

rekuperaciju srebra iz otpadaka fotografskih i kinematografskih filmova, za bistenje mošta i vina, u proizvodnji štamparskih boja. Na koncu treba spomenuti tzv. reakcijske centrifuge: već prije dosta dugog vremena se upotrebljavala za nitriranje celuloze centrifuga u kojoj je miješana kiselina uz malu brzinu okretanja cirkulirala kroz celulozu u bubnju, a po završetku reakcije se brzim okretanjem rupičavog bubnja izbacivala iz nitrirane celuloze. Danas su centrifuge upotrijebljene za provođenje reakcija tekućina s čvrstim tvarima i pod pritiskom.

LIT.: B. Bloch, J. Lévy, Clarification et séparation des liquides par la force centrifuge, Paris 1931. — B. И. Соколов, Центрифуги, Москва 1950. — В. И. Соколов, Д. Е. Шкоропад, Автоматические и непрерывнодействующие центрифуги, Москва 1954. — S. Kießkalt, Zentrifugen, Berlin 1958. — H. Gebhardt, Zentrifugalseparatoren, Nürnberg 1959. — C. I. Bremer, Flüssigkeitszentrifugen, Berlin 1960. — A. C. Lavanchy, F. W. Keith, Jr., J. W. Beams, Centrifugal separation, u djelu: Kirk-Othmer, Encyclopedia of chemical technology, 2nd ed., vol. 4, New York 1964.

R. Podhorsky

CER (cerium, Ce, at. br. 58, at. tež. 140,12), kemijski element, najrašireniji i najvažniji metal lantanove serije. U Zemljinj kori ima ga $\sim 0,007\%$, dakle više nego arsena, kositra, olova, žive i bakra. U prirodi dolazi pomiješan s drugim rijetkim zemljama (osobito s ceritnim zemljama: La, Pr, Nd i Sm), a najviše ga ima u monacitskom pijesku. Tehnički je važna legura ceritnih metala (sa $\sim 50\%$ cera), koja se u obliku piroferne legure sa željezom upotrebljava za izradu kresiva za upaljače. Značajna je i primjena cera u metalurgiji. Spojevi cera upotrebljavaju se najviše u staklarskoj i optičkoj industriji.

Cer je 1803 otkrio M. H. Klaproth, a iste godine nezavisno od njega otkrili su ga J. J. Berzelius i W. Hisinger. Element je dobio ime prema imenu asteroida Ceres, otkrivenog 1801. C. G. Mosander dobio je 1826 elementarni cer, u obliku smeđeg praha, redukcijom cer-klorida pomoću kalijuma. 1867 F. Wöhler je taljenjem cer-klorida s natrijumom dobio metalne kuglice cera od 50–60 mg, koje su možda bile onečišćene natrijumom. G. Winkler je 1891 redukcijom cer-oksida magnezijumom priredio nečisti element u obliku crnog praha. M. Moldenhauer je 1914 reducirao cer-trifluorid kalcijumom i tako dobio leguru cera sa $\sim 12\%$ kalcijuma. Elektrolitički postupak za dobivanje cera i legure ceritnih metala najprije su primijenili R. Bunsen, F. Hillebrand i A. Norton. Tehniku su usavršili W. Borchers (1888), L. Stockem (1901) i W. Muthmann, H. Hofer i L. Weiss (1902). Ovi posljednji autori konstruirali su aparaturu u kojoj su uspjeli za 5–6 sati rada dobiti 250–270 g cera ili smjese ceritnih metala. Pomoću aparata konstruiranog na principu Heroultove peći za dobivanje aluminijuma, W. Muthmann, L. Weiss i J. Scheidemantel (1907) uspjeli su iz oksida i fluorida cera za 50 minuta proizvesti 650 g čistog metalnog cera. U sasvim čistom stanju (99,99%) cer je proizveden tek 1936.

U prirodi cer se najčešće nalazi u smjesama s drugim metalima rijetkih zemalja; u takvim smjesama oksida cera ima redovno koliko svih ostalih rijetkih zemalja zajedno.

