

Elemente Chimice - Breviar

autor: Mircea Aurel Valer Rusu

Grupă →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B	VIII B	VIII B	I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A
Perioadă																		
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo

* Lantanide	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
** Actinide	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Serii chimice ale tabelului periodic

Metale alcaline ²	Metale alcalino-pământoase ²	Lantanide ^{1,2}	Actinide ^{1,2}	Metale de tranziție ²
Metale de post-tranziție	Metaloizi	Nemetale	Halogeni ³	Gaze nobile ³

Cuprins:

Nemetale:

[Prezentare generală](#) [1. Hidrogen](#) [2. Heliu](#) [5. Bor](#) [6. Carbon](#) [7. Azot](#) [8. Oxigen](#) [9. Fluor](#) [10. Neon](#) [14. Siliciu](#) [15. Fosfor](#) [16. Sulf](#) [17. Clor](#) [18. Argon](#) [32. Germaniu](#) [33. Arsen](#) [34. Seleniu](#) [35. Brom](#) [36. Kripton](#) [51. Stibiu](#) [52. Telur](#) [53. Iod](#) [54. Xenon](#) [85. Astatin](#) [86. Radon](#)

Metale:

[Prezentare generală](#)

[Cronologie în România](#)

[3. Litiu](#) [4. Beriliu](#) [11. Sodiu](#) [12. Magneziu](#) [13. Aluminiu](#) [19. Potasiu](#) [20. Calciu](#) [21. Scandiu](#) [22. Titan](#) [23. Vanadiu](#) [24. Crom](#) [25. Mangan](#) [26. Fier](#) [27. Cobalt](#) [28. Nichel](#) [29. Cupru](#) [30. Zinc](#) [31. Galiu](#) [37. Rubidiu](#) [38. Stronțiu](#) [39. Ytriu](#) [40. Zirconiu](#) [41. Niobiu](#) [42. Molibden](#) [43. Technetiu](#) [44. Ruteniu](#) [45. Rodiu](#) [46. Paladiu](#) [47. Argint](#) [48. Cadmiu](#) [49. Indiu](#) [50. Staniu](#) [55. Cesium](#) [56. Bariu](#) [57. Lantan](#) [58-71. Lantanide](#) [72. Hafniu](#) [73. Tantal](#) [74. Tungsten](#) [75. Reniu](#) [76. Osmiu](#) [77. Iridiu](#) [78. Platină](#) [79. Aur](#) [80. Mercur](#) [81. Taliiu](#) [82. Plumb](#) [83. Bismut](#) [84. Poloniu](#) [87. Franciu](#) [88. Radium](#) [89. Actiniu](#) [90. Thoriu](#) [91. Protactiniu](#) [92. Uraniu](#) [93. Neptuniu](#) [94. Plutoniu](#) [95-103. Actinide](#)

Prezentare generală

Prin termenul de nemetale se denumesc generic acele elemente chimice puternic electronegative, cu densitate mică, ale căror proprietăți fizico-chimice sunt diferite de cele ale metalelor. Astfel, nemetalele nu sunt bune conducătoare de temperatură sau electricitate, nu sunt maleabile și în majoritatea cazurilor nu sunt solide la temperaturi ambiante ci sunt în stare gazoasă. În această categorie sunt încadrate frecvent și elementele chimice cu proprietăți intermediare între metale și nemetale, cum sunt bor, siliciu, germaniu, arsen, stibiu și telur, deoarece din punct de vedere chimic se comportă ca nemetalele. În condiții extreme însă, nemetalele devin și ele buni conducători de electricitate, sau chiar superconductori. În viitor, probabil că se va renunța la diferențierea pe baza acestor proprietăți și se va insista mai mult pe prezența lor în compoziția substanțelor organice sau anorganice. Mult mai puțin numeroase (23 din 118) dar mult mai stabile energetic decât metalele, nemetalele formează peste 80 % din scoarța Pământului (O 61 %, Si 20 %), peste 99 % din hidrosferă (O 66 %, H 33 %), peste 99 % din atmosferă (N 78 %, O 21 %) și peste 93 % din biosferă (63 %, C 20 %, H 10 %). Cele solide la temperatura ambiantă se topesc și apoi se evaporă la temperaturi relativ scăzute, prin comparație cu metalele. Nemetalele pot forma: structuri complexe cu până la 100 de atomi (seleniu), straturi laminate (carbon) sau rețele tridimensionale (siliciu). Tipic sunt colorate sau chiar negre, deoarece structura lor nu este cristalină iar electronii liberi adsorb, sau produc o difracție a luminii. O parte dintre gaze (H, O, N, halogeni) sunt incolore, transparente pentru radiația luminoasă. Din punct de vedere chimic se caracterizează prin electronegativitate și tendința de a forma compuși acizi. În loc să accepte electroni au tendința să-i partajeze cu alți atomi. Gazele nobile sunt stabile, perfect echilibrate din punct de vedere electric, au tendința de a nu interacționa cu nici un alt element chimic. Energia de ionizare, afinitatea față de electroni și potențialul reducător sunt mult mai mari decât la metale, sarcina pozitivă a nucleului crescând progresiv cu numărul de protoni și respectiv cu raza nucleului. Ca urmare a avidității față de electroni, nemetalele formează ușor legături covalente. Dintre cei aproape un miliard de compuși analizați chimic, elementele chimice cel mai frecvent întâlnite sunt: H, C, O, N și Si. Marea majoritate a nemetalelor se întâlnesc în natură în forme alotrope (diferite) ca stare fizică, cu proprietăți diferite. De exemplu carbonul are 13 forme alotrope (diamant, grafen, grafit, cărbune, amorf, ciclocarbon, vitreos), fosforul are 5 forme alotrope (alb, roșu, purpuriu, violet, negru, gazos), oxigenul are 4 forme alotrope (O₂, O₃, O₄, O₈), iar seleniul are 4 forme alotrope (roșu, gri, negru, cristalin). Deși au fost cunoscute încă din Antichitate, majoritatea nemetalelor au fost descrise chimic doar începând cu secolul al XVIII-lea. Termenul de nemetal a fost însă utilizat pentru prima oară în anul 1566, într-un tratat medical publicat de doctorul Loys de L'Aunay, din Franța. Prima listă modernă a elementelor chimice a fost publicată în anul 1789, de chimistul Antoine Laurent de Lavoisier în "Traite elementaire de chimie". Prima organizare sistematică pe baze științifice i-a aparținut chimistului Dmitri Mendeleev, din Rusia. Cunoscutul său tabel al elementelor chimice a fost publicat în anul 1869 în Revista Societății Ruse de Chimie, urmată în anul 1871 de un articol pe larg în care a prezis descoperirea câtorva viitoare elemente. Structura internă și numărul atomic au fost propuse în urma modelelor propuse de savanți precum Antonius van den Broek (Olanda), Ernest Rutherford (Noua Zeelandă), Niels Bohr (Danemarca). Primul element chimic sintetic (technetium 43) a fost descoperit în anul 1937, de chimiștii Emilio Segre și Carlo Perrier din Italia, în urma unor reacții de fisiune nucleară. Pentru timpul de înjumătățire al tuturor radioizotopilor notația respectă unitățile standard de măsurare a timpului: Plank time (tp) = 10E-44 s, quectosecunde (qs) = 10E-30 s, rontosecunde (rs) = 10E-27 s, yectosecunde (ys) = 10E-24 s, zeptosecunde (zs) = 10E-21 s, attosecunde (as) = 10E-18 s, femtosecunde (fs) = 10E-15 s, picosecunde (ps) = 10 E-12 s, nanosecunde (ns) = 10E-9 s, microsecunde = 10E-6 s, milisecunde (ms) = 10E-3 s, centisecunde (cs) = 10E-2 s, decisecunde (ds) = 10E-1 s, decasecunde (das) = 10E+1 s, hectosecunde (hs) = 10E+2 s, kilosecunde (ks) = 10E+3 s, megasecunde (Ms) = 10E+6 s, gigasecunde (Gs) = 10E+9 s, terasecunde (Ts) = 10E+12 s, petasecunde (Ps) = 10E+15 s, exasecunde (Es) = 10E+18 s, zettasecunde (Zs) = 10E+21 s,

yottasecunde (Ys) = $10E+24$ s, ronasecunde (Rs) = $10E+27$ s, quettasecunde (Qs) = $10E+30$ s.

BIBLIOGRAFIE:

M. Halka et all	Nonmetals
P. Powells et all	The Chemistry of Non-metals
C. Phillips et all	Inorganic Chemistry
L. Berger	Semiconductor Materials
P. A. Cox	The Elements: Their Origin, Abundance and Distribution
S. Siekierski et all	Concise Chemistry of the Elements
R. Steudel	Chemistry of the Nonmetals
W. Zhu	Chemical Elements in Life

1. Hidrogen

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 1, simbol chimic H, grupa 1 (IA), perioada 1, bloc (orbital) s, număr CAS 12385-13-6 respectiv 1333-74-0 pentru H₂, configurație electronică 1s¹

ATOMUL: masă atomică 1,00794 u, rază atomică 25 (53) picometri, rază de covalență 37 (31 +/- 5) pm, rază van der Waals 120 pm, număr de oxidare -1, +1, amfoteric, electronul s¹ are nivelul energetic -13,6 eV, pe orbitali superiori are energia: 1p = -3,5 eV, 1d = -1,5 eV, 1f = -1 eV, prima energie de ionizare 1312 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: Seria spectrală a hidrogenului (Balmer) se compune din numeroase linii între 100 nm și 11 000 nm, cele mai importante fiind H_α (656,3 nm, roșu), H_β (486 nm, albastru), H_γ (397-434 nm, violet).

PROPRIETĂȚI FIZICE: gaz, incolor, inodor, insipid, punct de topire -259 grade Celsius (14,025 K), punct de fierbere -252,9 grade Celsius (20 K), densitate 0,0899 g/litru (lichid 0,07 g/cm³, solid 0,0763 g/cm³), punct triplu la -260 grade Celsius (13,8 K) și 7,041 kPa, punct critic la -240 grade Celsius (32,938 K) și 1,28 MPa, energia de fuziune 0,05868 kJ/mol, energia de vaporizare 0,44936 kJ/mol, capacitatea termică molară 22,836 J/mol, volum molar 22,42 10 E-3 m³/kmol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 46 micrometri/(m-K), viteza sunetului 1270 m/s (la 20 grade Celsius), susceptibilitate magnetică molară -3,98 10E-6 cm³/mol (la 20 grade Celsius)

STRUCTURĂ: cristalină hexagonală. În apă, câte două moleculele de H₂O pot fi unite între ele printr-un atom de hidrogen pentru a forma compuși de tipul H₅O₂, apoi aceștia pot lega alte patru molecule de apă pentru a forma compuși de tip H₁₃O₆, iar mai mulți compuși de tip H₁₃O₆ legați între ei pot forma o structură în rețea de tip rețea cristalină. Apa oxigenată (H₂O₂) formează o rețea cristalină compusă din cristale tetragonale (câte patru molecule) cu dimensiunea unității a = 4,06 Å, c = 8 Å distanța dintre atomii de oxigen fiind de 1,49 Å. Hidrogenul molecular se prezintă sub două forme izomerice: ortohidrogen (75 %) în care spinul celor doi nuclei este paralel și parahidrogen (25 %) în care spinul celor doi nuclei este antiparalel.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: este un gaz puternic reducător (câștigă electroni), se folosește pentru producerea benzinelor, hidrogenarea grăsimilor, tratamentul termic al metalelor, reacționează violent cu substanțele oxidante (Cl, F cu formare de HCl și HF), formează legături covalente cu alte elemente nemetalice pentru a forma apă sau substanțe organice, este elementul cheie în reacțiile dintre acizi și baze (schimbul de protoni), în compuși ionici poate fi încărcat negativ (anion) de exemplu în hidride (LiH), sau pozitiv (cation) de

exemplu în HCl, atunci când formează compuși cu elemente mai electronegative, împreună cu carbonul formează milioane de compuși denumiți generic hidrocarburi.



ALTE PROPRIETĂȚI: electronegativitate 2,2 (Pauling), energia de ionizare 1312 kJ/mol, conductivitate termică 0,1805 W/(mK), căldură specifică 14,304 J/kg, solubilitate în apă 1,6 mg/litru, difuzează rapid în polietilenă sau cuarț, dar și în fier sau platină, inflamabil, se aprinde în aer la concentrații între 4 și 75 %, iar în oxigen pur între 4 și 94 %, detonează între 18 și 59 %, puterea calorifică este de -286 kJ/mol, adică 286 kJ/gram, temperatura de autoaprindere în aer este la 560 grade Celsius, flacăra emite radiații ultraviolete, la temperaturi foarte joase hidrogenul solid este bun conducător electric, în special în aliaj cu siliciu (la 20 K și 2,8 Mbar).

IZOTOPI: are trei izotopi naturali H1 (99,98 %), H2 (deuteriu, 0,0145 %) și H3 (tritiu). Au mai fost descriși experimental alți patru izotopi de sinteză (nr de neurtoni, timp de înjumătățire): H1 (0, stabil), H2 (1, stabil), H3 (2, 12,32 ani), H4 (3, 139 ys), H5 (4, 86 ys), H6 (5, 294 ys), H7 (6, 652 ys). O yectosecundă (ys) durează 10E-24 secunde). Deuteriul legat în molecule de apă este cunoscut sub denumirea de "apă grea" și se utilizează în reactoarele nucleare ca moderator (sursă) de neutroni lenți și ca lichid de răcire. Este folosit drept combustibil în experimente de fuziune nucleară (H-He), sau ca etalon și solvent pentru tehnici de spectroscopie RMN (rezonanță magnetică nucleară). Tritiul este eliberat în reacții de fisiune nucleară, sau mai rar se formează în ionsferă sub acțiunea razelor cosmice. Este folosit în reacții de fuziune nucleară, sau ca trasor radioactiv în medicină și biologie (circuitul apei în organism). Apa cu ioni de tritiu se mai numește și apă supergrea.

