

8.

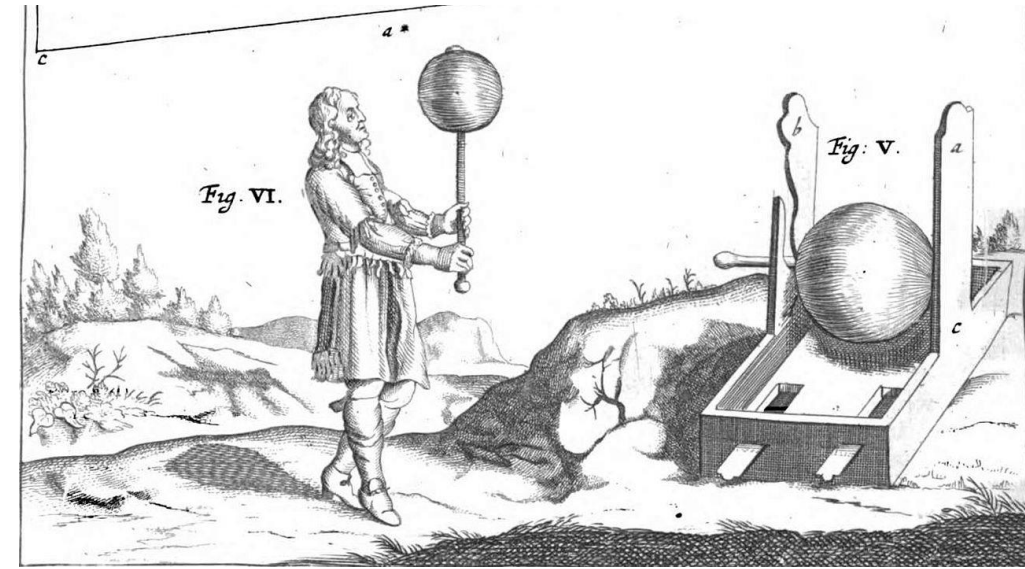
elektrokemija i
dualizam

Elektricitet

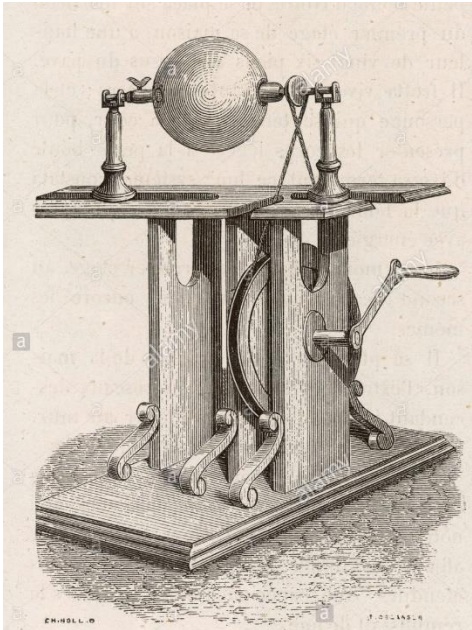
W. Gilbert 1600, '*electricus*' od ἤλεκτρον

„Again, The concretion of Ice will not endure a dry attrition without liquation; for if it be rubbed long with a cloth, it melteth. But Crystal will calefie unto **electricity**; that is, a power to attract strawes and light bodies, and convert the needle freely placed”

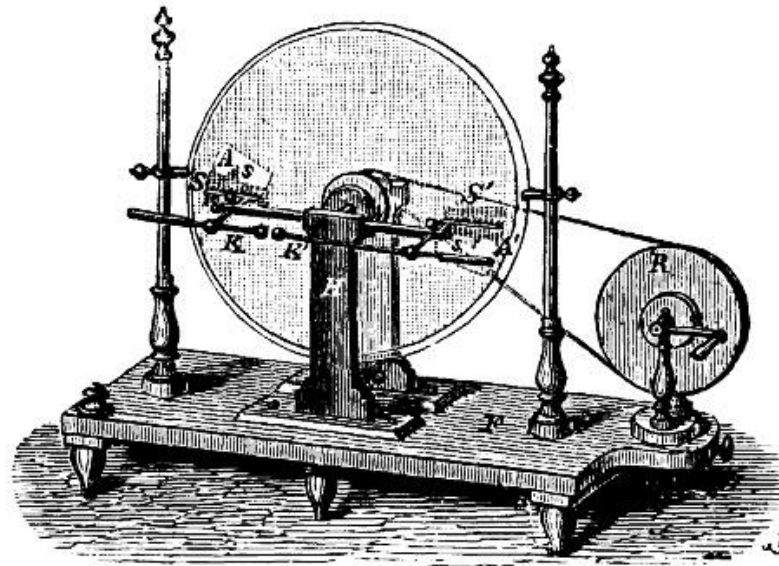
T. Browne, *Pseudodoxia Epidemica*, 1646.



O. von Guericke, *Experimenta Nova (ut vocantur) Magdeburgica De Vacuo Spatio*, 1672.



Hawksbeejev stroj (1705.)



