgu bila je postavljena ogromna tabla periodičkog sistema, a simbol svakog u zemlji novo nađenog elementa zasjaó bi crvenim neonskim svjetlom.

Kako su metode za kvalitativan dokaz, a u nekim slučajevima i za kvantitativno određivanje, relativno jednostavne, mogli bi se, kao uz put, tim traženjem pozabaviti mnogi naši kemičari, koji bi imali interesa za to.

Ovoga puta mislim da na osnovu pristupne mi literature iznesem neke podatke, koji se odnose na germanij.

Izraziti minerali germanija nalaze se, kako je poznato, samo na tri mjesta za Zemlju i to: kao argirodit i ultrabazit u Saskoj, kao kenfildit u Boliviji i kao germanit u Jugozapadnoj Africi. Ipak se računa, da germanija ima u zemaljskoj kori tek nešto malo manje od kositra i olova. Računa se da germanija ima $2.10^{-5}\%$, kositra $9.10^{-5}\%$ a olova $1.10^{-4}\%$ od ukupnog broja atoma u zemaljskoj kori.

Germanij nađen je u svim silikatima, u kojima je tražen. Ima ga najčešće u sfaleritima, a i u drugim sulfidima, pa u nekim karbonatima i oksidima. Osim toga dolazi u relativno velikim količinama u pepelu kamenog i smeđeg ugljena. Pepeo nekih ugljena iz Donbasa je danas vrlo dragocjena sirovina za dobivanje germanija¹⁾.

V. M. Ratinskij²⁾ našao je da sadržaj germanija u pepelu u nekim sovjetskim ugljenima sa Urala i Kavkaza varira između 0,001% do 1%. Sadržaj germanija naročito je visok u pepelu, koji potiče od varijacije ugljena zvane »vitrit« (sjajni ugalj, njem. Glanzkohle), koji očito jako adsorbuje germanij iz njegovih otopina.

Mi imamo na pr. vitrita u Timočkom bazenu, pa bi na njega trebala da se obrati naročita pažnja. Germanija ima relativno mnogo u grotlenoj prašini visokih peći, pa je i kod nas spektroskopski dokazan. Navodno ga ima mnogo u pepelu čađe visokih tvorničkih dimnjaka (0,1%—0,001%). Kako se germanij nalazi gotovo redovno u sfaleritima, on se i dobiva iz ostataka kod metalurgije cinka. U glavnom se nakuplja u sirovom cinkovom oksidu, koji nastaje kod ispražnjivanja reorta poslije destilacije.

Ispitivanje različitih sirovina na sadržaj germanija vršilo se prije isključivo spektroskopskim putem. Tek su u najnovije vrijeme izrađene u glavnom nastojanjem sovjetskih kemičara, semimikroanalitičke metode za kvalitativno dokazivanje pa i makrokemijske metode za gravimetrisko kvantitativno određivanje. Mi ćemo ovde spomenuti samo neke, koje nam se čine najpouzdanije.

A. S. Komarovski i N. S. Poluektov izradili su metodu za dokazivanje malih količina germanija i mi ovdje iznosimo samo

¹⁾ В. Н. Некрасов, Неорганическая химия II, Москва, 1948, стр. 577; Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., System Nummer 45, Germanium, Berlin, 1931.

²⁾ В. М. Ратинский, Известия АН СССР, 40, 189—200 (1943); cit. po Ch. Abs., 38, 6246/9 (1944).

postupak za slučaj, kad nisu prisutni elementi, koji bi tom kvalitativnom dokazivanju smetali³⁾.

Jednoj kapi alkalne ili slabo kisele otopine doda se u malo porcelanskoj zdjelici ili na komadiću filter-papira kap molibdenskog reagensa (1,5 g amonijeva molibdata u 10 ccm vode i 10 ccm konc. HNO_3) i jedna kap 0,1% ostenokisele otopine benzidina. Suvišna se kiselina neutralizuje sa nekoliko kapi otopine natrijeva acetata; u slučaju kad se radi na filter-papiru, stavi se papir u pare amonijaka. U prisustvu germanija (ako nema SiO_2 ili P_2O_5) javlja se modra boja benzidinskog ili molibdenskog modrila. Na taj se način može dokazati 0,25 γ germanija u jednoj kapi (0,025 ccm). Granica osjetljivosti je 1:100000.

Isti su autori izradili metode za dokazivanje germanija u prisustvu nekih drugih metala. U prisustvu ZnO i PbS germanij se na ovaj način bez daljnega može dokazati i to u prvom slučaju do 0,01% a u drugome do 0,025%. U ostalim slučajevima mora se germanij najpre akumulirati (u glavnom destilacijom GeCl_4) da bi se mogao dokazati, ali je tada i granica osjetljivosti mnogo manja. Mi ne ćemo ovdje opisivati sve te specijalne slučajeve, već samo upozoravamo na njih.

I P. A. Iimarin⁴⁾ izradio je metodu za makrokemijsko kvantitativno određivanje germanija u pepelu kamenog ugljena. Osim metode, koju niže iznosimo, on je prije toga izradio i neke druge, ali ova najnovija bit će po svojoj prilici i najbolja.

Germanij u pepelu ugljena ne može se potpuno ekstrahirati kiselinama, niti direktno rastaviti od drugih elemenata destilacijom (kao GeCl_4). Pepec se tali sa sodom i sumporom. Talina izluži se vodom, doda joj se 10 ccm 15% natrijeva sulfita i kuha, dok se sve natrijeve soli ne otope. Vruća se otopina filtruje i ispere vrućom vodom. Filtratu se doda 1–2 ccm koncentrovanog H_2O_2 i kuha 30 minuta. Ohladi se, neutralizuje sa 10%-nom sumpornom kiselinom uz p-nitrofenol kao indikator, doda 10 ccm 2 n H_2SO_4 i 8–10 g amonijeva sulfata, otopi u malo vode i razrijedi na 300 ccm, zagrijeva do blizu vrenja i doda na svaki mg GeO_2 0,5–2,0 ccm 5%-ne otopine tanina. Hladi se i filtruje, ispere 5%-nom otopinom amonijeva nitrata, koji sadrži malo HNO_3 i tanina, žari i važe kao GeO_2 . Male količine germanija talože se obično 8-hidroksilhinolinom. Taninski talog može se otopiti u smjesi amonijeva nitrata i koncentrovanog H_2O_2 , a organska se tvar oksiduje isparavanjem sa HNO_3 prije nego se taloži sa oksinom.

Mislim, da bi se na taj način dobiven talog GeO_2 mogao lako identifikovati gore pomenutom reakcijom sa molibdatom i benzidinom, a po potrebi i spektroskopski.

Iako nemamo još iskustva sa tim metodama, iznosim ih ovdje a redakcija Arhiva spremna je u svako vrijeme dati interesentima potrebne dalje informacije.

OZNACIVANJE I NUMERIRANJE ORGANSKIH SPOJEVA PREMA DYSON-u.

E. Cerkovnikov uz suradnju M. Malnara i J. Ječmena ml.

Bez obzira na različite konvencije kemičari su i dalje prisiljeni, da kod davanja imena tvarima katkada upotrebljavaju druge nomenklature ili kombiniraju više različitih načina nazivanja spojeva. Razlog je tome

³⁾ A. S. Komarevsky und N. S. Poluektoff, *Mikrochemie*, **18**, 66 (1935).

⁴⁾ И. П. Алимарин, Труды всесоюзной конференции по аналитической химии, **2**, 371–92 (1943); cit. po Ch. Abs., **39**, 3494 (1945).