COMPUȘI ANORGANICI: LiH, AlH₄, AlH₃, BH₃, GaH₃, InH₃, TiH₄, SiH₄, SnH₄, PbH₄, SbH₃, PH₃, AsH₃, BiH₃, HeH, H₂S, NaH. Hidrurile sunt substanțe în care hidrogenul este legat covalent, ionic sau metalic de un alt element mai puțin electronegativ. Aproape toate elementele pot forma hidruri, cu excepția gazelor nobile și al unor metale de tranziție. Hidrurile pot fi molecule izolate, oligomeri, polimeri, solide ionizate, metale sau alt tip de materiale. Se utilizează ca agenți reducători, baze puternice, desiccanți, electrod negativ în baterii cu nichel. Există și hidride ale deuteriului (deuteride) sau ale tritiului (tritide).

COMPUȘI ORGANICI: H₂O, HCOOH, H₂CO₃, NH₃, glucide, proteine, lipide, acizi grași, alcoolii, hidrocarburi, acizi nucleici, amide. Legătura de hidrogen ca tip de legătură chimică a fost descrisă începând cu anul 1933 (Astbury) și a devenit un capitol în manualele de chimie începând cu The Nature of the Chemical Bond (Pauling 1039). Legătura de hidrogen este de tip electrostatic reprezentând atracția de tip dipol - dipol dintre atomul de hidrogen și un alt atom mai puternic electronegativ, cum sunt atomii de azot, oxigen sau fluor. Tipic, legăturile de hidrogen nu se formează între atomi ci între molecule aflate în vecinătate imediată, energia legăturii fiind în funcție de atomul acceptor de electron (1-40 kcal/mol). Legătura de hidrogen este mai slabă decât cea covalentă, dar mai puternică decât cea Van der Waals.

ABUNDENȚĂ: este cel mai răspândit element din Univers (75 % din materie). Principalele surse de

hidrogen sunt: apa, hidrocarburi și gaze naturale, combustibili fosili, biomasă. În apă (mări și oceane) se găsește în proporție de 2/18, adică 11,(1) %. În atmosferă, hidrogenul este în concentrație medie de 0,5 ppm (părți per milion) și sub formă de apă în proporții variabile (umiditatea este în medie de 50 %). În scoarța terestră hidrogenul este al 10-lea ca abundență, în concentrație de 1 520 ppm (0,152 %). În organismul uman este al 3-lea ca abundență (după oxigen și carbon), în proporție de circa 10 % (7 kg).

RESURSE MINERALE: este prezent mai ales sub formă de apă legată. Exemple: alofan 30-40 %, alunit 10-13 %, anabergit 24-25 %, apofilit 15-16 %, boehmit 11-15 %, borax 47 %, brucit 28-30 %, caolinit 14 %, eritrit 24 %, evansit 41 %, farmacosiderit 17-19 %, felsobanyait 36-38 %, hidromagnezit 19-20 %, kainit 20-22 %, limonit 10-14 %, manganit 19 %, melanterit 45-46 %, mirabilit 55-56 %, picromerit 27 %, pitticit 24-29 %, saponit 15-18 %, sepiolit 20-22 %, soda 60-62 %, vivianit 28-29 %, wavellit 26-29 %.

EXTRACȚIE: Mai mult de 50 % din hidrogen se produce din apă și gaz metan, prin restructurarea aburilor (steam reforming) în furnale industriale, cu nichel pe post de catalizator. Doar în SUA se produc astfel peste 10 milioane de tone anual, și se emit în atmosferă peste 900 milioane de tone de dioxid de carbon. Hidrogen "verde", fără emisii nocive, se produce prin electroliza apei în instalații alimentate de hidrocentrale, centrale nucleare, solare sau eoliene. Eficiența este însă redusă, deoarece pentru un kilogram de hidrogen, cu energie specifică de 40 kW/oră se consumă 50-55 kW/oră curent electric. Randamentul crește prin compresie chimică, la temperaturi înalte (900-1000 grade Celsius) sau prin fotoelectrocataliză. Biohidrogenul produs de cianobacterii este încă în stadiu experimental. Din mase plastice, hidrogenul poate fi recuperat în procent de 97 % cu ajutorul microundelor, împreună cu nanotuburi de carbon. Potențial, prin această metodă se vor produce în viitor peste 360 milioane de tone de hidrogen anual. În urmă cu un secol se producea trecând apa peste fier încins (ferrosilicon) prin reacția: $2\text{NaOH} + \text{Si} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2$.

PRODUȚIE ANUALĂ: se cifrează la circa 87 milioane de tone. Principalii consumatori de hidrogen sunt în ordine: China, Orientul Apropiat, SUA, Europa de Est, Europa de Vest, America Centrală, Restul Asiei, Africa, Europa Centrală, Canada, Japonia. Principalii importatori de hidrogen sunt SUA, Franța, Olanda și Belgia.

VALOARE ECONOMICĂ: Valoarea globală de piață se ridică la peste 155 miliarde dolari. Pentru anul 2020 prețul de producție al hidrogenului a fost estimat la 1-2 dolari/kg pentru hidrogenul gri și albastru (cu noxe) și la 2,5-6,8 dolari/kg pentru hidrogenul verde (fără noxe).

UTILIZĂRI: În industria petrochimică pentru îmbogățirea combustibililor fosili prin: hidrodealkilare, hidrodeshulfurizare și hidrocracare. În industria alimentară pentru hidrogenarea azotului sau a grăsimilor (margarina). Combustibil pentru motoare termice sau termocentrale electrice cu o putere calorică de 33 889 kCal/kg, adică 141 790 KJ/Kg. Ca stabilizator în industria semiconductorilor sau ca donator de electroni către oxizi metalici (ZnO, CdO, MgO, SnO, SiO₂, Al₂O₃). În industria aerospațială pentru motoare cu hidrogen lichid. Ca gaz super-ușor în baloane meteorologice, dirijabile, sau chiar pentru irigații și tratamente în agricultură. Ca moderator sau agent de marcaj în fizica atomică.

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Apa este lichidul vital pentru toate organismele vii. Numeric este cel mai abundent element chimic din organismul uman și la treilea cel mai abundent ca masă. Hidrogen gazos și hidrogen sulfurat se produce în intestinul gros de către flora microbiană saprofită. În respirație poate atinge concentrații între 5 și 50 ppm în cazul persoanelor cu un sindrom de malabsorbție a glucidelor (hydrogen breath test). O serie de cianobacterii autotrofe din genul Anabaena, prezente în planctonul oceanelor, au capacitatea de a produce hidrogen prin procese de fermentație. Producția maximă atinge 0,128 kg de hidrogen la un kilogram de biomasă, adică se pretează la instalații de producție de tip industrial. Alte cianobacterii, precum Chlamydomonas reinhartii, conțin o enzimă oxido-reductază cu ajutorul căreia eliberează hidrogenul din apă sub acțiunea radiațiilor solare.

TOXICITATE: În primul rând hidrogenul prezintă un risc major de arsuri, prin auto-aprindere sau explozie. Reacționează violent cu oxigenul, aerul sau clorul și se auto-aprinde. Hidrogenul lichid sau solid produce arsuri severe prin atingere sau inhalare. Hidrogenul penetrează majoritatea metalelor și le alterează rezistența mecanică (devin friabile). Inhalat, hidrogenul pur este axfisant, dar în concentrații mici nu este toxic. Este inert în contact cu pielea sau cu tubul digestiv. Automobilele electrice cu hidrogen prezintă un risc de incendiu comparabil cu motoarele cu ardere internă, cu condiția ca proprietarul să nu facă intervenții asupra bateriei. Cianura de hidrogen poate fi prezentă în urma unor erupții vulcanice, incendii de pădure extinse, în procese extinse de degradare a biomasei sau ca subprodus al industriei chimice (sunt publicate cel puțin 30 de accidente majore). Concentrația medie în atmosferă este între 0,2 și 0,8 micrograme/m³ iar în apa din natură sub 3,5 micrograme/m³. Expunerea la doze mari (100-150 mg/kg corp) este mortală, iar în doze mici (sub 20 mg/m³) intoxicația apare după câteva secunde de la expunere, prin dispnee severă și asfixie, urmată de dermatoze și exfoliere dermică. Expunerea cronică se asociază cu o patologie complexă. Expunerea la hidrogen sulfurat (emis în procese de fermentare a biomasei) este toxică de la 3 mg/m³ (constricție bronșică), iritantă de la 5-20 mg/m³ (conjunctivită și rinită), depresivă între 20 și 100 mg/m³, plegică sau letală la concentrații peste 150 mg/m³.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: La orice incendiu cu hidrogen prima acțiune este de a întrerupe sursa de alimentare a focului. Dacă se stinge focul și hidrogenul continuă să se scurgă, se crează condiții pentru explozii devastatoare. Dacă nu se poate întrerupe sursa, este preferabil să fie lăsat să ardă, până la intervenția personalului autorizat. Containerele și rezervoarele pot fi golite complet înainte de curățare cu ajutorul unor gaze neutre, cum este azotul. În containerele cu hidrogen nu se introduce nici o altă substanță, sub nici o formă. Nu se păstrează sau manevrează decât în containere special destinate, sigilate, prin personal autorizat. Containerele se păstrează la temperaturi sub 55 grade Celsius, ferite de expunere la Soare sau șocuri mecanice. În atmosferă de hidrogen se lucrează doar cu aparate de respirație și echipament de protecție.

PROTECȚIA MEDIULUI: Hidrogenul pur nu are impact asupra ecosistemului (este mai ușor decât aerul) decât prin bioxidul de carbon și gazele cu efect de seră eliberate în procesul de producție. Efectul de seră determină nu numai o încălzire climatică globală dar și o viciere a aerului respirat, deoarece CO₂, de 1,5 ori mai greu decât aerul, se concentrează în straturile inferioare. Se caută în continuare soluții viabile economic pentru producția de hidrogen verde. Se estimează că până în anul 2030, principalele țări producătoare de hidrogen verde vor fi (în milioane de tone): Australia (2,05), SUA (2,04), Spania (1,98), Canada (1,55), Chile (1,45), Egypt (1,49), Germania (1,25). Alte 131 de țări și-au propus ca obiectiv eliminarea până în anul 2050 a gazelor cu efect de seră din producția de energie. După numărul de instalații pentru hidrogen verde, topul este dominat de: Australia (96), Germania (50), Spania (50), Olanda (48), Marea Britanie (46), SUA (37), Rusia (36), Portugalia (28), China (26), Chile (22).

ISTORIC: Paracelsius a observat pentru prima dată prezența hidrogenului în jurul anului 1520, în urma reacției dintre fier și acid sulfuric. Prin aceeași reacție, Robert Boyle a izolat hidrogenul pentru prima oară în anul 1670. Prima descriere a fost făcută în anul 1766, prin Henry Cavendish în lucrarea sa *On Factitious Airs*, constatând că este de 11 ori mai ușor decât aerul. A fost denumit în anul 1783, prin Antoine Lavoisier, iar Jaques Charles a efectuat în același an un zbor cu un balon umplut cu hidrogen. Prima electroliză a apei s-a făcut în anul 1789 de către Jan Rudolph Deiman. Algele producătoare de hidrogen (*Anabaena*) au fost descrise în anul 1896 de savanții D. Kakson și J. Ellms. Paul Sabatier a produs în anul 1897 gaz metan, din hidrogen și bioxid de carbon. Doi ani mai târziu, hidrogenul a fost lichefiat și apoi solidificat pentru prima oară. Conte August von Zeppelin a efectuat primul zbor cu dirijabilul în anul 1909. În anul 1923 hidrogenul a fost produs din gaz metan și apă. Prima rachetă cu hidrogen lichid a fost testată în anul 1943. Primul automobil cu hidrogen a fost produs de General Motors în anul 1966. Bateriile cu nichel și hidrogen au intra în uz în anul 1970. Rachetele de tip Ariane au intrat în producție în anul 1979, iar Naveta Spațială NASA începând cu anul 1981. Hidrogenul a fost produs de centrale eoliene începând cu anul 1990. Începând cu anul

2014 japonezii au introdus centralele micro-CHP (micro combined Heat and power) cu putere de până la 50 kW, pentru locuințe și birouri. Din anul 2019, panourile solare pot produce 250 litri de hidrogen pe zi, direct din apă, fără emisii nocive.

DIVERSE: Hidrogenul lichid este forma cea mai frecventă de păstrare a hidrogenului, deoarece ocupă un volum de 787 ori mai mic (are densitatea 70,85 g/l față de 0,09 g/l). Se păstrează la temperaturi mai mici de -253 grade Celsius (32 K), sub formă de parahidrogen (99,79 %) și ortohidrogen (0,21 %). Se păstrează în containere de tip termos, cu pereți dubli și izolație prin vid, după metoda inventată în anul 1898 de chimistul James Dewar din Anglia. Lichefierea hidrogenului gazos se face prin creșterea progresivă a presiunii, cu ajutorul unui compresor, până de depășește punctul critic de 13,3 atmosfere. Majoritatea containerelor nu reușesc să mențină această presiune și în fiecare zi se scurge circa 1 % din hidrogen, prezentând un risc ridicat pentru incendii. Hidrogenul lichid, asociat cu oxigen lichid, este combustibilul de elecție pentru rachete și submarine, unde motorul trebuie să funcționeze în absența aerului atmosferic.