Holtzov stroj (1865)

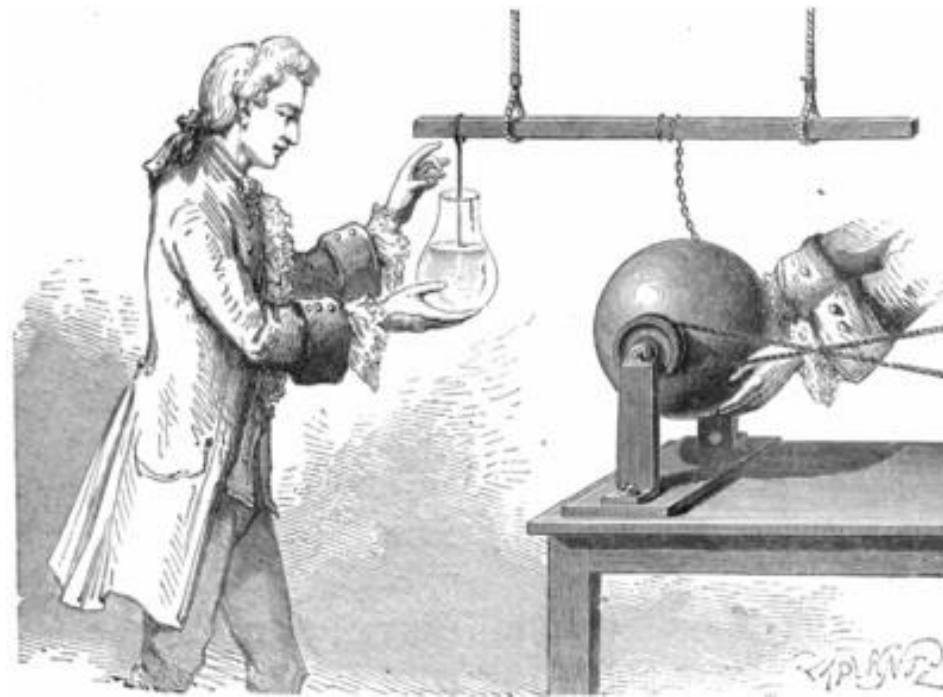


Wimshurstov stroj,
oko 1880.



Pieter van Musschenbroek
(1692.–1761.)

1745. – Leydenska boca



Benjamin Franklin
(1706.–1790.)

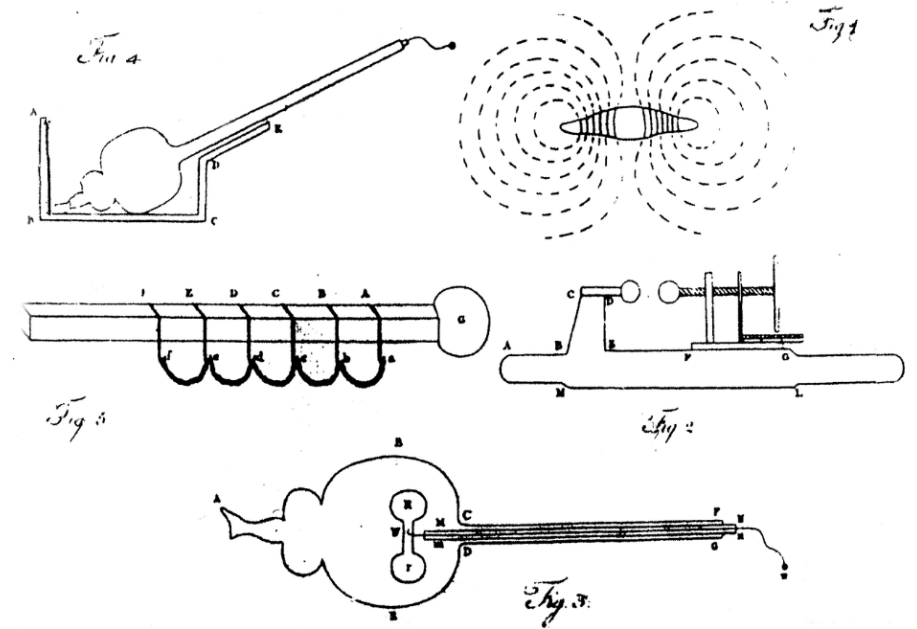
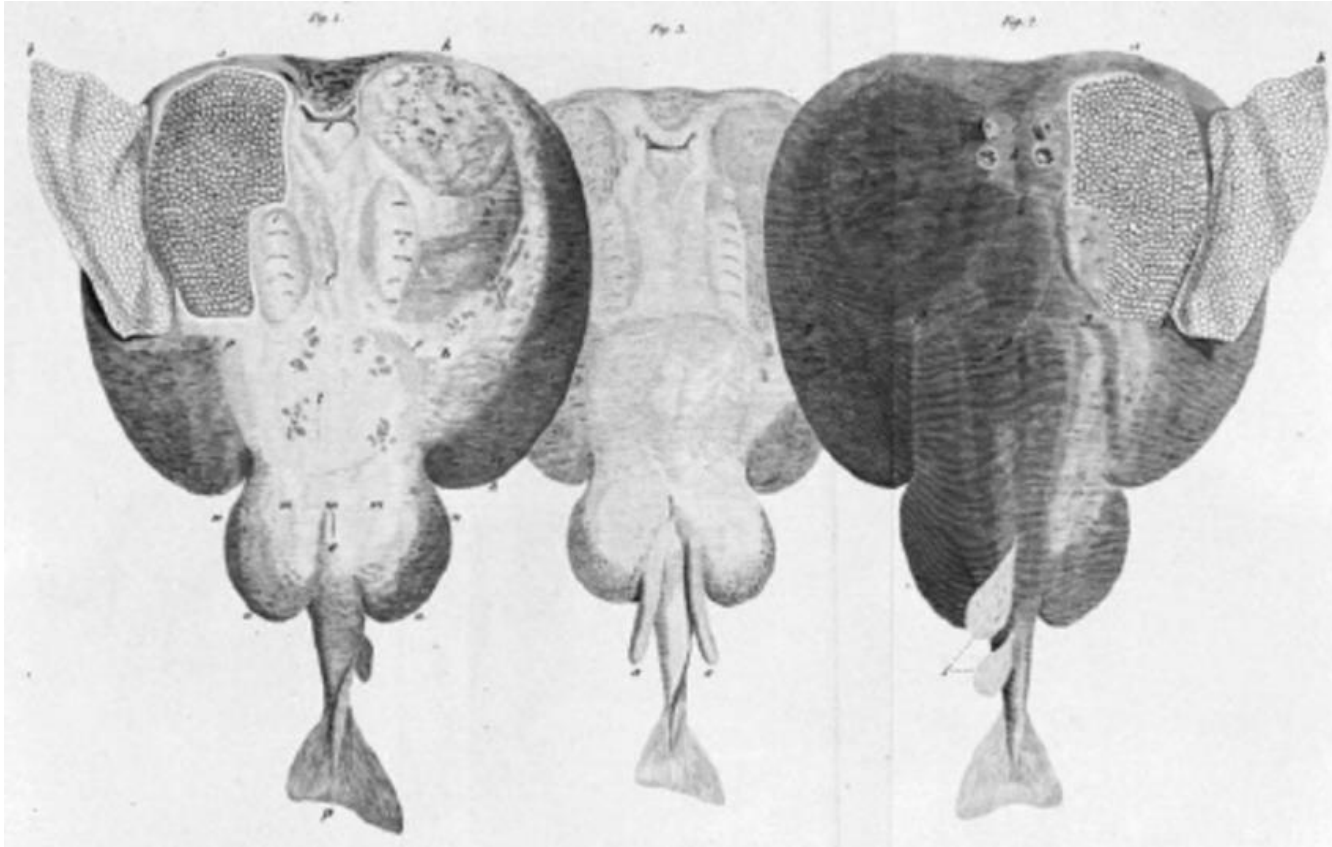
Dva električna fluida – stakleni i smolni?