Najvažnija ruda cera je monacit, fosfat elemenata lantanove serije (pretežno ceritnih zemalja) i tora. Čisti monacitski mineral tvori većinom srasle monoklinske kristale svijetložute do crvenosmeđe boje, tvrdoće po Mohsu 5,0–5,5, d 4,8–5,5. Monacita najviše ima u obliku zrnaca na nekim pješćanim obalama koje su nastale raspadanjem i trošenjem okolnih granitnih i pegmatitnih stijena (*monacitski pijesak*). Veliko nalazište monacita je blizu Van Rhynsdorpa u Južnoj Africi. Pješćane plaže duž jugozapadne obale Indije (Travancore) sadrže preko 1,4 Mt monacita. Znatna su još nalazišta u Brazilu, Egiptu, USA (Južna Karolina, Idaho, Florida) i SSSR, a manja u Argentini, Australiji, Kanadi, Malgaškoj Republici, Urugvaju, Indoneziji, Koreji, Formozi, Maljeziji i kod nas u Makedoniji. Budući da su Brazil i Indija u novije vrijeme reducirali izvoz monacita (zbog sadržaja tora), najznačajniji izvoznik monacitske rude u svijetu postala je Južnoafrička Republika.

Da bi se dobila 1 t monacita, potrebno je pročititi ~ 400 t monacitskog pijeska. Analiza čistog monacita pokazuje u prosjeku ovaj sastav: 30% CeO₂, 29% ostalih ceritnih zemalja, 3–4% itrijumskih zemalja, 6% ThO₂, 29% P₂O₅, 1,5% SiO₂. Sadržaj tora može prilično varirati (od 5 do 19% ThO₂). Monacit je radioaktivan, a uz tor sadrži i produkte njegovog radioaktivnog raspada: mezotor i helijum. Svaki 1000 t monacita sadrži oko 3,5 g mezotora. Cijena monacita kreće se u USA oko 100–175 dolara po toni.

Druge važnije rude cera jesu cerit i bastnesit. Cerit je silikat cera sa kalcijumom i željezom, a sadrži i manje količine lantana i drugih rijetkih zemalja. Tvori rompske, smeđe, crvenosive ili tamnocrvene sjajne kristale d 4,8–5,0, tvrdoće po Mohsu 5,5. Najviše ga ima u Švedskoj (Tunaberg). Bastnesit je fluorokarbonat rijetkih zemalja i druga po važnosti ruda cera. Za razliku od monacita sadrži više lantana, manje teških rijetkih zemalja i

samo $\sim 0,1\%$ tora. Tvori heksagonske kristale tvrdoće po Mohsu 4,0–4,5, d 4,9–5,2. U čistom stanju mineral je poluprozirana, voštanožute do crvenosmeđe boje. Otkriven je u Švedskoj (u rudniku Bastnäs kod Ryddarhyttana, 1920). Najveće rezerve bastnesita nalaze se u području Mountain Pass u Kaliforniji (preko 2 Mt cere). Međutim, mineral se zasada još ne eksploataira u velikoj mjeri.

Prirodni cer sastoji se od 4 stabilna izotopa: ¹³⁶Ce (0,193%), ¹³⁸Ce (0,250%), ¹⁴⁰Ce (88,48%) i ¹⁴²Ce (11,07%). Umjetno su dobiveni radioaktivni izotopi cera s masenim brojevima 133, 134, 135, 137, 139, 143, 144, 145 i 146. Radioaktivni izotopi cera nalaze se među produktima fisije tora, urana i plutonijuma.

Cer je prvi element iz grupe lantanida, elemenata s atomskim brojevima od 58 do 71. Pojedini lantanidi pokazuju s povišenjem rednog broja sukcesivno popunjenje dobro zaštićene elektronske ljuske 4f, a istovremeno svi zadržavaju jednaku vanjsku elektronsku konfiguraciju 5d¹, 6s². Kao posljedica toga, tim elementima se s porastom rednog broja smanjuje promjer atoma (tzv. lantanidska kontrakcija), snizuje reaktivnost i bazičnost trovalentnog iona, a povećava stabilnost kompleksnih spojeva. Ipak, svojstva pojedinih susjednih elemenata te grupe veoma su slična, pa ih je zato iz prirodnih smjesa teško odijeliti. Elementi lantanove serije (u koju osim lantanida pripada i lantan s atomskim brojem 57) u vodenoj otopini imaju oksidacijsko stanje 3+, što odgovara idealnoj elektronskoj konfiguraciji 4f^m, 5s² 5p⁶ 5d¹, 6s²; ipak se za većinu elemenata te serije uzima da imaju elektronsku konfiguraciju 4f^m, 5s² 5p⁶, 6s², gdje je $m = n + 1$.