BIBLIOGRAFIE:

W. Lubitz et all	Hydrogen: An Overview
W. Lamb et all	Fine Structure of the Hydrogen Atom
E. Stoyanov et all	The Structure of the Hydrogen Ion in Water
S. Abrahams et all	The Crystal Structure of Hydrogen Peroxide
G. Jeffrey et all	Hydrogen Bonding in Biological Structures
K. Sasaki et all	Hydrogen Energy Engineering
J. Holladay et all	An overview of hydrogen production technologies
F. Dawood et all	Hydrogen production for energy: An overview
A. Ferreira et all	Biological hydrogen production by Anabaena sp.
M. Rogner	Biohydrogen
M. Rahman et all	Metal-free photocatalysts for hydrogen evolution
X. Jie et all	Microwave-initiated catalytic deconstruction of plastic waste into hydrogen
L. Yao et all	Microwave-assisted decomposition of waste plastic over Fe/FeAl ₂ O ₄
J. Serra et all	Hydrogen production via microwave-induced water splitting at low temperature
MSDS doc H000	Material Safety Data Sheet for Hydrogen
F. Rigas, P. Amyotte	Hydrogen Safety
F. Simeonova et all	Hydrogen Cyanide and Cyanides: Human Health Aspects
J. Chou	Hydrogen Sulfide: Human Health Aspects

2. Heliu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 2, simbol chimic H₂, grupa 18 (VIIIA), perioada 1, bloc (orbital) s, număr 7440-59-7, configurație electronică 1s² (doi electroni pe nivelul de energie)

ATOMUL: masă atomică 4,002602 u, rază atomică 128 (31) picometri, rază de covalență 33 (31 +/- 5) pm, rază van der Waals 140 pm, număr de oxidare 0, monoatomic, inert, prima energie de ionizare 2372,3 kJ/mol, a doua energie de ionizare 5250,5 kJ/mol. Atomul se compune dintr-un nucleu cu doi protoni și doi neutroni, respectiv doi electroni. Nucleul este identic cu particulele alpha.

(Model atomic teoretic): Masa nucleului nu este diferențiată faptic în particule (protoni și neutroni), ci este doar echivalentul sumei acestor particule teoretice, așa cum Pământul este format din apă și continente, cu un câmp electromagnetic diferit în zona continentală față de cea oceanică. Doar prin fisiune se structurează sub forma unor patricule cu masă și sarcină electrică proprie. Crescând masa nucleului (izotopi), crește

echivalentul masei în neutroni, dar nu se formează neutroni propriu zis, masa rămâne omogenă. Asemănător planetelor, electronii au masă și sarcină electrică diferită, cei mici sunt omogeni, iar cei de dimensiuni mari (din elementele grele) au învelișul extern structurat în straturi cu densitate și sarcină electrică diferită, având ca rezultat un câmp magnetic în formă de foi de ceapă.

SPECTRUL ATOMIC: Seria spectrală a heliului se compune din 12 linii, cu lungimile de undă (în nanometri): (violet) I-388,8, (albastru) II-447,2, III-471,3, IV-492,1, V-501,5, VI-504,7, (galben) VII-587,5, (roșu) VIII-667,8, IX -686,7, X-706,5, XI-728,1, XII-781,3, cea mai semnificativă fiind cea la 587,3 nm (în spectrul soarelui).

PROPRIETĂȚI FIZICE: gaz, inert, incolor, inodor, insipid, punct de topire $-272,2$ grade Celsius ($0,95$ K), punct de fierbere $-268,9$ grade Celsius ($4,216$ K), densitate $0,1786$ g/litru (lichid $0,145$ g/cm³) (solid $0,210$ - $0,220$ g/cm³ la $-271,9$ Celsius și 66 atmosfere), punct triplu la $-270,823$ grade Celsius ($2,177$ K) și $5,041$ kPa, punct critic la $-267,81$ grade Celsius ($5,1953$ K) și $0,22$ MPa, energia de fuziune $0,0138$ kJ/mol, energia de evaporare $0,0829$ kJ/mol, capacitatea termică molară $20,78$ J/mol, volum molar $21,0 \cdot 10^{-3}$ m³/kmol, viteza sunetului 970 m/s (la 20 grade Celsius), susceptibilitate magnetică molară $-1,88 \cdot 10^{-6}$ cm³/mol (la 20 grade Celsius)

STRUCTURĂ: hexagonală (hcp). Structura cristalină a heliului solid a fost studiată prin metoda difracției neutronice pentru a se determina distanțele interatomice ($3,57$ Å). La presiuni imense (terapascale) poate forma cristale cu fierul sau alte metale.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: are valența zero și în condiții normale este areactiv chimic. Dacă nu este ionizat este un bun izolator. Supus la bombardament cu electroni poate forma compuși instabili (excimeri) cu: tungsten, iod, fluor, sulf sau fosfor. La temperaturi foarte joase poate forma legături Van der Waals cu atomi de litiu, iar la presiuni foarte mari cu molecule de azot (clathrate). Energia de ionizare ($24,57$ eV) este mai mare decât pentru oricare alt element chimic.



ALTE PROPRIETĂȚI: electronegativitate nulă, prima energie de ionizare $2373,3$ kJ/mol, a doua energie de ionizare $5350,5$ kJ/mol, conductivitate termică nulă, căldură specifică 5193 J/kg, este al doilea cel mai puțin reactiv element chimic (după neon), difuzează prin substanțe solide de trei ori mai rapid decât aerul dar mai puțin decât hidrogenul (65 %). Este gazul cel mai puțin solubil în apă, iar indicele de refracție este aproape de unu. La temperaturi de peste -223 Celsius (50 K) se încălzește prin expansiune, dar la temperaturi mai mici decât aceasta (temperatura de inversiune) se răcește prin expansiune și poate fi lichefiat. Această proprietate ar putea explica turbulențele ciclonice din atmosfera planetei Jupiter, inclusiv celebra Mare Pată Roșie.

IZOTOPI: sunt 9 izotopi, dintre care He³ și He⁴ sunt stabili, restul având o durată de viață măsurată în milisecunde. După numărul de neutroni din nucleu, cei 9 izotopi sunt: He² ($0, 1$ ns), He³ (1 , stabil), He⁴ (2 , stabil), He⁵ ($3, 602$ ys), He⁶ ($4, 806$ ys), He⁷ ($5, 2$ zs), He⁸ ($6, 119$ ms), He⁹ ($7, 2$ zs) și He¹⁰ ($8, 260$ ys). He⁴

reprezintă 99,99 % din heliul terestru, iar He3, cu sarcină pozitivă, este prezent sub formă de urme în reacții de beta fisiune a tritiului, sau în urma reacțiilor nucleare din stele. Izotopii grei au fost creați doar experimental, în acceleratoare de particule.

COMPUȘI ANORGANICI: Na₂He (la peste 113 GPa), SiO₂He (la presiuni între 1,7 și 6,4 GPa), As₄O₆He₂ (la presiuni între 3 și 30 GPa). Alți compuși instabili posibili sunt: LiHe, Khe, RbHe, CsHe, Ag₃Ke, heliu dimeric (HeHe), HeCO, CF₄He, CCl₄He, NOHe, HeH, NeHe, HeKr, HeAr. La presiuni foarte mari sticla este mai puțin compresibilă în mediu cu heliu și își menține astfel transparența și indicele de refracție.

COMPUȘI ORGANICI: nu sunt

ABUNDENȚĂ: al 2-lea ca abundență în Univers (24 % ca masă), după hidrogen, în atmosferă sunt în medie 5,2 ppm (părți per milion), în crusta terestră este eliberat în cursul dezintegrării naturale a atomilor de thorium și uranium. În stele se găsește sub formă de plasmă, adică nucleii sunt constituiți dar electronii se mișcă liber, brownian, fiind un superconductor de electricitate. În vântul solar, heliul este sub formă ionizată și inetracționează cu magnetosfera terestră (aurora boreală). În Soare și în atmosfera planetei Jupiter se găsește împreună cu hidrogenul în fracțiune molară de 0,1359 +/- 0,0027.

RESURSE MINERALE: uraninit (U 73093 %, Th 0-14 %), johannit (U 59-62 %), piroclor (U 0-20 %), monazit (Th 12 %), fergusonit (U 3 %)

EXTRACȚIE: Primele metode de separație s-au bazat pe lichefierea secvențială a gazelor naturale (heliul fiind ultimul gaz rămas în probe). Începând cu anul 1960 a început să fie recuperat din toate instalațiile de producere a gazelor naturale. În anul 1995, rezervele SUA au ajuns la peste un miliard de metri cubi, iar în anul 2006 rezervele potențiale (neexploatate) au fost estimate în jur de 20 miliarde metri cubi.

PRODUCȚIE ANUALĂ: Înainte de anul 2000 SUA producea peste 90 % din heliu (peste 15 milioane de kilograme pe an), urmată de Rusia, Polonia și Canada. Algeria a deschis o stație de producție la Arzew cu peste 17 milioane de metri cubi/an, urmată apoi de o altă stație la Skikda și de stația de la Ras Laffan din Qatar. În anul 2020 din gaze naturale s-au extras în SUA circa 60 milioane de metri cubi, cu o valoare de 322 milioane dolari (pentru industria privată). Următorii producători (în milioane metri cubi): Qatar (51), Algeria (14), Australia (4), Rusia (2), China (1), Polonia (1).

VALOARE ECONOMICĂ: heliul lichid nu este un produs comercial, dar are o valoare convențională pentru tranzacții cu prețuri ce oscilează între: 6 dolari/ litru (SUA sau 4,5 dolari/metru cub de gaz), 10 dolari/litru (Europa) sau 13-15 dolari/litru (Asia și America de Sud). Prețul este orientativ, pentru umplerea baloanelor cu litiu, dar heliul se eliberează și pentru cercetători doar cu licență specială.

UTILIZĂRI: ca agent de răcire în tehnologii cu magneți superconductori și aparate cu rezonanță magnetică nucleară (RMI), ca gaz inert pentru sudura cu arc electric de mare precizie, în producția de microchip-uri și panouri solare, în baloane meteorologice, pentru construcția de microscopie electronice cu heliu ionic (HIM) pentru spectroscopie de masă.

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Heliul este complet inert față de țesuturi și substanțe organice în general, astfel că nu reprezintă un hazard decât dacă înlocuiește complet oxigenul. Se folosește în amestec cu oxigen și azot (trimix, heliox, heliair) pentru a controla presiunea aerului inspirat de scafandrii autonomi, sau în unele formule de respirație asistată la pacienți cu insuficiență respiratorie. Inhalat în doze mici, modifică timbrul vocii spre frecvențe înalte (viteza sunetului este de trei ori mai mare în heliu decât în aer)

TOXICITATE: Inhalat în doze mari produce asfixie și moarte. Fiind un bun izolator electric, în mediu cu

heliu afectează funcționarea aparaturii electrice (telefoane celulare, tablete, senzori). Inhalat sub presiune poate produce paralizii nervoase, traume mecanice sau embolie pulmonară. Heliul lichid poate produce arsuri grave, iar expansiunea bruscă poate produce explozii. Nu arde, dar containerele pot exploda dacă sunt expuse la temperaturi înalte. Containerelor goale se returnează la furnizor.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Baloanele cu heliu nu trebuie să fie la îndemâna copiilor. Pentru manevrare se utilizează ochelari de protecție, cizme și mănuși, valva se acționează lent, pentru volume mici de heliu eliberat

PROTECȚIA MEDIULUI: Eliberat în atmosferă difuzează extrem de ușor. Poate fi periculos doar în spații închise, neventilate.

ISTORIC: A fost detectat de astronomii francezi Georges Rayet și Jules Janssen, în anul 1868, în timpul unei eclipse de soare, sub forma unei linii spectrale galbene de origine necunoscută. A fost descris de scoțianul Sir William Ramsay ca element chimic, în anul 1895, ca emanație a unui zăcământ de uraniu bogat în cleveite (UO₂ uraninit, sau oxid de uraniu). Primele linii spectrale au fost descrise în anul 1896 prin astronomul Edward Charles Pickering, pentru stele binare, fierbinți, cum este Zeta Pupis. Rezerve importanțe de heliu au fost descrise apoi în anul 1903, ca parte a zăcămintelor de gaze naturale din SUA. Ernest Rutherford a demonstrat în anul 1907 că particulele alpha sunt de fapt nuclei de heliu. A fost lichefiat pentru prima oară în anul 1908 de către fizicianul olandez Heike Kamerlingh Onnes, apoi solidificat în anul 1926 de către Willem Hendrik Keesom. Niels Bohr a publicat în anul 1913 modelul său atomic, pornind de la hidrogen și heliu, iar savantul rus Pyotr Leonidovich Kapitsa a descris în anul 1938 fenomenul de superfluiditate al heliului lichid, în apropierea valorii de zero absolut. Începând cu anul 1925, heliul a fost protejat în SUA prin lege (Helium Act 1925) fiind declarat o resursă strategică (pentru dirijabile).

DIVERSE: La presiune normală (cu spațiu infinit de expansiune) heliul rămâne în stare lichidă până la temperatura de zero absolut. Heliul solid necesită presiuni de cel puțin 25 bari (2,5 MPa) pentru a forma structuri cristaline hexagonale strânse. Heliul cristalin este compresibil în continuare, astfel că prin creșterea presiunii își micșorează volumul cu încă 30 %. Rezistența la compresiune este de circa 27 MPa, adică este de 100 de ori mai compresibil decât apa. Solidificarea este posibilă și la temperaturi mai mari, dar numai la presiuni imense. De exemplu, la temperatura ambiantă (20 C) heliul se solidifică la presiuni de peste 114 000 de atmosfere.