B. Franklin, 1747.-1755. – samo jedan fluid: nedostatak ili suvišak istog

G. C. Lichtenberg, 1778. – stakleni elektricitet pozitivan, smolni negativan

J. Priestly (1767.), H Cavendish (1771.), A Coulomb (1785.) – sila među nabijenim tijelima opada s kvadratom udaljenosti

Životinjski elektricitet – drhtulja



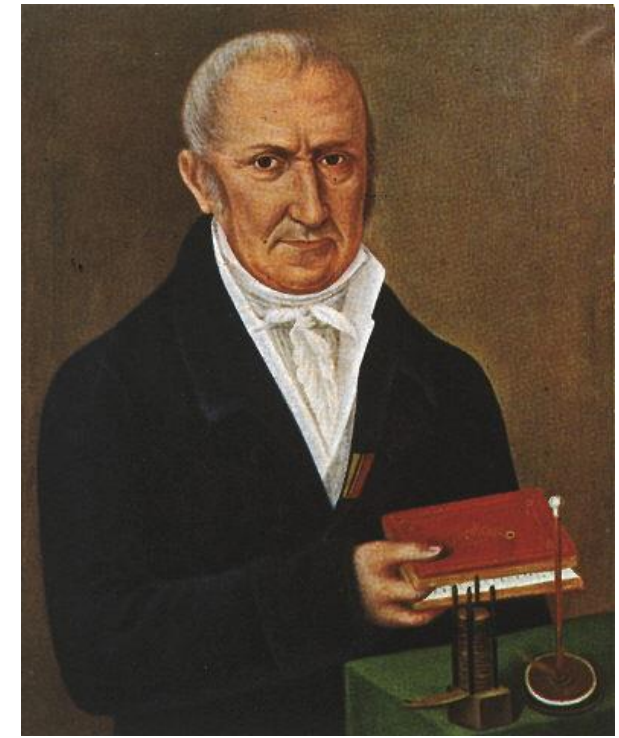
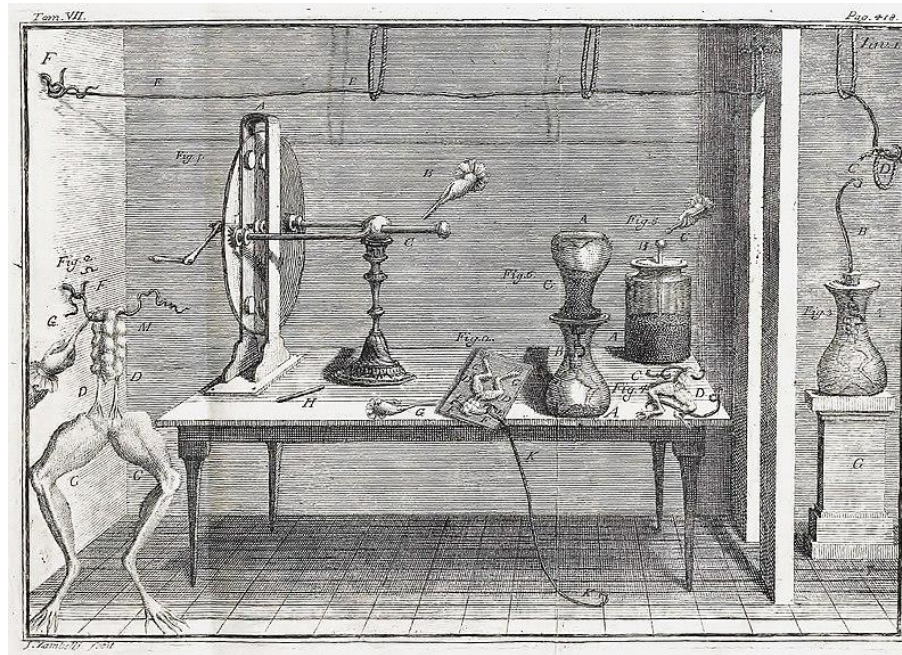
H. Cavendish – 'umjetna drhtulja'