Cer ima dva oksidacijska stanja: 3+ (cero-) i 4+ (ceri-). Viša valencija pripisuje se djelomičnom pomaku jednog elektrona od nivoa 4f na nivo 5d. Cero-spojivi [cer(III)-spojivi] slični su spojevima trovalentnih elemenata lantanove serije, a ceri-spojivi [cer(IV)-spojivi] pokazuju više srodnosti sa spojevima titana, cirkonijuma i tora. Cero-soli, izvedene od relativno jake baze Ce(OH)₃, bezbojne su, paramagnetične i samo slabo se hidroliziraju u otopini. Ceri-soli, izvedene od slabe baze CeO₂, kiselije su, žuto do narančasto obojene, dijamagnetične, teže topljive, a jače se hidroliziraju i sklonije su stvaranju kompleksnih spojeva; djeluju kao jaka oksidacijska sredstva i lako se reduciraju djelovanjem halogenovodičnih kiselina, oksalne kiseline, fero-soli i dr.

Odvajanje cera od ostalih rijetkih zemalja u rudama.

Kao jedini element lantanove serije koji je i četverovalentan, cer se razmjerno lako kemijski odvaja iz smjesa sa srodnim elementima u kojima dolazi u prirodi. Danas se cer najviše dobiva kao sporedni produkt pri proizvodnji tora iz monacitskog pijeska. Zasada je još uvijek najznačajniji postupak za dobivanje cera obrada monacitske rude sumpornom kiselinom, pri čemu najprije nastaju bezvodni, lako topljivi sulfati rijetkih zemalja. Pri tom se iz smjese odvaja tor. Grijanjem približno jednake količine monacitskog pijeska i 98%tne sumporne kiseline, uz dodatak nešto dimljive H₂SO₄, dobiva se produkt u kome se tor nalazi u netopljivom obliku, pa se filtriranjem lako odvaja od ostalih metala. Ako smjesa sadrži više sumporne kiseline (bez dodatka dimljive H₂SO₄), tor će se u produktu nalaziti u obliku topljivog bezvodnog sulfata, jednako kao i druge rijetke zemlje. U tom slučaju tor se može naknadno odvojiti taloženjem natrijum-pirofosfatom kao tor-pirofosfat, ili se dodatkom lužine istaloži u obliku bazne soli. Poslije uklanjanja tora, rijetke zemlje istalože se kao oksalati (dodatkom oksalne kiseline) ili kao dvostruki sulfati s natrijumom (obrađivanjem natrijum-sulfatom). Ovo taloženje vrši se da bi se uklonila fosforna kiselina koja se oslobodila otapanjem monacitskog pijeska u H₂SO₄. Postupak s oksalnom kiselinom daje potpunije iskorištavanje, a obrada natrijum-sulfatom omogućava odvajanje itrijumske grupe rijetkih zemalja, koja ostaje u otopini. Dobiveni talozi kuhaju se s natrijum-hidroksidom i tako se dobivaju hidroksidi rijetkih zemalja, a iz njih sušenjem na zraku hidratirani oksidi; među njima je jedino cer u četverovalentnom obliku. Budući da je hidratirani ceri-oksidi teže topljiv u kiselom medijumu od hidratiranih trovalentnih rijetkih zemalja, razmjerno ga je lako odvojiti. Na taj se način može dobiti produkt sa 90% i više CeO₂.

Drugi postupak prerade monacita sastoji se u grijanju rude sa 65–70%tnom natrijumskom lužinom, pri čemu fosfati iz

rude prelaze u hidratirane okside. Natrijum-fosfat, koji pri tom nastaje kao sporedni produkt, izlučuje se vrućom vodom i kristalizira. Hidratirani oksidi ispiru se razrijeđenom otopinom natrijum-hidroksida sve dok koncentracija P_2O_5 padne ispod 1%. Otapanjem oksida u mineralnoj kiselini (obično u HCl), uz pH 3-4, od hidratiranog oksida tora odvajaju se topljive soli (kloridi) ceritnih zemalja, koje dalje služe kao sirovina za proizvodnju metalnog cera ili ceritne legure. I ovim postupkom može se dobiti produkt sa preko 90% CeO_2 na bazi teže topljivosti hidratiranog ceri-oksida u kiselom medijumu.

Pri preradi bastnesita ruda se najprije prži (pri čemu se istjeruje CO_2 i istovremeno cer prevodi u cero-oblik), a dobiveni produkt obrađuje se fluorovodičnom kiselinom.