BIBLIOGRAFIE:

pubs.usgs.gov/helium	Helium Mineral Commodity Summaries U.S. geological survey
R. Wilson, H. Newsom	Helium: Its Extraction and Purification
Mamyrin and Tolstikhin	Helium Isotopes in Nature
Steven Van Scivier	Helium Cryogenics
Ramsay William	Helium, a Gaseous Constituent of Certain Minerals
Crookes William	The spectrum of helium
Warner Brent	Introduction to Liquid Helium
Anderson Don	Helium Fundamentals
Jerry Donohue	Crystal Structure of Helium Isotopes
B. Monserrat et all	Helium-Iron Compounds at Terapascal Pressures
W. H. Keesom et all	On the structure of solid helium
X. Dong et all	A stable compound of helium and sodium at high pressure
Tom Wirtz et all	Imaging and Analytics on the Helium Ion Microscope
G. Shen et all	Effect of helium on structure and compression behavior of SiO ₂ glass
Gregory Volovik	The Universe in a Helium Droplet
M. Neugebauer	Observations of Solar-Wind Helium

Dana. Balsler	The Chemical Evolution of Helium
U Von Zahn et al	Helium in Jupiter's atmosphere: Results from the Galileo probe
S. Brygoo et al	Evidence of hydrogen-helium immiscibility at Jupiter interior conditions
R. Smoluchowski	Jupiter's Convection and Its Red Spot
W. Street et al	On the structure and motions of Jupiter's red spot

5. Bor

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 5, simbol chimic B, grupa 13 (IIIA), perioada 2, bloc (orbital) p, număr CAS 7440-42-8 număr EINECS 231-151-2, configurație electronică 1s², 2s², 2p¹, are trei electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 10,81 u (+/- 0,02), rază atomică 90 (85-87) picometri, rază de covalență 84 (+/-3) pm, rază van der Waals 192 pm (208), număr de oxidare -5, -1, 0, +1, +2, +3, amfoteric slab acid, electronul s₁ are nivelul energetic -13,6 eV, pe orbitali superiori are energia: 1p = -3,5 eV, 1d = -1,5 eV, 1f = -1 eV, prima energie de ionizare 800,6 kJ/mol, a doua energie de ionizare 2427,1 kJ/mol, a treia energie de ionizare 3659,7 kJ/mol, a patra energie de ionizare 25025,8 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 32827,7 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: Seria spectrală borului se compune din numeroase linii între 100 nm și 11 000 nm, cele mai importante fiind H_{alpha} (656,3 nm, roșu), H_{beta} (486 nm, albastru), H_{gamma} (397-434 nm, violet).

PROPRIETĂȚI FIZICE: solid, sfărâmicios, punct de topire 2076 grade Celsius (2349 K), punct de fierbere 3927 grade Celsius (4200 K), densitate 2,08 g/cm³, energia de fuziune 50,2 kJ/mol, energia de vaporizare 508 (489,7) kJ/mol, capacitatea termică molară 11,087 J/mol, volum molar 4,39 10 E-6 m³/kmol, viteza sunetului 16 200 m/s (la 20 grade Celsius), presiunea vaporilor: 1 Pa (la 2348 K), 10 Pa (la 2562 K), 100 Pa (la 2822 K), 1 KPa (la 3141 K), 10 KPa (la 3545 K), 100 KPa (la 4072 K)

PROPRIETĂȚI METALICE: semiconductor, conductivitate termică 27,4 W/(mK), conductivitate electrică 1x10 E-4 S/m, rezistivitate electrică 10 E+6 Ohmi x m (la 20 grade C), diamagnetic, susceptibilitate magnetică molară -6,7 10E-6 cm³/mol, electronegativitate 2,04 (Pauling), căldură specifică 1026 J/kgK, prima energie de ionizare la 800,6 kJ/mol, a doua energie de ionizare la 2427,1 kJ/mol, a treia energie de ionizare la 3659,7 kJ/mol, a patra energie de ionizare la 25 025,8 kJ/mol, a cincea energie de ionizare la 32 827,7 kJ/mol

STRUCTURĂ: cristale rombooidale, foarte dure, se topesc la peste 2000 de grade Celsius, formează forme alotrope: alfa-rombohedral, beta-rombohedral, gama-ortorombic și beta-tetragonal. Cristalele se pot produce la temperaturi de 1500-2200 grade Celsius și presiuni de 12-20 GPa. Se comportă asemănător cu cristalele de siliciu sau aluminiu.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: în majoritatea compușilor formează legături covalente, oxizii sunt ușor acizi cu proprietăți refractare, cărbunele de bor are stabilitate chimică foarte mare, Este indiferent față de apă și aer, reacționează cu clorul la 400 C, cu bromul la 700 C și cu azotul la peste 900 C. Cu carbonul formează ferobor, mai dur ca diamantul. Se comportă mai degrabă ca siliciul, decât ca aluminiul, rezistă la acizi tari, rata oxidării fiind în funcție de granulație, puritate și temperatură.



ALTE PROPRIETĂȚI: solid, casant, închis la culoare, lucios, metaloid, duritate Moh 9,5 (ca diamantul), când este amorf formează o pudră maronie

IZOTOPI: Dintre cei 13 izotopi se întâlnesc în natură doar izotopii stabili B11 (80,35 %) și B10 (19,65 %). Toți ceilalți au timp de înjumătățire mai scurt de o secundă. Toți izotopii au 5 protoni și un număr variabil de neutroni: B6 (1, p instabil), B7 (2, 570 ys), B8 (3, 771 ms), B9 (4, 800 zs), B10 (5, stabil), B11 (6, stabil), B12 (7, 20 ms), B13 (8, 17 ms), B14 (9, 12 ms), B15 (10, 10 ms), B16 (11, 5 zs), B17 (12, 5 ms), B18 (13, 26 ns), B19 (14, 3 ms), B20 (15, 912 ys), B21 (16, 760 ys). Prin dezintegrare emit radiații beta, sunt înrudiți strâns cu izotopii carbonului C12 la C19. Izotopul B10 se utilizează în reactoare nucleare pentru a capta neutroni.

COMPUȘI ANORGANICI: Acidul boric $B(OH)_3$ este o pudră albă, solubilă în apă, se găsește în natură ca sassolit, reacționează cu alcoolii pentru a forma esteri borați. Boratul de sodiu (borax), $Na_2B_4O_7(10H_2O)$, este o sare hidratată, incoloră, solubilă în apă, utilizată ca pesticid, agent de flux pentru sudură, smalt ceramic, agent de tanare și antifungic. Carbura de bor, BC_4 și nitritul de bor BN sunt cele mai rezistente materiale cunoscute, cu o rezistență la compresiune de până la 70,5 GPa și un Modul Young de 0,865 TPa, utilizate pentru blindaje, gloanțe penetrante și abrazivi. Triflorura de bor (BF_3) se utilizează în industria chimică drept catalizator. Alți compuși: B_2O_3 , $Na_2B_4O_7(10H_2O)$, $CaB_4O_7(4H_2O)$, $CaB_3O_4(OH)_3(3H_2O)$, H_3BO_3 , $Nd_2Fe_{14}B$, MgB_2 .

COMPUȘI ORGANICI: sunt compuși de bor și carbon derivați din hidruri de bor (BH_3), utilizați ca reactivi în chimia organică, în producția de alcooli, alchene și halide. Exemple: trietilborat ($(CH_3CH_2)_3B$) sau pentafluorofenilborat ($(C_6F_5)_3B$), dodecaborat $B_{12}H_{12}$, borabenzen C_5H_5B .

ABUNDENȚĂ: Reprezintă 0,001 % din crusta terestră, este al 37-lea element ca abundență, se găsește sub formă de borați distribuit în oceane, roci sedimentare, zăcăminte de cărbune, ardezii, unele dintre soluri. Cele mai mari concentrații se ating în: bazalturi 5-100 mg/kg și în apa oceanelor 4,5 mg/litru.

RESURSE MINERALE: kotoit (36-37 %), danburit (28 %), ludwigit (17-18 %), borax (11 %), turmalină (4-11 %), kernit, ulexit, colemanit, boracit, painit, alte zeci de minerale borate. Mineralele borate, conțin oxizi de bor (BO_3) polimerizați (B_2O_5 , B_3O_6 , B_2O_4), tipic împreună cu grupări de hidroxid sau halogen și apă, sunt săruri solubile depuse în depozite de evaporite.

EXTRACȚIE: În laborator se obține prin reducerea oxizilor de bor cu magneziu sau aluminiu, sau prin reducerea halidelor de bor cu hidrogen, la temperaturi înalte. În producția de semiconductori, cristale de bor se obțin prin procedeul descris de polonezul Jan Czochralski, adăugând impurități de bor în siliciu (cuart) topit la 1425 grade Celsius, pentru a fi apoi trasat în circuite cu un fel de stilou (Rotring) la grosimea și lățimea dorită.

PRODUCȚIE ANUALĂ: Cele mai mari depozite de bor sunt în Turcia. Producția anuală este estimată la 9,4 milioane de tone. Cei mai mari producători sunt: Turcia (1,7 milioane m³), China (380 000 m³), Chile (300 000 m³), Peru (250 000 m³), Bolivia (200 000 m³), Argentina (130 000 m³), Rusia (80 000 m³), Germania (60 000 m³).

VALOARE ECONOMICĂ: Pentru preparate farmaceutice prețul tranzacțiilor comerciale oscilează între 3 900 și 13 100 dolari/kg. Borul mineral este în jur de 3 300 dolari/kg. Totalul tranzacțiilor anuale este între 2 și 3 milioane de tone, produsul final fiind sticlă borosilică, fibre de sticlă izolatoare, fibre de sticlă textile, materiale ceramice, pesticide.

UTILIZĂRI: Nitrura de bor înlocuiește diamantul ca abraziv, ca aditiv în fibra de sticlă, carbura de bor se utilizează în vestele antiglonț (ca fibrele de carbon), ca rigidizant în polimeri și produse ceramice, sticla borosilică este rezistentă la temperaturi înalte, acidul boric este înălbitor (săpunuri și detergenți), pesticid și antiseptic. În electronică se utilizează ca semiconductor (dopant) iar în metalurgie pentru oțeluri speciale (boron steel) în concentrații mai mici de 1 % (câteva ppm). Intră în compoziția supermagneților cu neodymium. În fizica nucleară se utilizează pentru captura neutronilor liberi (scut neutronic). Trietilboratul este un produs inflamabil spontan (pyrophoric), utilizat pentru aprinderea motoarelor cu reacție

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: La plante, în concentrații infime este implicat în metabolismul glucidic, în sinteza de acizi nucleici și de fitohormoni, dar devine toxic dacă este prezent în sol în concentrații mai mari de 1-2 ppm (0,0001 %). Acidul boric se utilizează pentru aseptizarea plăgilor supurate. Există unguente antibiotice și topice locale cu conținut în bor. Borul stimulează sinteza și eliberarea de hormoni steroizi. În concentrații crescute se asociază cu osteoporoză și artropatii. Lipsa borului din alimentație (din legume și fructe) se asociază cu scăderea parametrilor hemodinamici și scăderea concentrației hormonilor steroizi.

TOXICITATE: este redusă, asemănătoare cu a clorurii de sodiu, dar dacă este ingerat produce necroze ale tubului digestiv (se utilizează ca insecticid deoarece seamănă la gust cu glucoza). Aportul zilnic la adult este estimat între 0,9 și 1,4 mg/zi, din care se adsorb circa 90 %. Limita de toleranță este de până la 20 mg/zi. Doza toxică letală este de 6 g/kg corp. Acidul boric este toxic doar dacă este ingerat sau inhalat în cantități mari, de peste 5 g la copii sau 15 g la adulți (este letal la doze de peste 5 g/kg corp față de sarea de bucătărie la 3,5 g/kg corp). Expunerea cronică produce insuficiență renală, hepatită toxică, atrofie testiculară. Borul nu arde dar produce gaze toxice în timpul incendiilor.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Expunerea profesională maximă la pulberi de bor trebuie să fie sub 10 mg/m³ în aerul inspirat. La concentrații mai mari, aerul trebuie filtrat (filtre P95, N sau R) sau se utilizează aparate de respirație. Expunerea la concentrații de peste 2000 mg/m³ poate fi imediat letală. Pielea și ochiul trebuiesc protejate în cazul expunerii prelungite (salopetă, mască de față, ochelari, mănuși din cauciuc). Praful de bor se îndepărtează de pe piele cu apă din abundență. Intoxicația accidentală se tratează la fel ca ingestia de sare (hidratare și diureză, dializă în cazuri extreme). Tot personalul trebuie instruit înainte de a lucra cu produse borate.

PROTECȚIA MEDIULUI: Borul ajunge în mediu prin: eroziunea rocilor, evaporare din ocean, activitate vulcanică, aplicații de pesticide, producția de sticlă și ceramică, termocentrale pe cărbune, fabrici de hârtie, detergenți, reziduri industriale. În sol poate atinge concentrații între 10 și 300 mg/kg, iar în apele de suprafață între 0,001 și 360 mg/litru (0,6 mg/litru în Europa). Peștii și vertebratele marine conțin bor între 0,5 și 4 mg/kg. În aer concentrația medie este de 0,02 mg/m³

ISTORIC: În China era utilizat pentru smălțuire încă din secolul al III-lea al erei noastre, primele produse au ajuns în Europa în secolul al XIII-lea, prin Marco Polo. Georgius Agricola a amintit borul în jurul anului

1600, ca agent de flux în metalurgie. În Italia a fost descoperit în anul 1777 în izvoarele termale de la Sasso Pisano și a primit numele de sassolit, fiind utilizat ca sare sedativă în tulburări digetive de tip infecțios. A fost descris prin compușii săi în anul 1808, de către chimiștii Humphry Davy (englez), Joseph Gay-Lussac (francez) și Louis Thenard (francez). Suedezul Jacob Berzelius a fost cel care a identificat borul ca element chimic, iar americanul Ezekiel Weintraub a fost primul care a produs bor în stare pură.

DIVERSE: Pentru populația generală contactul cu substanțe borate se produce aproape exclusiv prin alimentație sau prin contact cu săpunuri și detergenți. Legumele proaspete conțin între 0,5 și 2 mg/kg.