Galvani i Volta

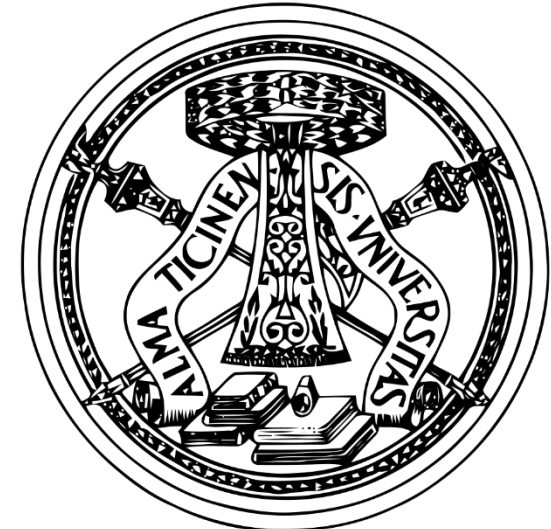
‘životinjski elektricitet’ (*‘electricitate animale’*)



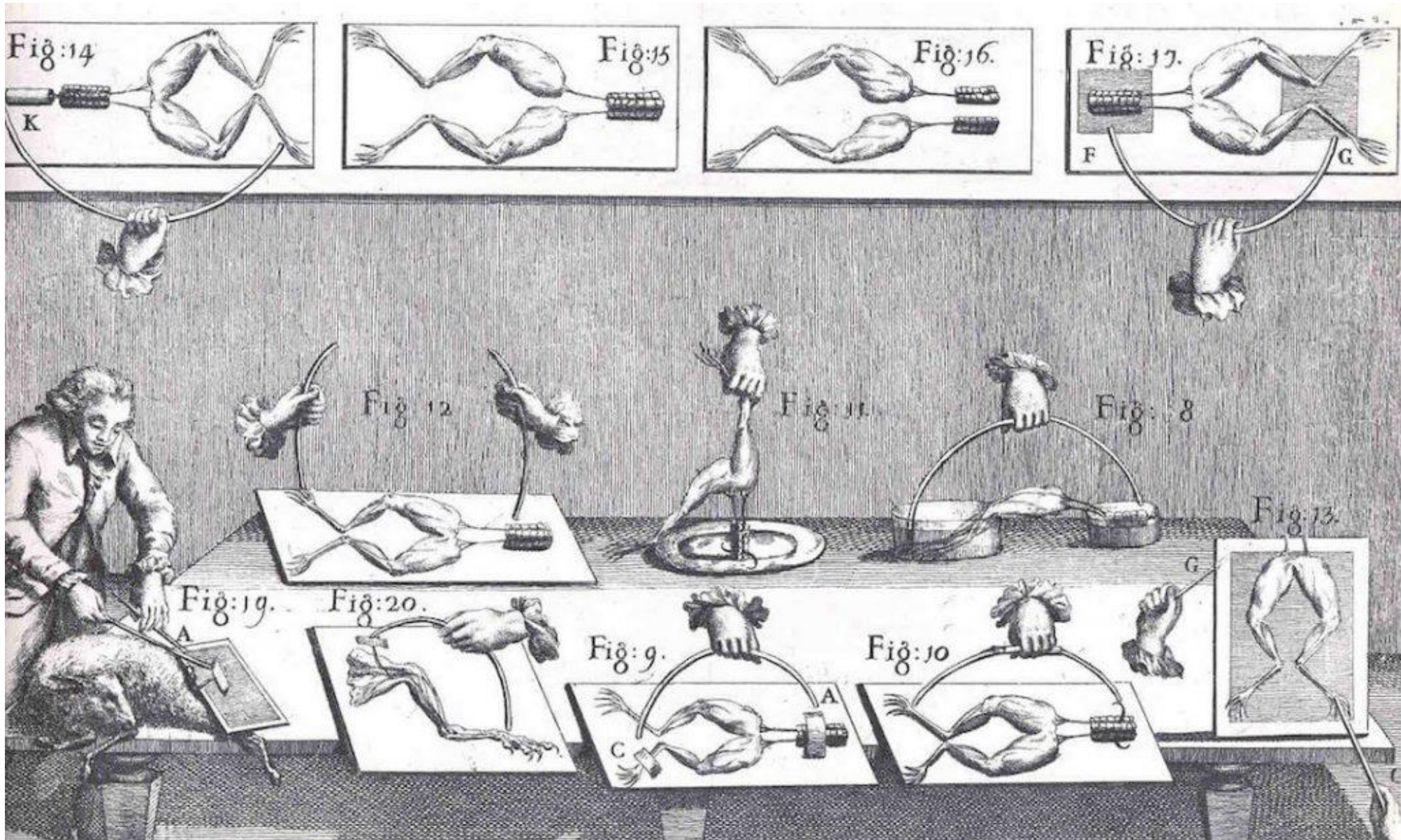
Luigi Galvani (1737.–1798.)



Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta (1745.–1827.)