Postoji mnogo metoda za dobivanje čistih spojeva cera iz sirovih produkata obrade ruda rijetkih zemalja. U tu svrhu iskorištavaju se već spomenute razlike u topljivosti između ceri-soli i soli trovalentnih ceritnih zemalja. Ceri-soli talože se već pri pH 2,7, a soli pojedinih trovalentnih ceritnih zemalja počinju se taložiti između pH 6,3 i 8,2. Cer se može odvojiti i pomoću ionskih izmjenjivača; međutim, taj je postupak razmjerno skup, pa se obično primjenjuje samo za odvajanje onih rijetkih zemalja koje se drugim metodama ne mogu lako odijeliti. Čisti spojevi cera mogu se dobiti kristalizacijom i rekristalizacijom; tako npr., ako se oksidi otope u dušičnoj kiselini i griju s amonijum-nitratom, iz otopine se nakon hlađenja izlučuju narančasti kristali amonijum-heksanitrocerata; upotrijebi li se sumporna kiselina namjesto dušične, nastaje ceri-amonijum-sulfat. U najnovije vrijeme sve se više uvode metode koje se osnivaju na većoj topljivosti ceri-soli u organskim otapalima. Primjenjuje se postupak protustrujne ekstrakcije pri čemu kao organska faza služi otopina tributilfosfata u petroleju. Ako u smjesi ima urana i tora, oni prelaze sa cerom u organsku fazu, a u vodenj fazi zaostaju trovalentne rijetke zemlje. Cer se izdvaja iz organske faze redukcijom u cero-oblik, ili se odijeli u cero-obliku uz dodatak sulfat-iona.

ELEMENTARNI CER

Fizikalna i kemijska svojstva metalnog cera. Cer je mekan, duktilan i paramagnetičan metal. Kao i ostali metali ceritne grupe ima boju i sjaj željeza. T. t. $775^\circ C$, t. k. $3470^\circ C$, d 6,8. U zavisnosti od temperature postojano je više kristalnih modifikacija cera; od njih su najznačajnije teseralna (kubna) i heksagonska, koje postoje na sobnoj temperaturi. Cer je kemijski vrlo aktivan. Brzo reagira s razrijeđenim mineralnim kiselinama; koncentrirana sumporna kiselina ga ne otapa. Otporan je i prema lužinama. S vodom reagira uz oslobađanje vodika, i to znatno brže s toplom vodom nego s hladnom. Na zraku postepeno gubi sjaj; brže se oksidira u prisutnosti vlage i uz povišenu temperaturu. Na vlažnom zraku postaje najprije žut, zatim smeđ i naposljetku siv. Na zraku se zapali na $160-180^\circ C$, a u čistom kisiku već na $150^\circ C$. Zapaljena žica cera pokazuje zasljepljujući bljesak i daje jače svjetlo od magnezijuma. Iznad $200^\circ C$ cer žestoko reagira s klorom, bromom i jodom. S vodikom se elementarni cer spaja na $345^\circ C$ u hidrid CeH_2 , a s dušikom na $1000^\circ C$ u nitrid CeN . Elementarni cer djeluje kao jak reduktivni agens: može reducirati ugljik-monoksid i ugljik-dioksid, a razgrađuje i ugljik-tetraklorid. Zato se CCl_4 i CO_2 ne mogu upotrijebiti za gašenje upaljenog cera.

Proizvodnja ceritne legure i metalnog cera. Cer se u tehnici vrlo rijetko upotrebljava u čistom stanju. Redovito se upotrebljava u obliku legure dobivene redukcijom sirovih produkata obrade ruda rijetkih zemalja, produkata koji još sadrže osim cera i druge ceritne zemlje. (Za tu se «ceritnu leguru» uveo njemački naziv *Mischmetall*.) Sirovine za dobivanje mischmetala redovito su smjese klorida, oksida ili fluorida ceritnih zemalja (tzv. cerit-klorid, cerit-oksid i cerit-fluorid), a njihova se redukcija vrši elektrolizom.

Cerit-klorid dobiva se preradom monacitskog pijeska iz koga je odvojen tor, i to najčešće iz dvostrukih sulfata ili dvostrukih karbonata ceritnih zemalja s natrijumom, također iz sulfata i hidroksida. Cerit-klorid ne smije sadržati ni tragova fosfata i sulfata, inače se dobiva legura lako podložna oksidaciji. Može sadržati malo željeza i barijuma, ali ne smije sadržati ni teških

metala ni više od 0,3% SiO_2 . Sadržaj cera računatog kao CeO_2 u smjesi rijetkih zemalja (računatog kao cerit-oksid) ne smije biti manji od 45%. Iz cerit-klorida mora se prije elektrolize istjerati voda, i to uz dodatak amonijum-klorida ili kalcijum-klorida, jer bi običnim zagrijavanjem cerit-klorida mogao nastati bazni klorid koji bi smetao u elektrolitičkom postupku. Dehidratirani cerit-klorid podvrgava se elektrolizi uz dodatak natrijum-klorida, koji mu snižuje talište.