Fructele proaspete conțin între 1 și 3 mg/kg, fructele uscate conțin: curmale 9,2 mg/kg, prune 27 mg/kg, stafide 25 mg/kg. Sâmburii conțin: nuca 23 mg/kg, aluna 16 mg/kg, arahida 18 mg/kg. Cerealele, laptele, carenea și ouăle conțin cantități neglijabile de bor. Consumul mediu prin alimentație este între 0,5 și 1,5 mg de bor/zi, în timp ce limita admisă în Uniunea Europeană este de 4 mg bor/zi.

BIBLIOGRAFIE:

- W. Woods An introduction to boron: history, sources, uses and chemistry
 R. Keren Boron
 F. Bingham Boron
 J. Parks et all Boron in the Environment
 W. Loomis et all Chemistry and biology of boron
 Umesh Gupta Boron and Its Role in Crop Production
 M. Legare et all Metallomimetic chemistry of boron
 Davidson et all Contemporary boron chemistry
 N. Chopra et all Boron nitride nanotubes
 F. Thevenot Boron carbide - a comprehensive review
 R. Pease An X-ray study of boron nitride
 P. Argust Distribution of boron in the environment
 M. Naghii et all The role of boron in nutrition and metabolism
 R. Nable et all Boron toxicity
 nj.gov/health Hazardous Substance Fact Sheet - Boron Oxide
 IPCS Environmental Health Criteria 204 Boron

6. Carbon

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 6, simbol chimic C, grupa 14 (IVA), perioada 2, bloc (orbital) p, număr CAS 7440-44-0, număr CAS grafit 7782-42-5, număr CAS diamant 7782-40-3, configurație electronică 1s², 2s², 2p², are 2,4 electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 12,0107 u (+/- 0,02), rază atomică 70 (67) picometri, rază de covalență sp³ 77 (sp² 73, sp¹ 69) pm, rază van der Waals 150 pm (170), număr de oxidare -4, -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, amfoteric, moderat acid, prima energie de ionizare 1086,5 kJ/mol, a doua energie de ionizare 2352,6 kJ/mol, a treia energie de ionizare 4620,6 kJ/mol, a patra energie de ionizare 6222,7 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 37831,1 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 47277,0 kJ/mol

SPECTRUL ATOMIC: Spectrul de emisie al atomului de carbon în aer include linii de emisie la: 385,75 nanometri, 387,8 nanometri, 388, 3 nanometri, 388,8 nanometri (violet), 744 nanometri, 746,5 nanometri (roșu). Se disting linii clare la: 478 și 492 nanometri (albastru), 500 și 540 nanometri (verde), 600 (galben) și 650 nanometri (roșu)

PROPRIETĂȚI FIZICE: solid, punct de topire 3550 grade Celsius (3823 K), punct de fierbere 4827 grade Celsius (5100 K), sublimare grafit 3642 grade Celsius (3915 K), densitate grafit 2,267 g/cm³ (amorf 1,8-2,1 g/cm³, diamant 3,515 g/cm³), punct triplu 4327 grade Celsius (4600 K) și 10,800 KPa, energia de fuziune grafit 117 kJ/mol, energia de vaporizare 508 (489,7) kJ/mol, capacitatea termică molară grafit 8,517 J/molK, capacitate termică molară diamant 6,155 J/molK, volum molar 5,29 10 E-6 m³/kmol, viteza sunetului 18350 m/s (la 20 grade Celsius)

PROPRIETĂȚI METALICE: electronegativitate 2,55 (Pauling), căldură specifică 710 J/KgK, conductivitatea electrică 61000 S/M, rezistivitatea electrică grafit 7,837 microOhmimetru, diamagnetic, conductivitatea termică 129 W/mK (119-165 pentru grafit, 900-1300 pentru diamant), expansiune termică diamant 0,8 micrometri/mK la 25 grade Celsius, susceptibilitate magnetică molară diamant -5,9 10 E-6 cm³/mol

STRUCTURĂ: simplă hexagonală pentru grafit, cubică cu fețe centrate pentru diamant. Atomii de carbon se pot lega între ei în diferite moduri, pentru a forma rețele cristaline alotrope, cum sunt grafitul și diamantul. Alte forme alotrope: Lonsdaleite, Graphenylene, Carbophene, Fullerite, Fullerene, Buckminsterfullerene, Carbon amorf, Carbon nanotub, Cyclocarbon, Schwartzit, Carbon ciclos, Carbyne.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Formează ușor legături covalente cu alți atomi sau cu atomi de carbon, pentru a forma numeroși compuși chimici (peste 200 de milioane), mai numeroși decât oricare alt element chimic. Legăturile se formează mai ușor cu alte nemetale, astfel că formează mai ușor compuși organici decât anorganici. Carbonul este un agent reducător slab, dar monoxidul de carbon este puternic reducător față de oxizii metalici.



ALTE PROPRIETĂȚI: modul Young diamant 10500 GPa, rezistență la tracțiune diamant 487 GPa, rezistență la compresiune diamant 442 GPa, duritate Moh grafit 1-2 (se zgârie cu unghia), duritate Moh diamant 10 (maximă).

IZOTOPI: Sunt 15 izotopi descriși, dintre care C12 și C13 sunt stabili, iar C14 are un timp de înjumătățire de 5700 de ani. Dintre cei sintetici, C11 are timpul de înjumătățire de 20,340 minute. În funcție de numărul de neutroni, cei 15 izotopi sunt: C8 (2, 3 zs), C9 (3, 126 ms), C10 (4, 19 s), C11 (5, 20 min), C12 (6, stabil), C13 (7, stabil), C14 (8, 5700 ani), C15 (9, 2 s), C16 (10, 750 ms), C17 (11, 193 ms), C18 (12, 92 ms), C19 (13, 46 ms), C20 (14, 16 ms), C21 (15, 30 ns), C22 (16, 6 ms). Prin dezintegrare, toți radionuclizii produc radiații beta. Izotopii carbonului sunt înrudiți cu cei ai azotului (N14-N20) sau borului (B9-B11). C12 reprezintă 99 % din carbonul natural iar C13 alți 1 %. C14 se găsește în natură în proporție de 1 atom la 10E+12 atomi de carbon din atmosferă și se utilizează pentru datarea substanțelor carbonatate mai tinere de 50 000 de ani. Pentru determinare se calculează scintilațiile atomilor de carbon pornind de la premiza că sunt 14 dezintegrări pe minut în fiecare gram de carbon pur. Cu cât conține mai puțin C14, cu atât proba este mai veche. Precizia maximă a determinării este cu o aproximație în jur de 80 de ani

COMPUȘI ANORGANICI: carburi (Al_4C_3 , B_4C , CaC_2 , Fe_3C , HfC , SiC , TaC , TiC , WC), oxizi (CO_2 , CO , CO_3 , C_3O_2 , $C_{12}O_9$, C_2O , C_2O_4), carbonați ($CaCO_3$, $MgCO_3$, $CuCO_3$, $FeCO_3$, Na_2CO_3 , $PbCO_3$, $ZnCO_3$, $AgCO_3$, $BaCO_3$), bicarbonați (NH_4CO_3 , $Ca(HCO_3)_2$, $KHCO_3$, $NaHCO_3$), oxalați ($Ag_2C_2O_4$, BaC_2O_4 , CaC_2O_4 , KC_2O_4 , $Na_2C_2O_4$), grupări carbonil ($Cr(CO)_6$, $Fe(CO)_5$, $Mn_2(CO)_{10}$, $Ni(CO)_4$, $W(CO)_6$), compuși carbon-azot (HCN , $(CN)_2$, CN_2H_2 , $HNCO$, $CNCl$, $CNClO_3S$), halide (CF_4 , CCl_4 , CBr_4 , CI_4), aliaje metalice cu Fe (oțel, fontă), Mn (spiegeleisen), Ni și Fe (oțeluri speciale), Cr și W (stellite). Carbonul este prezent în toate materialele de construcție: roci, agregate, ciment, argile, sticlă, oțel, mase plastice, lemn, asfalt, țesături și plase, cauciuc sintetic.

COMPUȘI ORGANICI: carbohidrați (glucoză, fructoză, manoză, celuloză, zahăr), alcoolii (metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, etilen glicol, glicerol, manitol, sorbitol), grăsimi (ulei, unt, margarină, untură, colesterol, acizi grași, trigliceride), lignine, chitine, esteri, carotenoizi, terpene, alcaloizi, compuși organo-metalici (enzime, cobalamine, hemoglobină, miozină, catalizatori).

ABUNDENȚĂ: Este al 4-lea cel mai abundent element din Univers și al 15 cel mai abundent element din scoarța terestră (în medie 730 ppm, sau mg/Kg), adică circa 4 360 gigatone. Alte circa 900 gigatone sunt în atmosferă, sub formă de dioxid de carbon. Este al 3-lea cel mai abundent element din corpul uman (după hidrogen și oxigen), iar organismele marine însumează alte circa 36 000 gigatone. Rezervele de cărbune sunt estimate în jur de 18 000 gigatone, iar cele de petrol și gaze naturale la circa 640 gigatone.

RESURSE MINERALE: grafit (100 %), antracit (92-98 %), ulei (75-92 %), cărbune brun (60-78 %), turbă (52-62 %), și sub formă de $CaCO_3$ în marmură (85-95 %), calcar (85-95 %), dolomită (80-95 %), coquina (80 %), magneșit (50-52 %), dolomit (48 %), calcit (44 %), aragonit (44 %), natrit (42-43 %), siderit (38-39 %), hidromagneșit (37-38 %), rodocrozit (38 %).

EXTRACȚIE: Cărbunele natural poate fi transformat în combustibil lichid prin hidrogenare sau prin carbonizare. Cărbunele poate fi gazeificat, pentru a produce metanol, hidrogen, monoxid de carbon, utilizate apoi industrial în sinteze organice (olefine, acid acetic, formaldehidă, amoniac, uree). Gazul natural, după extracție, trebuie rafinat pentru eliminarea substanțelor contaminante (apă, CO_2 , H_2S , Hg, hidrocarburi lichide).

PRODUCȚIE ANUALĂ: Anual se extrag circa 8 000 Megatone de cărbune. Rezervele mondiale de gaz natural sunt estimate la circa 900 000 Km^3 . Cei mai mari producători de gaze naturale sunt SUA (943 miliarde m^3 /an) și Rusia (700 miliarde m^3 /an), iar resul lumii însumând încă pe atât. Sub formă de grafit, producția mondială este în jur de 1,1 milioane de tone (800 000 în China). Producția mondială de diamant este în jur de 4,5 miliarde de carate (circa 1000 de tone). Sub formă de celuloză, producția anuală depășește 4 miliarde de tone.

VALOARE ECONOMICĂ: Valoarea economică este extrem de variabilă în funcție de politicile energetice ale fiecărui stat și continent. Ca regulă generală, prețurile sunt subvenționate de stat, pentru a proteja populația și a descuraja exploatarea nerațională. Prețurile către consumator nu reflectă valoarea reală ci doar strategia economică de moment. În ce privește diamantele, valoarea lor este strict convențională.

UTILIZĂRI: Ca agent termic, cărbunele produce în medie 24 megajouli/kg (circa 6,7 Kw/oră). Un kilogram de cărbune/zi poate produce energia electrică necesară unei locuințe modeste (2,4 Kw/zi). Circa 28 % din energia produsă mondial provine din cărbune. Gazul natural produce în medie 35-39 megajouli/ m^3 , deci ceva mai mult de o jumătate de metru cub/zi poate produce energia electrică necesară unei locuințe modeste. Din gaze naturale se produc fire și fibre sintetice, mase plastice, uleiuri sintetice, vopsele, reactivi chimici. Celuloza se utilizează în producția de hârtie, fire și fibre sintetice, mase plastice și substanțe izolatoare, celofan, ambalaje, produse farmaceutice, combustibili. Carbonul este esențial în producția de oțel și aliaje

metalice. Carbura de siliciu are proprietăți fizice și mecanice asemănătoare cu diamantul. Carbura de calciu (carbide) se utilizează pentru flacăra acetilenică. Fibrele de carbon se utilizează pentru plastic ranforsat și materiale compozite. Pudra de cărbune este un pigment natural intens și un material adsorbant pentru filtre organice. În reactoare nucleare se utilizează ca moderator de neutroni (prin adsorbție).

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Aproape toate substanțele ce alcătuiesc organismele vii conțin și atomi de carbon. Viața nu este posibilă și nici nu ar fi luat ființă fără carbon. Această omniprezență se datorează faptului că prin cele patru valențe libere poate forma simultan 2-4 legături covalente, fie cu alți atomi de carbon, fie cu atomi diferiți, pentru a forma molecule liniare, ciclice sau tridimensionale. În plus, nucleul fiind foarte mic, legăturile covalente formate sunt foarte puternice. Cei peste 10 milioane de compuși din organismul uman pot fi grupați în patru grupe mari: carbohidrați, proteine, lipide, acizi nucleici cu rol energetic, de structură și de stocare a informației. Carbonul este un constituent esențial al solului agricol, fiind exprimat de obicei ca procent de materii organice, sau ca amendament agricol (calcar). De la sămânță până la un arbore adult masa plantelor crește uneori de mai mult de un milion de ori, pe seama apei, a dioxidului de carbon și a azotului atmosferic.