L. Galvani, *De viribus electricitatis in motu musculari*, 1791.

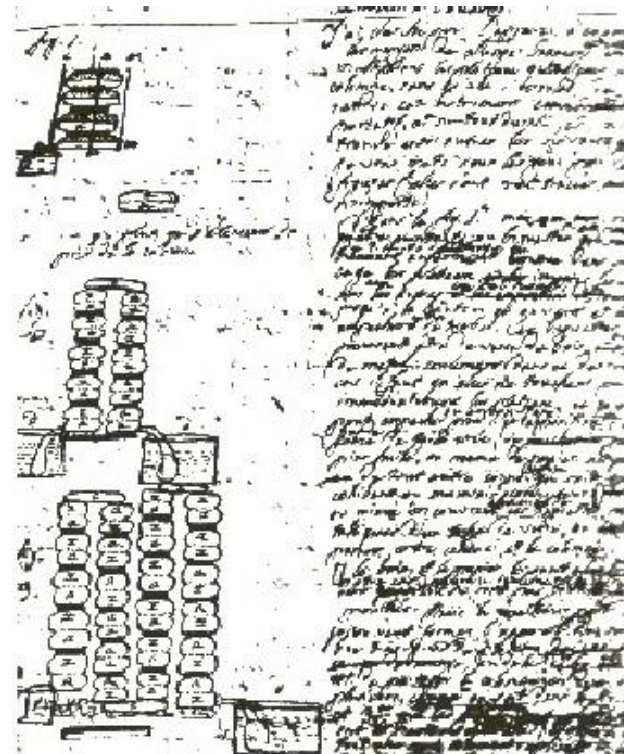


Volta

1791./2. – 'metalni elektricitet'

1794.(?) 'Voltin temeljni pokus'

1799./1800. Voltin stup



Pismo J. Banksu, 23. III. 1800.



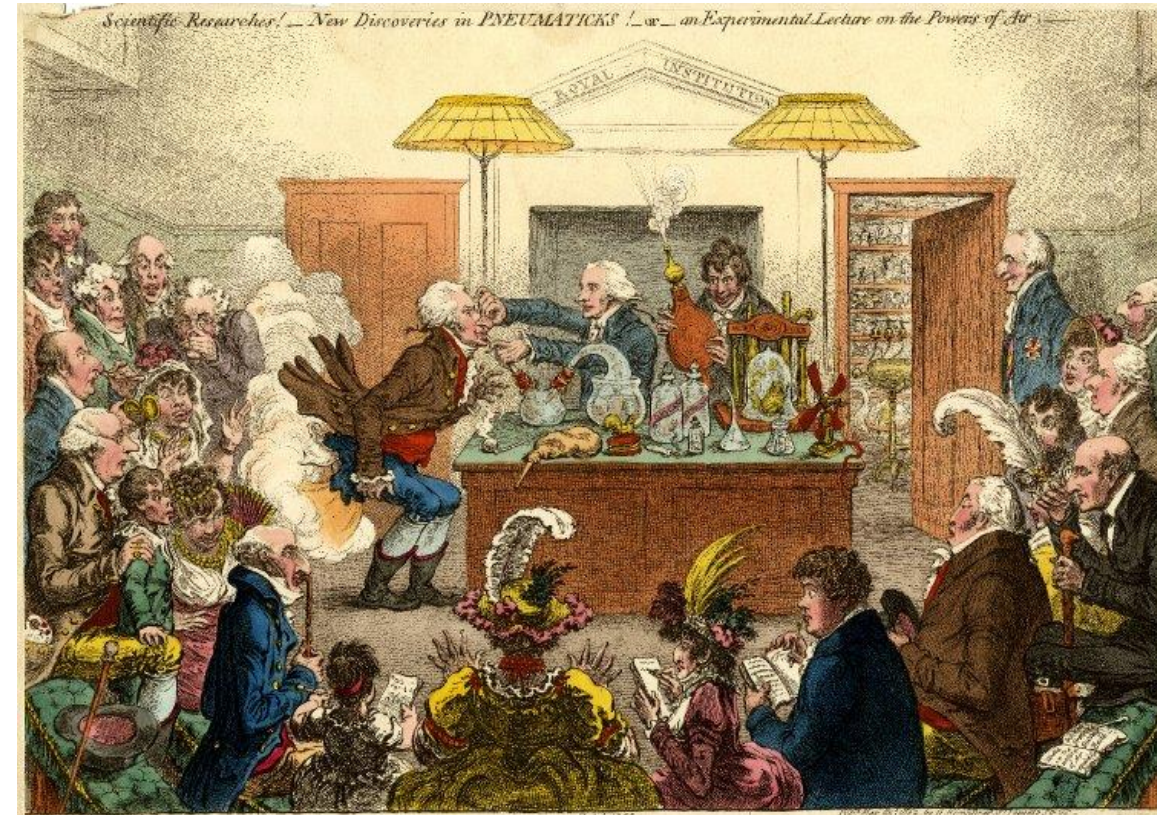
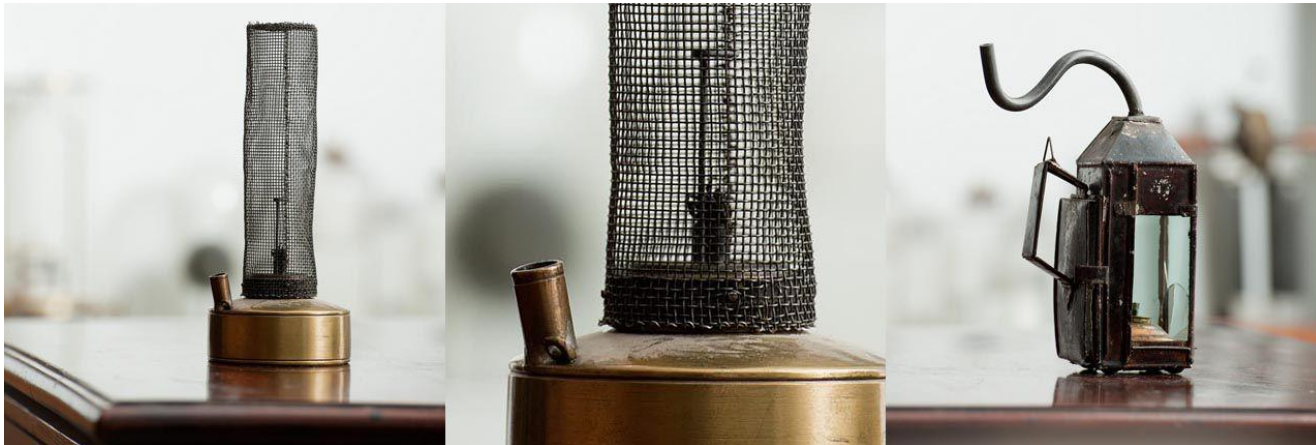
Sir Humphry Davy, (1778.–1829.)