Druga sirovina za dobivanje mischmetala, cerit-oksid, nastaje kad se žare na $1000-1100^\circ C$ oksalati ceritnih zemalja koji se dobivaju opisanim postupkom obrade monacitnog pijeska sumpornom kiselinom. Treća sirovina, cerit-fluorid, priprema se iz cerit-klorida ili cerit-sulfata djelovanjem natrijum-fluorida ili fluorovodične kiseline, a nastaje i kao produkt opisane prerade bastnesita.

Danas se u industrijskoj praksi za elektrolitsko dobivanje mischmetala upotrebljavaju redovito ćelije s vertikalnim strujanjem elektrolita, i to za kontinuiranu elektrolizu ćelije od keramičkog materijala, a za diskontinuiranu ćelije koje ujedno služe i kao katode. Keramičke ćelije su pravokutnog ili kružnog oblika, sadržaja $\sim 40-60$ litara, sagrađene od dinas-kamenja, obzidane žamotom i oklopljene željeznim sandukom. Struja im se dovodi dvjema željeznim katodama presjeka $90\text{ mm} \times 90\text{ mm}$, uložanima u žljebove na dnu ćelije i hlađenim vodom. Anode su cilindri promjera do 50 cm, od grafita ili amorfno ugljika, puni ili šupljii. Proces treba voditi tako da se katodno izlučeni metal stalno održava u tekućem stanju. To olakšava sloj troske koji se obrazuje na površini metala i služi kao električki otpornik u kome se stvara Jouleova toplina. Metal se izvlači željeznim kašikama jedanput ili dvaput dnevno, a da se kontinuirano šaržiranje ćelije ne prekida. Nakon dvadesetak dana rada zidovi su ćelije toliko nagrizeni da ih treba obnoviti. Ovim postupkom dobiva se u svakoj ćeliji $1,25-1,65$ kg metala na sat. Iskorištenje struje je 30-40%, utrošak električne energije $15-25$ kWh/kg metala. Ćelija radi s jakošću struje 2-3 kA i naponom od 10-15 V.

Katodna ćelija je ili lonac od ljevenog željeza ili grafitni lonac ugrađen u željezni sanduk. Željezna ćelija ima prednost da joj se temperatura može regulirati dodatnim grijanjem izvana pomoću plina, dok se u grafitnoj ćeliji potrebna temperatura održava samo električnom strujom. Volumen katodnih ćelija obiju vrsta iznosi 8-12 litara. One su montirane tako da se radi izlivanja njihova sadržaja mogu nagnuti za 90° . Željeznoj se ćeliji katodna struja neposredno dovodi kroz željezni lonac, grafitnoj se ćeliji katodna struja dovodi preko željeznog oklopa koji je na dnu s grafitom vodljivo spojen. Katodne ćelije obiju vrsta praktički rade kao ćelije s hladnom anodom; odvođenje topline je naime toliko da se metal izlučuje u polučvrstom stanju, pri čemu dijele taline i troske baznog klorida ostaju uklopljeni u izlučenom metalu. Zato u toku 24-satnog ciklusa elektrolize treba jedanput ili dvaput ugrijati ćeliju kako bi se smjesa rastalila i izmiješala, a prije samog izlivanja iz ćelije talina mora biti posve tekuća. Iskorištenje struje u ovim ćelijama veće je nego u keramičkim (40-50%). Potrošnja energije iznosi $12-16$ kWh za 1 kg metala. Ćelije rade sa strujom od 1-2 kA i 8-12 V. U jednoj katodnoj ćeliji dobiva se 1-2 kg ceritne legure na sat.

Ceritna legura dobivena elektrolizom po potrebi se još rafinira grijanjem pod slojem rastaljenog natrijum-klorida ili barijum-klorida, koji na sebe primaju onečišćenja. Zatim se lijeva u šipke ili ploče od 25-30 kg, koje se premazuju uljem radi zaštite od korozije i umataju u nepromočivi papir. Postojanost ceritne legure zavisi od eventualnog sadržaja cerit-karbida, nastalog pri reakciji s komadićima ugljenih anoda koji se otkidaju ako se kupelj prejako grije.