TOXICITATE: Carbonul pur este practic neutru pentru organismul uman, deoarece intră imediat în reacție cu alte substanțe pentru a forma compuși stabili. Dacă se concentrează în țesuturi le colorează în negru intens. Inhalat în cantități mari produce o boală pulmonară asfixiantă (antracoză) prin obstrucția mecanică a alveolelor pulmonare. Praful de cărbune este combustibil și reprezintă un risc de incendiu. În combinație cu metale sau diverse alte elemente chimice, carbonul poate fi și extrem de toxic: cianurile, monoxidul de carbon, uleiul de ricin, alcoolul, carburile metalice, carbidele, tetraclorura de carbon. Intoxicația cu monoxid de carbon poate să survină în orice mediu cu ardere incompletă, dacă CO crește peste 35 ppm (mg/m³). La peste 100 ppm apare durerea de cap, la peste 800 ppm greață și vărsături, iar la peste 1600 ppm decesul survine în primele 2 ore. Dioxidul de carbon este și el toxic dar la concentrații ce depășesc 5000 ppm (mg/m³) timp de 8 ore. La concentrații de peste 10 % dioxidul de carbon produce comă și deces prin asfixie.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Monitorizare strictă (cu detectoare) a tuturor surselor de monoxid de carbon. Expunerea maximă admisă este de 15 minute la 100 mg/m³, 60 minute la 30 mg/m³ și 8 ore la 10 mg/m³. Tratamentul intoxicației constă din oxigenoterapie (oxigen hiperbar). Intoxicația cronică se depistează când carboxihemoglobina depășește 3 % (la nefumători) sau 10 % (la fumători). În spațiile închise trebuie monitorizată permanent și concentrația CO₂ (să fie între 600 și 1600 ppm).

PROTECȚIA MEDIULUI: În ultimii 250 de ani s-au eliberat în atmosferă circa 347 gigatone de carbon, sub formă de dioxid de carbon, dar majoritatea a fost reciclat prin fotosinteze. În prezent se emit anual circa 30 gigatone de CO₂, capacitatea de reciclare naturală fiind depășită. Emisiile de dioxid de carbon produc însă un efect de seră cu impact pe termen lung asupra climei globale (încălzire lentă) având ca efect deșertificarea zonelor ecuatoriale și tropicale. Este imposibil de eliminat prezența carbonului din mediu, dar trebuie găsite soluții pentru legarea dioxidului de carbon în compuși stabili, neutri față de mediu (cum este de exemplu biochar). În prezent aerul atmosferic conține 300-400 ppm CO₂, dar se estimează că în următorii 100 de ani va crește la peste 600 ppm, iar în următorii 300 de ani va atinge concentrații de peste 3000 ppm (adică aerul va fi greu respirabil, iritant).

ISTORIC: Cunoscut încă din preistorie, denumirea sa provine din limba Latină de la carbo=cărbune. Diamante au fost găsite în China în așezări neolitice datate în jur de 2500 îen, iar românii produceau cărbune prin arderea incompletă a lemnului, în piramide acoperite cu pământ. Minele de cărbune s-au dezvoltat în paralel cu metalurgia și tehnologia prelucrării metalelor, în special după anul 1000 en. În anul 1684, John Clayton a descoperit că gazul extras din cărbune este un excelent combustibil. Cărbunele a devenit o resursă vitală după anul 1700, începând cu Revoluția industrială, inițial ca agent termic pentru motoarele cu abur. Săbii din oțel se produceau încă din Evul Mediu, dar Rene Reamur a fost primul care a demonstrat științific,

în anul 1772, rolul carbonului în aliajele de fier. Antoine Lavoisier a observat în anul 1772 că diamantul este o formă de carbon pur, iar Carl Wilhelm Scheele a caracterizat grafitul drept o combinație de carbon cu puțin fier. Prima sondă pentru gaz natural a fost pusă în funcțiune în anul 1821, la Fredonia, New York, iar Philadelphia a fost în anul 1836 primul oraș alimentat cu o rețea de gaze naturale. La sfârșitul secolului al XIX-lea, Edison a descoperit că fibrele de celuloză (rayon) pot fi transformate în filamente de carbon (pentru becuri). Fără să știe a descoperit fibrele de carbon. În secolul XX milioane de muncitori și-au câștigat existența în conexiune cu cărbunile, doar în Marea Britanie fiind recenzați peste 750 000 de mineri. După anul 1985, au fost descrise nanostructuri din atomi de carbon, cu proprietăți specifice (fibre de carbon), principalii cercetători Robert Curl, Harold Kroto și Richard Smalley fiind recompensați cu Premiul Nobel.

DIVERSE: Fibrele de carbon și materialele compozite ranforsate cu fibre de carbon sunt printre cele mai apreciate materiale de construcție, cu aplicații în industria aeronautică, spațială și navală. Rezistența mecanică a fibrelor de carbon atinge cifre de 2000-3300 MPa, dincolo de limitele oricăror altor materiale. Cheia acestor proprietăți fizice o reprezintă structura cristalină a grafitului, apropiată de cea a diamantului. Din anul 1960, japonezii dețin patentul pentru fibre de carbon obținute din poliacrilonitrit (PAN). O altă sursă pentru producția la scară industrială o reprezintă gudroanele și subprodusele industriei petroliere. Pentru obținerea cristalelor dorite, carbonul trebuie tratat progresiv la temperaturi de 1000 grade Celsius, apoi 1500 grade Celsius, până la 3000 grade Celsius, în funcție de proprietățile finale dorite. Fibrele lungi se produc la temperaturi între 1500 și 2500 grade Celsius, din vapori de carbon în prezența unui metal de tranziție (Fe, Ni, Co).

BIBLIOGRAFIE:

Harry Marsh	Introduction to Carbon Science
J. Trabalka et all	Atmospheric Carbon Dioxide and the Global Carbon Cycle
R. Gammon et all	History of carbon dioxide in the atmosphere
G. Hammond et all	Embodied Carbon - The Inventory of Carbon and Energy
E. Fitzer, L. Manocha	Carbon Reinforcements and Carbon/Carbon Composites
Morinubo Endo	Carbon nanotubes
Harry Marsh et all	Activated Carbon
T. Makarova et all	Magnetic Carbon
E. Kurmaev et all	X-ray emission spectra of carbon materials
Eiichi Yasuda	Carbon Alloys - Novel Concepts to Develop Carbon Science and Technology
M. Belgacem et all	Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources
Jennifer Wilcox	Carbon Capture
Le Quere et all	Global Carbon Budget 2015
P. Friedlingstein et all	Global Carbon Budget 2021
Hendrik Poorter	Plant Growth and Carbon Economy
Saran Sohi	Carbon Storage with Benefits
Heather Lovell	The Making of Low Carbon Economies
Nigel Langford	Carbon Dioxide poisoning
G. Wallerstein et all	Carbon Stars

7. Azot

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 7, simbol chimic N, grupa 15 (VA), perioada 2, bloc (orbital) p, număr CAS (atomic) 17778-88-0, număr CAS (molecula) 7727-37-9, număr EINECS 231-783-9, configurație electronică 1s², 2s², 2p³, are 2, 5 electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 14,0067 u (+/- 0,001), rază atomică 65 (56) picometri, rază de covalență 70 pm, rază van der Waals 150 (155) pm, număr de oxidare -3, -2, -1, 0, +2, +3, +4, +5, acid tare, prima energie de ionizare 1402,3 kJ/mol, a doua energie de ionizare 2856 kJ/mol, a treia energie de ionizare 4578,1 kJ/mol, a patra energie de ionizare 7475 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 9444 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 53266 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 64360 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: spectrul atomic este complex, principalele linii ale spectrului (în aer) sunt verde, galben și roșu, în jur de 775 nanometri, 870 nanometri și 880 nanometri (infraroșu). Alte linii spectrale sunt la 444,7 nm, (ultraviolet), 500 nm și 518 nm (verde), 592 nm (orange), 620 și 660 nm (roșu), 746,84 nm, 821,07 nm (infraroșu). Pentru azotul fixat în sol se utilizează lungimi de undă mai mari (infra-roșu) cu linii specifice la 1700 nm și 2200 nm.

PROPRIETĂȚI FIZICE: gaz, incolor, inert, punct de topire -209,9 grade Celsius (63,25 K), punct de fierbere -195,8 grade Celsius (77,35 K), punct triplu la -210 grade Celsius (63,15 K), punct critic la - 147 grade Celsius (126 K) și 3,4 MPa, densitate 1,251 g/litru (lichid 0,808 g/cm³), energia de fuziune 0,3604 kJ/mol (0,72 pentru N₂), energia de evaporare 2,7928 kJ/mol (5,57 pentru N₂), capacitatea termică molară (N₂) 29,124 J/molK, volum molar 13,54 E-3 m³/kmol, viteza sunetului 334,5 m/s (la 20 grade Celsius)

STRUCTURĂ: pentru azotul solid este cristalină hexagonală (la temperaturi mai mari de -237 grade Celsius, 36 K) cu un raport celular c/a de aproximativ 1,633 și molecule înclinate aleator la un unghi de 55 grade, prin interacțiuni de tip quadrupol-quadrupol. La 45 de grade Kelvin (-228 Celsius) celula are laturile a=4,05 Angstromi și c=6,604 Angstromi. La temperaturi mai mici decât 35 K (-237 C) structura cristalină devine cubică, cu laturi egale de aproximativ 5,667 Angstromi (5,433 Angstromi la presiuni de 3785 bari). Tot o formă cubică, sau tetragonală este adoptată și la temperatura ambiantă, dar la presiuni foarte mari (20 C și 4,9 GPa) cu dimensiune laturii de a=8,02 Å, b=8,02 Å, C=11,104 Å. La temperaturi de peste 4000 grade Celsius și 120-180 GPa, azotul adoptă o formă orthorombică (cubică tasată) de tipul fosforului negru.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Azotul atomic este un radical trivalent foarte activ ce poate reacționa cu majoritatea celorlalte elemente chimice pentru a forma nitruri (excepție fac gazele nobile). Este însă ceva mai puțin reactiv decât carbonul, energia de ionizare fiind puțin mai mare. Azotul molecular (N₂) este însă areactiv la temperatura camerei, dar poate reacționa cu litiul metalic pentru a forma complexe. Fiind trivalent, azotul poate forma și lanțuri oligomerice sau chiar polimerice, în care se încorporează foarte multă energie (potențial exploziv foarte mare).



ALTE PROPRIETĂȚI: electronegativitate 3,04 (Pauling), căldură specifică 1040 J/(kgK), conductivitate termică 0,02598 W/mK, diamagnetic, solubilitate în apă: 0,00239 g/100 ml H₂O (la 0 grade Celsius), 0,00189 g/100 ml H₂O (la 20 grade Celsius), 0,00105 g/100 ml H₂O (la 60 grade Celsius).

IZOTOPI: Sunt descriși 16 izotopi ai azotului, dintre care N15 reprezintă 99,6 % din azotul natural, iar N15

restul de 0,4 %. Cei doi izotopi stabili au câte 7 protoni și 7 respectiv 8 neutroni. După numărul de neutroni și timpul de înjumătățire, cei 16 izotopi sunt: N10 (3, 143 ys), N11 (4, 585 ys), N12 (5, 11 ms), N13 (6, 9,9 minute), N14 (7, stabil), N15 (8, stabil), N16 (9, 7,1 s), N17 (10, 4,1 s), N18 (11, 619 ms), N19 (12, 336 ms), N20 (13, 136 ms), N21 (14, 85 ms), N22 (15, 23 ms), N23 (16, 13,9 ms), N24 (17, 52 ns), N25 (18, 260 ns). Dezintegrarea izotopilor radioactivi se face prin radiații beta. Izotopi înrudiți sunt cei ai carbonului (C9-C14) și oxigenului (O16-O22).

COMPUȘI ANORGANICI: Amoniac (NH₃), Amoniu (NH₄), amide (R-NH₂), Nitruri (MnN, Mn₃N₂, Ca₃N₂, Zn₃N₂), Oxizi (N₂O₃, N₂O₅), Acizi (HNO₃, HNO₂), Dioxid de azot (NO₂), Protoxid de azot (N₂O)

COMPUȘI ORGANICI: Amide (RCONR₂), Amine (R₂N), imine (RC(=NR)R), Imide ((RCO₂)₂NR), Azide (RN₃), Compuși azo (RN₂R), Cianati și izocianati (ROCN, RCNO), nitrați (RONO₂), nitriți (RONO), Compuși nitrici (RNO₂), Oxime (RCR=NOH), Piridine (C₅H₅N)

ABUNDENȚĂ: Reprezintă 78 % din aerul atmosferic (75,5 % ca masă), adică circa 3,89 milioane gigatone. În scoarța terestră este al 30-lea element ca abundență, în concentrație de 0,0019 % (19 ppm), adică alte 300 milioane de gigatone. Organismele vii conțin substanțe azotate până la 16 % din masa uscată. Cantități semnificative de azot (amoniac, uree) se eliberează și prin procesele de putrefacție a masei organice de natură vegetală sau animală.

RESURSE MINERALE: salpetru (N₂O₅ 54 %, N 14 %), nitratit (NaNO₃).

EXTRACTIE: Azotul lichid se obține prin răcire fracționată a aerului (sau distilare fracționată a aerului lichid), iar azotul gazos prin evaporarea azotului lichid. Tipic se produce simultan cu oxigenul lichid. Uneori, produsul comercial este denumit OFN (oxigen free nitrogen) adică azot fără oxigen. Practic însă, azotul comercial mai conține încă oxigen între 2 și 20 ppm (0,002 %). Chimic se poate produce din clorură de amoniu și nitrat de sodiu (NH₄Cl + NaNO₂ = N₂ + NaCl + 2H₂O). Azotul atomic se obține prin descărcări electrice în atmosferă de azot molecular, dar dată fiind reactivitatea foarte mare moleculele de N₂ se refac imediat .

PRODUCȚIE ANUALĂ: În jur de 140 milioane de tone. Producția de îngrășăminte azotate pentru agricultură este în jur de 120 milioane de tone, principalii producători fiind (în milioane de tone): China (29), SUA (13), India (13), Rusia (9,5), Indonezia (3,6), Egipt (3,4), Canada (3,3).

VALOARE ECONOMICĂ: Circa 2/3 din producție se comercializează ca azot gazos iar restul de 1/3 ca azot lichid. Comerțul global cu îngrășăminte azotate ce cifrează la circa 36 miliarde de dolari anual, principalii exportatori fiind: China 12,7 %, Rusia 12,5 %, Quatar 5,4 %, Olanda 4,99 %, Egipt 4,66 %. Principalii importatori sunt: Brazilia 12,1 %, SUA 10,3 %, India 10 %.