1800. *Researches, Chemical and Philosophical, chiefly concerning **Nitrous Oxide** or **Dephlogisticated Nitrous Air** and its Respiration.*

1801. Prvo predavanje o 'galvanizmu'.

1802, *An Account of a Method of Copying Paintings upon Glass, and of Making Profiles, by the Agency of Light upon Nitrate of Silver. Invented by T. Wedgwood, Esq. With Observations by H. Davy*



Elektroliza

William Nicholson & Sir Anthony Carlisle, 1800. elektroliza vode

Davy, 1806.: *On some Chemical Agencies of Electricity*

„If chemical union be of the nature which I have ventured to suppose, however strong the natural electrical energies of the elements or bodies may be, yet there is every probability of a limit to their strength; whereas the powers of our artificial instruments seem capable of indefinite increase. (...) ...hope that the new mode of analysis may lead us to the discovery of the true elements of bodies”



1807. **K, Na,**

1808. **Mg, Sr, Ca, Ba**

1809. **B**

Sir Humphry Davy

Abominated gravy.

He lived in the odium

Of having discovered sodium

Edmund Clerihew Bentley, 1891./1905.

1807. *On some new phenomena of chemical changes produced by electricity, particularly the decomposition of fixed alkalies, and the exhibition of the new substances which constitute their bases; and on the general nature of alkaline bodies.*

1808. *Electrochemical researches on the decomposition of the earths; with observations on the metals obtained from the alkaline earths, and on amalgam produced from ammonia*

1810. Klor (Scheele (1774.): *deflogistonirana morska kiselina*; Lavoisier: *oksimurijatična kiselina*)



Na



Ca



Mg



Cl

Michael Faraday (1791.–1867.)



1813. Davyjev asistent

C_2Cl_6 i C_2Cl_4 (1820.), benzen (1825.), koloidno zlato (1848.)
elektromotor (1821.), elektromagnetska indukcija (1831.), dinamo (1831.), Faradayev kavez (1836.), dijamagnetičnost (1845.)

1832.-3. elektroliza

elektroda, katoda, anoda, ion, kation, anion (W. Whewell)

Zakoni elektrolize:

1. Masa elementa izlučenoga na elektrodi je proporcionalna količini elektrike
2. Kada ista struja prolazi kroz više serijski vezanih članaka, mase oslobođenih tvari proporcionalne su njihovim *kemijskim ekvivalentima* (ekvivalentnim masama)

Work, finish, publish!



***Doctor, das war
geschwind, aber
schlecht!***



Barun Jöns Jacob Berzelius (1779.–1848.)

CeO₂ (1803.); Se(1817.); [Si, Zr (1824.)]; Th (1828.)...

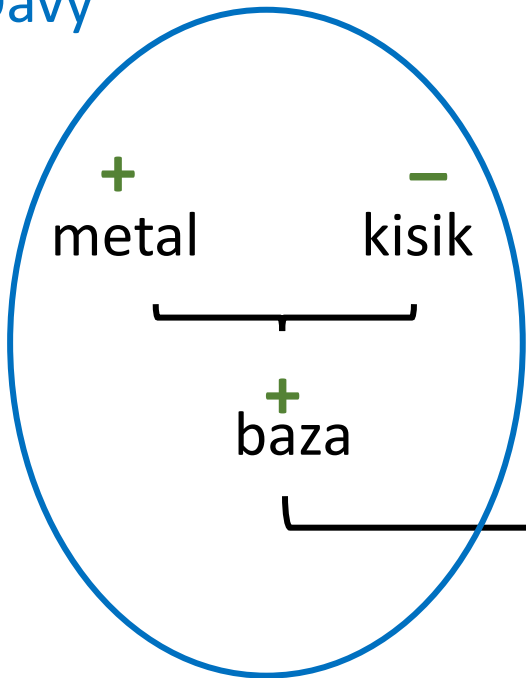
izomorfija, izomer, polimer, alotropija, kataliza, protein...