Ceritna legura (mischmetal) obično sadrži 45-55% Ce, 22-25% La, 15-17% Nd, 8-10% Pr, Tb i Sm, $\sim 1\%$ Fe, 0,1-0,3% Si, a ima i tragova Ca, Al i C. Fizikalna i kemijska svojstva legure (boja, otpornost prema kemijskim agensima) slična su svojstvima cera. Zbog variranja u omjeru pojedinih sastojaka, mischmetal nema stalne fizikalne konstante; one su ipak blizu konstantama metalnog cera (t. t. $\sim 750^\circ C$, $d \sim 7,0$, toplina izgaranja $1,65$ kcal/g). U čistom kisiku legura se zapali na $\sim 150^\circ C$. Kao i kod cera, zbog niske temperature zapaljenja trenjem legure lako se stvaraju iskre.

Svjetska proizvodnja ceritne legure iznosila je 1953 600–800 t i u stalnom je porastu. Najveći su proizvođači USA, Kanada, Francuska, Austrija i Njemačka.

Čisti metalni cer može se tehnički proizvoditi na načelno isti način kao mischmetal ako se mjesto smjese soli ceritnih zemalja upotrijebe u elektrolizi čiste soli cera. U malom mjerilu može se metalni cer proizvesti redukcijom cer-klorida pomoću natrijuma ili kalcijuma, ili termičkim rastvaranjem amalgama cera.

Upotreba metalnog cera i legurá cera. Cer i mischmetal legiraju se gotovo sa svim metalima. (Ne miješaju se u tekućem stanju s uranom, pa se stoga mogu upotrijebiti za ekstrakciju produkata fisije iz upotrijebljenog nuklearnog goriva.) Kad se legure cera taru tvrdom površinom, stvaraju se iskre koje mogu zapaliti gorive plinove i pare. Stoga se od takvih legura, koje se nazivaju *piroforini* (mada nisu piroforne u strogom smislu te riječi, tj. nisu samozapaljive na običnoj temperaturi), izrađuju krešiva za upaljače.

Od pirofornih legura ceritnih zemalja s drugim metalima daleko najveću tehničku važnost ima legura mischmetala sa željezom (Auerov metal, njem. Cereisen), koju je prvi opisao Auer von Welsbach 1903. Količina željeza u takvim legurama kreće se od 18 do 30%, uz manje količine Zn, Al, Mg, Cu i Si. Mischmetal za proizvodnju ovih legura treba da sadrži najmanje 35% cera, jer ostali ceritni metali sami ne daju sa željezom upotrebljive piroforne smjese. Ceritne legure sa željezom treba da sadrže ~ 3% magnezijuma; u protivnom slučaju iskre legure vrcaju suviše odvojene jedna od druge, što za većinu upaljača nije poželjno. Legiranje mischmetala sa željezom vrši se pod rastaljenim slojem barijum-klorida uz temperaturu peći od 1050–1200 °C. Dobivena legura lijeva se ili presuje u željene oblike. Pirofornost legure je to veća što se masa pri ulijevanju u kalupe polaganije hladi; pri sporom hlađenju, naime, stvaraju se lakše kristaliti spojeva ceritnih metala sa željezom ($CeFe_2$, Ce_2Fe_3), a od tih kristalita zavise piroforne svojstva produkta.

Za rudarske lampe upotrebljavala se pirofora legura mischmetala sa 15–20% cinka, koja ima višu temperaturu zapaljenja (300 °C). Ceritne legure s olovom, manganom, bakrom i antimonom danas više nemaju tehničkog značenja.

Ukupna svjetska potrošnja pirofornih legura sa cerom iznosi preko 200 t godišnje. 1 kg kamenčića za upaljače stoji u SR Njemačkoj 60–70 DM (1953).