UTILIZĂRI: Azotul gazos se utilizează pentru conservarea alimentelor în atmosferă liberă de oxigen, sau pentru operații industriale cu risc de incendiu/explozie. Pentru echipamente electronice (baze de date) cu risc de incendiu prin supraîncălzire. Pentru turnarea oțelului inoxidabil în atmosferă fără oxigen. În sisteme de stingere a incendiilor. Pentru sisteme hidraulice și ciocane pneumatice. În air-bags-uri și în anvelopele avioanelor. Pentru producția de explozivi. Azotul lichid se utilizează ca agent de răcire sau crioconservant. Îngrășămintele azotate sau flora fixatoare de azot, cresc producțiile agricole cu 30-300 %.

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu există viață fără azot. Este un constituent important în moleculele esențiale din orice organism viu: proteine, enzime, acizi nucleici, ATP. Ca masă, reprezintă 3 % din organismul uman, al patrulea element ca abundență după oxigen, carbon și hidrogen. Ciclul biochimic natural

al azotului include toate organismele terestre, marine sau atmosferice, din lumea animală sau vegetală, principalele procese fiind cele de nitrificare, denitrificare, fixare și amonioformare. Vegetația naturală (pădurile) consumă circa 40-75 kg azot la hectar/an, în timp ce culturile agricole intensive consumă între 140 și 380 kg azot la hectar/an. Concentrația izotopului N15 este mai mare în țesuturile carnivorelor decât în cel al ierbivorelor, astfel că poate fi utilizat în paleontologie pentru a identifica tipul de hrană al unora dintre fosile. Azotul 14 este sursa naturală pentru carbonul 14, utilizat de asemenea ca marker organic. Nitrații sunt constituenți normali ai alimentației umane, aportul zilnic fiind între 30 și 300 mg/zi. Apa potabilă conține nitrați între 10 și 45 mg/litru. Nitratul de sodiu este un conservant alimentar (E251), aproape inocent în comparație cu nitritul de sodiu (E250).

TOXICITATE: Azotul pur nu este toxic, dar dacă dislocuiește oxigenul din aer, devine asfixiant. În atmosferă de azot pur moartea survine în 3-4 minute. Azotul lichid produce arsuri severe (degerături) prin contact direct cu pielea sau cu căile respiratorii. Intoxicația cu nitrați/nitriți survine când concentrația lor în apa potabilă depășește 50 mg/litru (150 mg/litru), cei mai afectați fiind nou născuții. Nitritul de sodiu, este un conservant alimentar (E250), prezent în salamuri și afumături. Nitriții se produc și în tubul digestiv prin degradarea nitraților și sunt de 30 de ori mai toxici, producând methemoglobinemie și asfixie. Este toxic pentru copii la concentrații începând de la 0,2-0,5 grame/kg corp. Azida de sodiu (utilizată în agricultură sau laboratoare biochimice) are un puternic efect antibactericid, dar este extrem de toxică și prezintă risc de explozie. Cianura de sodiu (utilizată în minerit) este toxică la concentrații de 0,7-2,9 mg/kg corp. Îngrășămintele azotate sau nitroglicerina prezintă un risc major de explozie. Oxizii azotului și amoniacul contribuie semnificativ la poluarea atmosferică.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Azotul atmosferic și majoritatea compușilor săi nu necesită nici un fel de mijloace de protecție. Azotul eliberat din alimente în cursul digestiei este eliminat din organism sub formă de uree și nu necesită intervenție specială decât în caz de insuficiență hepatică. Azotul lichid trebuie manevrat cu multă prudență, preferabil cu echipament de protecție: halat, șorț, ochelari, mănuși. În depozite și încăperi cu atmosferă de azot, personalul trebuie să monitorizeze nivelul oxigenului (să fie peste 19,5 %) sau să utilizeze echipament pentru respirație controlată. În natură, procesul de denitrificare urmează următoarele etape: NO₃ - NO₂ - NO - N₂O - N₂, principalii agenți fiind flora microbiană (Exemple: *Paracoccus denitrificans*, *Pseudomonas stutzeri*, *Brucella melitensis*). Un rol important pentru creșterea plantelor îl reprezintă flora microbiană fizatoare de azot (rhizobacteriile) capabilă să înlocuiască îngrășămintele chimice azotate. Stațiile de tratare a apelor uzate contribuie semnificativ la reducerea surselor antropogene de poluare a mediului.

PROTECȚIA MEDIULUI: Există dezbateri legislative cu privire la interzicerea utilizării de cianuri în procesul de purificare a minereurilor, ca urmare a riscului de contaminare a apelor curgătoare. Poluarea apelor cu cianuri survine prin deversarea (ruperea digurilor) lacurilor de decantare (76 %) sau prin ruperea conductelor de transport (18 %). Cianura este toxică pentru fauna acvatică începând de la concentrații de 0,03 mg/litru, iar la concentrații de peste 3 mg/litru râul este mort. Pentru un singur inel din aur se produc până la 20 de tone de deșeuri miniere. Pe terenuri deșertificate azotul din sol se pierde prin eroziune (1-2 kg/ha prin eroziune eoliană, 4-5 kg/ha prin spălare cu apă de ploaie). Excesul de azot în sol (din îngrășăminte) duce la poluarea apei freatice, acidifierea solului și distrugerea ecosistemului. În orașele mari, compușii azotului (NO₂, NO, NH₃), contribuie semnificativ la poluarea atmosferică. Exemplu: limita maximă admisă pentru NO₂ atmosferic este de 1 ppm (5 mg/m³) în timp ce în orașul Delhi (India) aerul atmosferic conține deja 0,5 ppm (500 micrograme/m³) NO₂.

ISTORIC: Azotul ca element chimic a fost imperceptibil în Antichitate, în schimb compuși ai săi, cum este de exemplu clorura de amoniu și amoniacul erau cunoscuți de pe vremea lui Herodot, detectați olfactiv în cursul proceselor de putrefacție. În Evul Mediu, alchimiiștii cunoșteau și utilizau acidul azotic (aqua forte) și unele dintre sărurile acestuia (amoniu, nitrați). Amestecul de acid azotic și acid clorhidric (aqua regia), utilizat pentru a separa aurul de alte metale galbene, a fost descris pentru prima oară în secolul al XIV-lea în lucrarea

De inventione veritatis semnată Gheberi Philosophi AC Alchimistae. Azotul gazos a fost descoperit în anul 1772 de fizicianul scoțian Daniel Rutherford, sub denumirea de noxious air (aer toxic), spre a fi deosebit de aer și de bioxidul de carbon. Rutherford a observat că acest gaz nu întreține arderea, iar savanții timpului au constatat că este asfixiant. Denumirea de nitrogen a fost propusă în anul 1790 de chimistul francez Jean Antoine Chaptal, pornind de la nitratul de potasiu din care se obținea cel mai ușor. Principala sa utilizare a fost pentru praful de pușcă, ca urmare a expansiunii puternice a azotului gazos eliberat din salpetru (nitrat de potasiu). Nitroglicerina se cunoaște din anul 1847, prin chimistul Ascania Sobrero, iar în anul 1867 Alfred Nobel a inventat dinamita. Principalul avantaj al azotului, față de alți explozibili, este că nu arde și nu întreține arderea, astfel că explozia nu produce incendii. În anul 1910, Lordul William Rayleigh a descoperit că descărcările electrice în mediu de azot eliberează și particule de azot monoatomic, denumit azot activ. Producția industrială de substanțe azotate a început din anul 1902, procesul de producție a acidului azotic inventat de Wilhelm Oswald. Secolele XX și XXI s-au axat pe producția de îngrășăminte azotate și pe impactul produșilor azotați asupra mediului.

DIVERSE: Aerul atmosferic cu densitatea 1,29 g/litru se compune din 78 % azot (1,25 g/litru) și 21 % oxigen (1,42 g/litru). Azotul este cu 3 % mai ușor decât aerul și are tendința să se ridice din containerele cu azot lichid, dar în contact cu aerul condensează vapori de apă, mai grei decât aerul, și crează senzația că azotul se scurge pe lângă buza containerului. Azotul lichid trebuie păstrat în containere ranforsate, deoarece rata de expansiune la 20 grade Celsius este 1/694 (un litru de azot lichid produce peste 695 litri de azot gazos). Închis ermetic în containere fragile, prin încălzire bruscă azotul lichid poate exploda. Azotul lichid (0,8 g/cm³) plutește pe aer lichid (3,6 g/cm³). Azotul lichid se utilizează în crioterapia tumorilor și verucilor, pentru crioconservarea țesuturilor, a sângelui și a produselor biologice, ca agent de răcire pentru aparatură electronică, pentru a conserva energie. Pentru conservare, produsele trebuie să fie scufundate permanent în azot lichid, altfel se înconjoară de un strat izolator format din azot gazos și mențin în interior temperaturi mai ridicate decât mediul.

BIBLIOGRAFIE:

- | | |
|--------------------|---|
| H. Bothe et all | Biology of the Nitrogen Cycle |
| R.J. Haynes et all | Mineral Nitrogen in the Plant-Soil System |
| D. Carpone et all | Nitrogen in the Marine Environment |
| M. Sutton et all | The European Nitrogen Assesment - Sources, Effects and Policy Perspectives |
| Yash Abrol et all | The Indian Nitrogen Assessment |
| J. Delgado et all | Advances in nitrogen management for water quality |
| F. Cervantes | Environmental Technologies to Treat Nitrogen Pollution |
| K. Jones | The Chemistry of Nitrogen |
| G. Maxwell | Synthetic Nitrogen Products and Processes |
| N. Wright et all | Active Nitrogen |
| R. Knowels et all | Nitrogen Isotope Techniques |
| E.G. Brown | Ring Nitrogen and Key Biomolecules |
| Alf Lofthus et all | The Spectrum of Molecular Nitrogen |
| A.G. Schut et all | Imaging spectroscopy for early detection of nitrogen deficiency in grass swards |
| Baohua Tan et all | Soil Nitrogen Content Detection Based on Near-Infrared Spectroscopy |
| P. Vitousek et all | Nitrogen and Nature |
| P. Walsh et all | Nitrogen Metabolism and Excretion |
| M. Witanovsky | Nitrogen NMR Spectroscopy |
| P. Martin et all | Determination of soil organic nitrogen using near-infrared spectroscopy |

8. Oxigen

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 8, simbol chimic O, grupa 16 (VIA), perioada 2, bloc (orbital) p, număr CAS 7782-44-7, configurație electronică $1s^2, 2s^2, 2p^4$, are 2, 6 electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 15,9994 u (+/- 0,001), rază atomică 60 (48) picometri, rază de covalență 72 (64-68) pm, rază van der Waals 152 pm, număr de oxidare -2, -1, 0, +1, +2, neutru, prima energie de ionizare 1313,9 kJ/mol, a doua energie de ionizare 3388,3 kJ/mol, a treia energie de ionizare 5300,5 kJ/mol, a patra energie de ionizare 7469,2 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 10989 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 13326 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 71330 kJ/mol, a opta energie de ionizare 84078 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: Principalele linii spectrale sunt în ultraviolet, verde și roșu. Liniile caracteristice atomului de oxigen sunt la: 687 nanometri și 760 nanometri (roșu), 777 nanometri, 822 nanometri și 844 nanometri (infraroșu). Alte linii sunt între 410 și 460 nanometri (ultraviolet), 530 nanometri (verde) și 615 nanometri (roșu). Oxigenul atomic formează în ultraviolet benzile Schumann-Runge la lungimile de undă de 176 și 192,6 nanometri. În astronomie, oxigenul dublu ionizat se detectează prin linii la 495,5 nm (verde) și 500,7 nm (cyan).

PROPRIETĂȚI FIZICE: gaz, incolor, transparent, puternic reactiv, punct de topire -218,79 grade Celsius (54,36 K), punct de fierbere -182,96 grade Celsius (90,19 K), punct triplu la -218,79 grade Celsius (54,36 K) și 0,1463 kPa, punct critic la -118,5 grade Celsius (154,5 K) și 5,04 MPa, densitate 1,4289 g/litru (lichid 1,141 g/cm³), energia de fuziune 0,22259 kJ/mol (0,444 pentru O₂), energia de evaporare 3,4099 kJ/mol (6,82 pentru O₂), capacitatea termică molară (O₂) 29,124 J/molK, volum molar 17,36 E-3 m³/kmol, viteza sunetului 317,5 (330) m/s (la 20 grade Celsius)

STRUCTURĂ: cristalizare cubică. În natură, oxigenul se prezintă în două forme allotopice: O₂ (molecular) și O₃ (ozon). Un allotip artificial al oxigenului, denumit octaoxigen, se formează la temperaturi de peste 327 grade Celsius (600 K) și presiuni mai mari de 17 GPa. Octaoxigenul este o rețea cristalină formată din câte 8 atomi de oxigen grupați în câte două inele tetraedrice interconectate. La presiuni de peste 132 GPa, rețeaua cristalină are proprietăți metalice, devenind un superconductor. În compușii săi (oxizi) structura cristalină este cel mai frecvent poliedrică, rigidă, construită în jurul unui atom metalic central.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Agent oxidant foarte reactiv, formează oxizi cu aproape toate elementele chimice stabile și cu compușii lor. La temperatura și presiunea mediului ambiant, câte doi atomi de oxigen se combină pentru a forma oxigen molecular (O₂), un gaz incolor, fără miros. Oxigenul se dizolvă în apă mai ușor decât azotul (în apă dulce mai ușor decât în apă sărată), mai ușor la 0 grade Celsius (14,6 mg/litru) decât la 20 grade Celsius (7,6 mg/litru). În apa de mare oxigenul se dizolvă la 5 grade Celsius până la 7,2 mg/litru, iar la 25 grade Celsius până la 4,95 mg/litru.