Elektrokemijska (dualistička) teorija

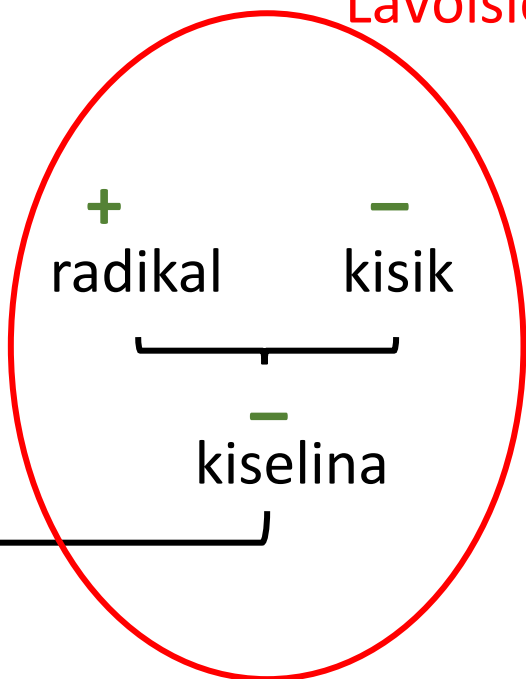
Berzelius & Hisinger, 1803.

1. Električna struja rastvara kemijske spojeve i njihovi se sastojci sakupljaju na polovima.
2. *Gorive tvari* (vodik), alkalije, zemlje i metali idu prema negativnom polu; kisik, kiseline i oksidirane tvari prema pozitivnom
3. Stupanj raspada spoja je razmjeran afinitetu i površini polova. Proporcionalan je količini elektrike i električnoj vodljivosti.
4. Kemijske promjene pri raspadu ovise prvotno o afinitetima sastojaka prema polovima, potom o afinitetima sastojaka jednoga prema drugome te konačno o koheziju spojeva koji nastaju.

Davy



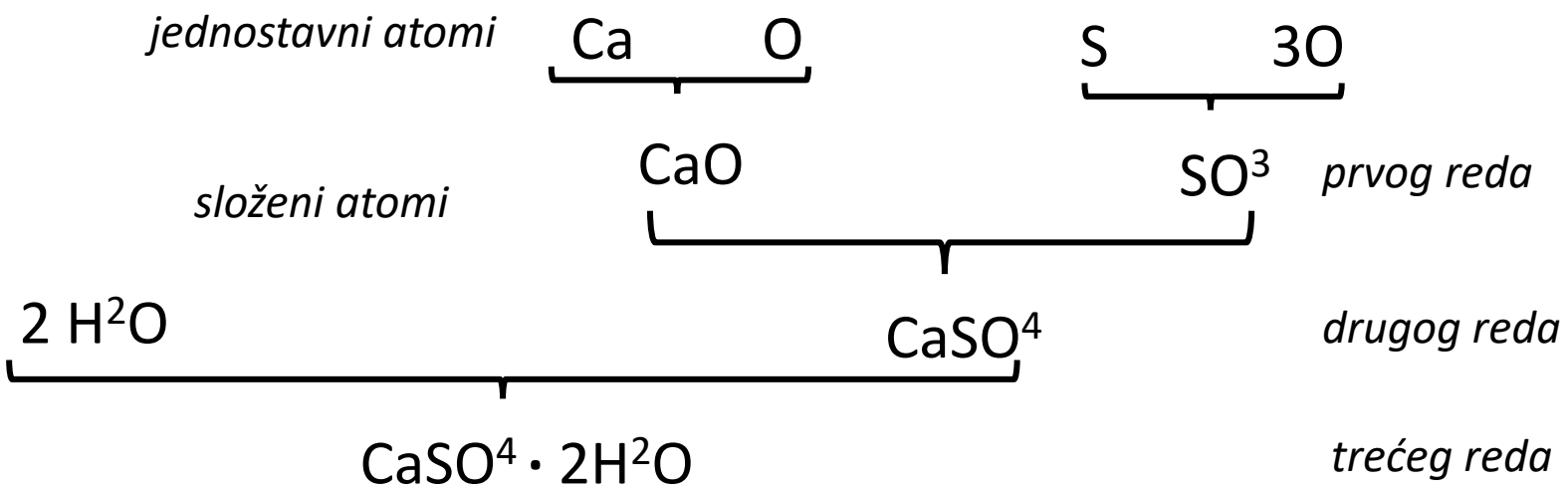
Lavoisier



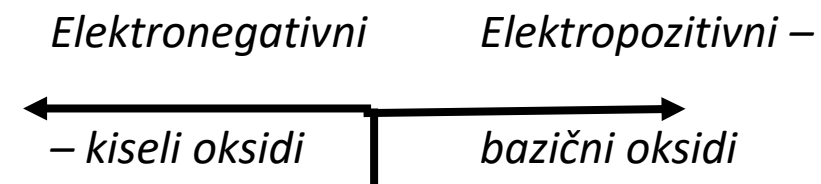
Opada 'toplina spajanja'

„...gorenje je posljedica neutralizacije *suprotnih elektrika*, i ta neutralizacija proizvodi vatru na isti način kako je proizvodi pražnjenje *električne boce*, električnog stupa i munje, gdje u potonjim pojavama nije popraćena kemijskim spajanjem.”

Berzelius



Elektrokemijski niz



O, S, N, F, Br, I, Se, P As, Cr, Mo, W, B, C, Sb, Te, Ta, Ti, Si, H ; Au, Os, Ir,
Pt, Rh, Pd, Hg, Ag, Cu, U, Bi, Sn, Pb, Cd, Co, Ni, Fe, Zn, Mn, Ce, Th, Zr,
Al, Y, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Na, K

Redosljed se može promijeniti s promjenom temperature

Slabija baza može biti kiselina prema jačoj bazi; slabija kiselina može biti baza prema jačoj kiselini

Soli mogu biti blago pozitivne i negativne – daju dvosoli

1818. Tablica atomskih težina (O=100)

Simboli elemenata (skoro današnji)

1826. Zakoni spajanja:

- 1. $A + B, A + 2B, A + 3B, \dots A + 12B$ i
- 2. $2A + 3B, 2A + 5B, 2A + 7B$ i možda $2A + 2B$

za *jednostavne atome*, te

- 3. a) $A + B, 2B, 3B\dots$
- b) $3A + 2B$ ili $4B$ te
- c) $5A + 2B, 3B, 4B, 4\frac{1}{2}B, 6B$

za *složene atome*

TABLE I.