Višestrana je primjena cera i ceritnih legura u metalurgiji. Mischmetal se mnogim legurama dodaje radi oplemenjivanja. Dodan u malim količinama legurama nikla, kroma, aluminijuma i magnezijuma, mischmetal povećava njihovu otpornost prema oksidaciji. U USA se proizvodi legura magnezijuma EZ33A koja sadrži 3% mischmetala, 2,7% cinka i 0,5% cirkonijuma; legura ZE10A sadrži 1,25% cinka i 0,17% mischmetala. Značajna je upotreba ceritne legure u industriji željeza, osobito pošto je uspjelo bitno smanjiti njenu zapaljivost. Dodan u količini od 0,002%, mischmetal povećava duktilnost željeza time što na zasada još neobjašnjen način prevodi čestice grafitu u lijevanom željezu iz lisnatog u kuglasti oblik. Do 1,5% mischmetala u lijevanom željezu smanjuje štetnost sumpora i povećava čvrstoću metala; time se ujedno smanjuje viskoznost taljenog željeza i poboljšavaju mogućnosti za njegovo oblikovanje. 2 kg ceritne legure dodane na tonu čelika povisuju čvrstoću čelika za 13–25%. Međutim, zbog razmjerno visoke cijene ceritne legure, u industriji čelika uspješno joj konkurira znatno jeftiniji magnezijum i njegove legure.

Legure cera u finom praškastom stanju mogu se upotrijebiti za skupljanje ostataka plinova u vakuumskim cijevima. Legura od čelika sa 14% cera upotrebljava se za svjećice eksplozivnih motora, jer je postojana prema sumpornim plinovima. Za različite svrhe cer se legira i s bakrom, molibdenom, volframom i barijumom.

SPOJEVI CERA

Cer(IV)-oksid, CeO_2 , u čistom stanju bijel prah, nastaje sagorijevanjem cera, a proizvodi se žarenjem oksalata ili hidroksida cera. Obično je žuto do smeđe obojen od onečišćenja drugim rijetkim zemljama, osobito praezodim-oksidom. Netopljiv je u kiselinama. Zbog visokog tališta (~ 2600 °C) CeO_2 se upotrebljava u tehnološkim postupcima na visokim temperaturama (staklarstvo, keramika, legiranje). Najvažnija mu je primjena u industriji op-

tičkog stakla, za brušenje leća, ogledala i sl. Dodatak hidratiranog oksida cera, $CeO_2 \cdot xH_2O$ ($x = \frac{1}{2} \dots 2$), znatno poboljšava abrazivna svojstva CeO_2 . Hidratirani oksid dodaje se staklu zajedno s drugim supstancijama (natrijum-nitratom, kobalt-oksidom, didimijum-karbonatom, selenijumom) i radi uklanjanja boje. S titanom cer daje staklu žutu boju od cer-titanata. U USA se godišnje troši ~ 300 t CeO_2 za poliranje stakla i ~ 50 t hidratiranog oksida kao dodatak staklima. Osim toga, za brušenje se godišnje troši u USA i oko 400 t smjese oksida rijetkih zemalja (sa ~ 50% CeO_2). CeO_2 i oksidi ceritnih zemalja pomiješani s drugim materijalima daju, zagrijani, veoma intenzivno svjetlo, pa se s ugljikom upotrebljavaju za električke lukove reflektora, kinoprojektora i sl. Auerova mrežica za plinsku rasvjetu sadrži uz tor-oksid i 1% CeO_2 . *Cer(III)-klorid*, $CeCl_3$ dobiva se otapanjem karbonata ili hidroksida cera u solnoj kiselini. Heptahidrat, $CeCl_3 \cdot 7H_2O$, nastaje zasićenjem koncentrirane otopine $CeCl_3$ solnom kiselinom ili isparavanjem otopine $CeCl_3$ do sirupaste konzistencije i hlađenjem. Bezvodni $CeCl_3$ i smjesa ceritnih klorida upotrebljavaju se za elektrolitičko dobivanje cera i ceritne legure. U USA se u tu svrhu troši godišnje ~ 230 t ceritnih klorida. *Cer(III)-nitrat*, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, bezbojna masa, vrlo lako topljiva u vodi i alkoholu, dobiva se kristalizacijom iz otopine cer(III)-karbonata u dušičnoj kiselini. Upotrebljava se kao ispirač u fotografiji. *Cer(IV)-sulfat*, $Ce(SO_4)_2$, žuti kristali, dobivaju se grijanjem CeO_2 sa koncentriranom sumpornom kiselinom. Djeluje kao jako oksidacijsko sredstvo. Služi u volumetrijskoj analizi (cerimetriji), u fotografiji kao ispirač, kao reagens na neke organske spojeve (santonin, strihnin). *Cer(III)-oksalat*, $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$, bijel kristalan prah, teško topljiv u vodi; nastaje djelovanjem oksalne kiseline ili topljivih oksalata na otopine soli cera. Djeluje kao sredstvo protiv povraćanja i morske bolesti. Budući da se zbog teške topljivosti sporo resorbira, u medicini se upotrebljava u obliku kompleksnog koloidnog spoja (Peremesin). Ceritni *oleati* i *stearati* služe u tekstilnoj industriji za izradu nepromočivih tkanina. *Naftanat* cera upotrebljava se kao sušilo za tinte i boje.