Name.	Teckes.	Vigt.	Minimum.	Maximum.
Oxygenium	O.	100.		
Sulphuricum	S.	201.	200.	210.
Phosphoricum	P.	167.514	167.3	
Muriaticum	M.	139.56		152.7
Fluoricum	F.	60.	30.	
Boracicum	B.	73.27	—	—
Carbonicum	C.	74.91	73.6	75.5
Nitricum	N.	79.54	75.5	—
Hydrogenium	H.	6.636		7.63
Arsenicum	As.	839.9	—	852.1
Molybdænum	Mo.	601.56	—	—
Chromium	Ch.	708.05	—	—
Wolframium	W.	2424.24	—	—
Tellurium	Te.	806.48	—	819.
Stibium	Sb.	1613.	—	—
Tantalum	Ta.	—	—	—
Titanium	Ti.	1801?	—	—
Silicium	Si.	(1304.35	202.9	—
Zirconium	Zr.	—	—	—

Berzeliusove formule

1. iz volumnih omjera – H^2O , HCl , NH^3

2. Iz masenih udjela:

ako omjer udjela kisika u dva oksida 1 : 2, formule su vjerojatno RO i RO^2

ako je omjer 1 : 1,5, formule su RO i R^2O^3 ili RO^2 i RO^3

ako je omjer 3:4, formule su RO^3 i RO^4 ili R^2O^3 i RO^2

ako je omjer 3:5, formule su RO^3 i RO^5 ili R^2O^3 i R^2O^5

→ 'dušikov niz' - N^2O , NO , N^2O^3 , N^2O^5 i

→ 'sumporov niz' - SO , SO^2 , SO^3

Kada se elektropozitivni oksid spaja s elektronegativnim (baza s kiselinom) broj atoma kisika u potonjemu je višekratnik broja atoma u prvome.

Npr. $\text{K}^2\text{O} + \text{CrO}^3 \rightarrow \text{K}^2\text{CrO}^4$

$\text{CrO}^3 \rightarrow 1:3$ (sumporov niz) jer postoji i $\text{Cr}^2\text{O}^3 \rightarrow 2:3$ (dušikov niz)

Izomorfija

1812. Wollaston – kutevi među ploham kristala kalcita, dolomita i siderita bliski

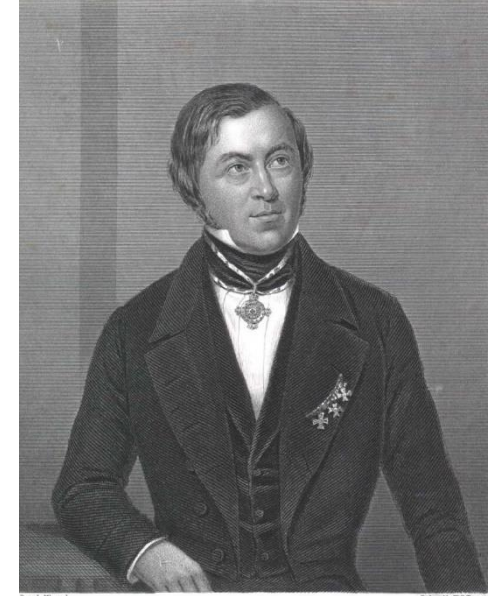
1819. Mitscherlich: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ i $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – „Svaki arsenat ima odgovarajući fosfat sastavljen prema istim omjerima, koji sadrži istu količinu vode i s istim fizičkim svojstvima: dapače dvije soli su jednake u svakom pogledu, osim što je radikal u jednoj fosfor a u drugoj arsen.“

i Izomerija

1823. Wöhler – cijanska kiselina (HCNO) i soli (Ag)

1824. Liebig – fulminska kiselina (HOCN) i soli (Ag)

1827. Berzelius: „Čini se da jednostavni atomi od kojih se tvari sastoje mogu biti međusobno sjedinjeni na različite načine“ – izomeri = metameri + polimeri



PROFESSOR MITSCHERLICH P.S.Sc.
ROYAL UNIVERSITY OF BERLIN

E. Mitscherlich

Eilhard Mitscherlich
(1794.–1863.)

Berzeliusove formule i izomorfija

$\text{CrO}^3 \rightarrow 1:3$ (sumporov niz) jer postoji i $\text{Cr}^2\text{O}^3 \rightarrow 2:3$ (dušikov niz)

Aluminijev oksid i željezov oksid (1:1,5) su izomorfni s $\text{Cr}^2\text{O}^3 \rightarrow \text{Al}^2\text{O}^3$ i Fe^2O^3

‘niži’ željezov oksid mora dakle biti FeO (sadržaj kisika prema višem 1:1,5)

FeO je izomorfan s (pojedininim) oksidima bakra, kobalta kalcija, olova... $\rightarrow$ svi će biti opće formule RO

Bakar ima još i ‘niži’ oksid (1:0,5) – Cu^2O , olovo ima dva viša (1:2) – PbO^2 i (1:1,33) – Pb^3O^4 ...

[sve jake baze su formule RO – NaO , KO , ...]

$\rightarrow$ Većinom ispravne formule i atomske težine; napuštene do 1840.