U USA je 1962 proizvedeno ~ 900 t spojeva cera, računato kao CeO_2 ; od toga je jedna trećina bila u obliku spojeva samog cera a dvije trećine u obliku smjese spojeva ceritnih zemalja. Cijene tih spojeva kretale su se od 25 ϵ /lb za smjese ceritnih spojeva do nekoliko dolara po funti za čiste spojeve cera.

LIT.: D. M. Yost, H. Russell, C. S. Garner, The rare earth elements and their compounds, New York 1947. — R. C. Vichery, The chemistry of the lanthanons, London 1953. — J. A. Gibson et al., The properties of the rare earth metals and compounds, Columbus 1959. — F. H. Spedding, A. H. Daane, The rare earths, New York 1961.

Lj. Grlić

CESTA (drum), kopneni put koji je smišljenom i svjesno usmjerenom akcijom osposobljen ili stvoren za obavljanje kolnog saobraćaja. S istim značenjem upotrebljava se i riječ *put*, koja u širem smislu znači saobraćajnu liniju bilo koje vrste, a u najširem smislu, pravac kretanja.

Prve putove čovjek je naslijedio od životinja, koje su svojim redovnim odlascima na vodu ili periodskim seljenjima stvarale utabane tragove i staze. Na isti način je i čovjek najprije nesvjesno stvarao putove u prethistorijsko vrijeme; kasnije je u sve većoj mjeri svjesno ulagao svoj rad u poboljšanje postojećih i građenje novih putova, tražio povoljne prelaze preko vodotoka, počeo stvarati primitivne mostove, itd. U tu epohu historijskog razvitka ceste treba ubrojiti često spominjano čajnu i svilenu «cestu» (iz Kine ka Crnom moru), solnu «cestu» (preko Hadramauta kroz Arabiju prema Maloj Aziji) i jantarske «ceste» (od Sjevernog i Baltičkog mora do Jadranskog i Sredozemnog mora). To nisu bile ceste u današnjem smislu, nego uglavnom samo smjerovi kojima se odvijala tadašnja razmjena dobara, a koji su tek djelomično bili ljudskom akcijom osposobljeni za tadašnje potrebe putovanja pješaka i tovarne stoke. Zanimljivu kariku u lancu historijskog razvitka ceste predstavlja kineska putna mreža koju je dao (oko ~ 2300) sagraditi car Yau. To je već bila planski raspoređena mreža kopnenih putova (možda u najširem smislu te riječi, tj. pravaca kretanja) koja je povezivala pojedine vodene putove. Zanimljiva je i perzijska cesta od Sardes preko Ninive do Suze, s krakom do Ekbatane, koja je sagrađena u vrijeme kralja Darija I, tj. na prelazu od ~ V na ~ IV st. Taj je put na dužini od ~ 2500 km imao 111 izgrađenih stanica, konačišta, zdenaca i čuvarnica, ali o načinu kako je izgrađen ne zna se više nego o kineskim cestama. Jasnija je slika o kameonom taranacoj cesti izgrađenoj na Kreti vjerojatno oko ~ 1500. Na taj se put već može primijeniti naziv «cesta» u punom današnjem smislu te riječi.

Kako se vidi iz navedenih primjera, nivo razvoja cestogradnje bio je u pojedinim historijskim epohama u različitim krajevima svijeta vrlo različit. Najstarije poznate ceste u Babilonu potječu otprilike iz godine ~ 3000, bile su taracane (sl. I a), a prema nekim historičarima, na Istoku su u to isto vrijeme bili primjenjivani čak i prvi oblici asfaltnih kolovoza; u kontinentalnoj Evropi prvi od onih sasvim primitivnih putova kojima se danas daje ime Jantarske ceste pojavljuju se otprilike hiljadu godina kasnije, a spomenuta cesta na Kreti hiljadu i po godina kasnije; ceste peruanskih Inka, prvi — koliko znamo — planski izgrađeni putovi u Americi, sagrađeni su jedno tri hiljade godina poslije ceste na Kreti. Preve poznate cestovne građevine (mostovi, vijadukti, usjeci u stijenama itd.) pojavile su se nekako istovremeno u Kini (za dinastije Han) i u rimskoj imperiji.