ALTE PROPRIETĂȚI: electronegativitate 3,44 (Pauling), căldură specifică 920 J/(kgK), conductivitatea termică 0,02674 W/(mK), paramagnetic, susceptibilitate magnetică molară 4,3 E-8 m³/mol la 20 grade

Celsius

IZOTOPI: Dintre cei 16 izotopi ai oxigenului, doar trei sunt stabili: O16 (99,759 %), O17 (0,038 %) și O18 (0,205 %). Dintre izotopii radioactivi O15 are un timp de înjumătățire de 122 secunde iar O14 de 70 secunde, restul se dezintegrează în câteva secunde (sau fracțiuni), emițând radiații beta. Izotopii oxigenului au 8 protoni și 3-18 neutroni, după cum urmează: O11 (3, 198 ys), O12 (4, 9 zs), O13 (5, 9 ms), O14 (6, 70 s), O15 (7, 122 s), O16 (8, stabil), O17 (9, stabil), O18 (10, stabil), O19 (11, 26 s), O20 (12, 13 s), O21 (13, 3 s), O22 (14, 2 s), O23 (15, 97 ms), O24 (16, 77 ms), O25 (17, 5 zs), O26 (18, 4 ps). Izotopi înrudiți sunt cei ai carbonului (C12), azotului (N14, N15) și fluorului (F19-F23). Izotopul O15 se utilizează în medicină pentru studii de perfuzie tisulară (miocardică).

COMPUȘI ANORGANICI: Oxizi metalici (FeO, Fe₂O₃, Al₂O₃, Ag₂O, CaO, ZnO), Oxizi nemetalici (H₂O, CO, CO₂, NO, NO₂, SO₄, PO₄), Ozoni (O₃), Superoxizi (O₂), Peroxizi (ROOR), Carbonați (RCO₃), Silicați (RSiO₄), Clorați (RCIO₃), Perclorați (RCIO₄), Permanganati (RMnO₄), Nitrați (RNO₃), Acizi (H₂SO₄).

COMPUȘI ORGANICI: alcoolii (ROH), eteri (ROR), cetone (RCOR), aldehide (RCOH), acizi carbonilici (RCOOH), esteri (RCOOR), amide (RCONR₂), fenol (C₆H₅OH), carbohidrați (glucoză, fructoză, manoză, celuloză, zaharuri), grăsimi, acizi grași, proteine, aminoacizi, ATP, ADN (purine, pirimidine). Eu aș adăuga și apa la compușii organici.

ABUNDENȚĂ: Este cel mai abundent element chimic de pe Terra (46,1 %) (461 000 ppm) și al treilea cel mai abundent element chimic din Univers (după hidrogen și heliu). În atmosferă, oxigenul molecular reprezintă 20,95 %. În mări și oceane reprezintă 88,8 % din masă (în H₂O). În minerale reprezintă frecvent între 15 și 30 % din masă.

RESURSE MINERALE: Principalele surse minerale de oxigen sunt în oxizi, silicați, carbonați sau hidroxizi. Câteva exemple comune: albit, anhidrit, apatită, aragonit, biotit, brucit, calcedonie, calcit, caolinit, cuarț, epidot, hematit, hornblendă, jadeit, leucit, limonit, magnetit, miniu, muscovit, opal, ortoclaz, rodocrozit, salpetru, depiolit, soda, talc, topaz, uraninit. Alte sute de minerale rare conțin apă sau oxizi metalici.

EXTRACȚIE: În natură, oxigenul este eliberat în primul rând din apă, prin fotosinteză. Volume mici se eliberează în troposferă și din ozon, sub acțiunea radiațiilor ultraviolete. Industrial se extrage din aer, prin distilare fracționată (100 milioane de tone/an). La scară mică oxigenul se separă din apă, prin electroliză, la anodul unei surse de curent continuu. Volume industriale se pot produce prin cuplarea electrolizei cu turbine eoliene, instalate pe țărmul mărilor și oceanelor. Pentru depozitare și transport se preferă oxigenul lichid (sunt 840 litri de oxigen într-un litru de oxigen lichid).

PRODUCȚIE ANUALĂ: În Uniunea Europeană s-au produs în anul 2021 circa 19 miliarde m³, principalii producători fiind: Olanda (2,9 miliarde m³), Franța (2,6 miliarde m³) și Italia (2,3 miliarde m³). Cea mai mare fabrică de oxigen este Air Liquide la Sasol Secunda (Africa de Sud) cu o capacitate de 5800 tone oxigen/zi.

VALOARE ECONOMICĂ: Prețul comercial este o convenție și oscilează între 5 și 10 dolari per m³. Principalul exportator (din UE) de oxigen medical, în anul 2019, a fost Belgia (352 milioane m³, pentru 31 milioane dolari), urmată de Franța (24 milioane dolari), Germania (48 milioane m³, pentru 8 milioane dolari), Portugalia (28 milioane m³, pentru 8 milioane dolari), SUA (7 milioane de dolari). Pentru Uniunea Europeană totalul exporturilor a fost de 148 milioane dolari, iar totalul importurilor a fost de 143 milioane dolari.

UTILIZĂRI: În medicină pentru tratamentul bolilor asfixiante (BPCO, emfizem, pneumonii, edem pulmonar,

cancer pulmonar, insuficiență cardiacă, intoxicații cu CO), în aparate de respirație pentru pompieri, scafandri autonomi, piloți sau astronauti, în metalurgie pentru topirea metalelor sau decarburizarea oțelului, în cuptoare de ars (sticlă, ciment, cărămidă, produse ceramice, crematorii), în industria chimică pentru sinteze, în producția de mase plastice și fibre sintetice, ca oxidant în motarele de tip rachetă, pentru sudura cu oxiacetilenă, pentru tratamentul apelor uzate.

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Mai mult de 70 % din oxigenul atmosferic a fost produs de plante, prin fotosinteză, având ca reactanți apa și bioxidul de carbon, iar ca produși de reacție glucoza și oxigenul molecular. În cazul plantelor verzi, procesul continuă prin polimerizarea glucozei cu formare de celuloză, elementul de structură pentru creștere și dezvoltare. La animale, oxigenul inhalat este transportat la țesuturi prin intermediul hemoglobinei. La nivel tisular, oxigenul este utilizat ca substrat pentru enzime de tipul monoxidazelor, având ca rezultat reacții oxidative cu eliberare de energie. Prototipul este fosforilarea oxidativă, în urma căreia molecula de glucoză este degradată în etape până la apă și bioxid de carbon, eliberând întreaga energie înglobată în timpul fotosintezei (2880 KJ/mol). Energia eliberată menține homeostazia termică a organismului, activează procesele de contracție musculară, alimentează procesele biochimice (sinteze, degradări). O serie de compuși și radicali liberi ai oxigenului (OH, ROO, H₂O₂, NO, COOH, CO, CO₂) intervin în organisme în diferitele etape metabolice, în special în cursul proceselor catabolice.

TOXICITATE: Oxigenul gazos nu este toxic, nu arde și nu este reactiv, dar este un puternic oxidant și augmentează arderile sau exploziile. Oxigenul lichid produce arsuri fizice și poate produce hiperoxemie (blocarea centrului respirator). Oxigenul hiperbar produce simptomatologie clinică începând de la presiuni mai mari de 50 kPa, adică de 2,5 ori mai mare decât presiunea oxigenului la nivelul mării. Se manifestă prin amețală, irascibilitate sau chiar convulsii, tulburări de vedere, cataractă, microhemoragii capilare (în sclera ochiului), tremor și fasciculații musculare, tulburări respiratorii (iritație, tuse, durere, traheobronșită, dispnee). În prezența unor substanțe combustibile prezintă un risc major de incendiu sau explozie (în instalații de electroliză, raportul 2/1 cu hidrogenul este exploziv). Lemnul, combustibilii sau asfaltul pot exploda spontan dacă sunt impregnate cu oxigen. Chiar și metalele ard în atmosferă de oxigen pur. Pentru organismele vii, sunt periculoși radicalii liberi de oxigen: hidroxil, perogen, peroxizi, superoxizi.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Oxigenul lichid este extrem de reactiv și trebuie izolat de orice substanță combustibilă. Este interzis accesul copiilor lângă instalații sau aparate medicale cu oxigen. Nu se pot utiliza instalații improvizate. Se îndepărtează toate substanțele inflamabile din încăperile cu atmosferă de oxigen. În caz de incendiu, prima măsură este întreruperea alimentării cu oxigen. Stingerea incendiilor se face cu spumă carbonică (nu cu apă). Containerele cu oxigen nu se expun la soare sau surse de căldură. La contactul cu vapori de oxigen se spală ochii și pielea cu multă apă. În caz de stop respirator se face resuscitare, dar fără respirație gură la gură. Arsurile cu oxigen lichid se tratează la fel ca arsurile chimice.

PROTECȚIA MEDIULUI: Oxigenul reprezintă un factor de risc pentru mediul înconjurător mai ales prin lipsă, decât prin hiperconcentrație. Pentru muncitorii din mediu cu risc asfixiant (mine, metalurgie, industria sticlei, industria ceramică, panificație) concentrația oxigenului din aerul respirat trebuie monitorizată astfel încât să nu scadă sub 19,5 %. Vegetația urbană este soluția economică pentru îmbogățirea aerului atmosferic. Un arbore cu trunchiul între 3 și 10 cm produce anual circa 3 kg de oxigen, un arbore cu trunchiul gros de 25-30 cm produce anual 20-25 kg de oxigen, iar un arbore cu trunchiul gros de peste 75 cm (în diametru) produce anual 90-100 kg (m³) de oxigen. Practic fiecare centimetru în diametru adaugă un kilogram de oxigen pe an. În zonele intens poluate cu CO₂, oxigenul poate fi extras din CO₂ și chimic, prin electroliză pe oxizi solizi.

ISTORIC: Oxigenul atmosferic se datorează fotosintezei plantelor și algelor verzi. Primele urme atmosferice au apărut în urmă cu circa 3,8 miliarde de ani, pentru ca în Era Carboniferă să atingă concentrații de până la

35 % în aerul atmosferic. Prin pierderea de masă verde, oxigenul a ajuns la concentrația actuală de circa 21 %. Empiric, se cunoștea încă din Antichitate că aerul este esențial pentru întreținerea arderii și că temperaturile cresc atunci când se ventilează un volum forțat de aer. În Epoca Medievală, savanții au explicat arderile prin teoria flogisticului, afirmând că toate substanțele combustibile sunt alcătuite din flogistic, adică substanța eliberată în timpul arderii și calx, adică forma sa adevărată (deflogisticată). O primă descriere a aparținut polonezului Michael Sendivogius, în anul 1604, sub denumirea de "cibus vitae". În anul 1772, suedezul Carl Scheele a denumit "aer de foc" gazul eliberat prin încălzirea oxidului mercuric și a azotaților, iar britanicul Joseph Priestley l-a numit gaz deflogisticat. Francezul Antoine Lavoisier a fost cel care în anul 1777 a descris oxigenul ca element chimic și a propus numele de oxygene (producător de acizi). În anul 1805, Louis Gay-Lussac și Alexander von Humboldt au arătat că apa se compune din hidrogen și oxigen. Primul material plastic, celulozoidul (nitroceluloza), a fost patentat în anul 1862 de britanicul Alexander Parkes. Oxigen lichid a fost produs pentru prima oară în anul 1883, de către polonezii Zygmunt Wroblewski și Karol Olszewski la Universitatea Jagiellonă din Cracovia. În anul 1907, belgianul Leo Baekeland a inventat bakelita (un polimer de formaldehidă și formol). Polietilena a început să se producă industrial începând cu anul 1926, de către compania britanică Imperial Chemical Industries. Primul motor de rachetă cu oxigen lichid pe post de oxidant a fost dezvoltat în anul 1923 de către americanul Robert Goddard. Secolul XX s-a remarcat în special prin studii asupra rolului metabolic al oxigenului în organismele vii și activitatea unor enzime precum peroxidaza sau superoxid dismutaza la nivelul membranei mitocondriale. Tratamentul medical cu oxigen hiperbar s-a dezvoltat începând cu anul 1940, pentru tratamentul sindromului de decompresie la scafandri autonomi.

DIVERSE: Radicalii liberi de oxigen au proprietatea de a capta și inactiva ionii metalici liberi și de a inhiba sau ucide flora microbiană. Ca urmare, materialele produse din fibre sintetice îmbogățite cu radicali liberi de oxigen se utilizează fie pentru îmbrăcăminte și echipament de protecție în mediul industrial, fie pentru instalații la scară mică de filtrare și tratare a apelor reziduale. Un exemplu simplu îl reprezintă fibrele de poliuretan tratate cu tetrafenilporfirină. Există însă numeroase alte metode pentru nanofibre și filme din materiale nano-compozite îmbogățite cu radicali de oxigen. În concentrații mari însă, radicalii liberi de oxigen reprezintă un hazard pentru toate organismele vii, și un factor de risc pentru viața ecosistemului.

BIBLIOGRAFIE:

- | | |
|--------------------|---|
| Donald Sawyer | Oxygen Chemistry |
| Charles Baukal | Oxygen-Enhanced Combustion |
| Ewald Weibel | The Pathway For Oxygen Structure and Function in the Respiratory System |
| Robert Greenwald | Handbook of Methods for Oxygen Radical Research |
| Kim Kinoshita | Electrochemical Oxygen Technology |
| Adam Bielanski | Oxygen in Catalysis |
| Winslow Caughey | Biochemical and Clinical Aspects of Oxygen |
| Irena Kruk | Environmental Toxicology and Chemistry of Oxygen Species |
| S. Nonell et al | Singlet Oxygen - Applications in Biosciences and Nanosciences |
| J. Hancock | A Brief History of Oxygen |
| W. Moffitt | The electronic structure of the oxygen molecule |
| V. Serrano et al | Formation of oxygen structures by air activation. A study by FT-IR spectroscopy |
| E. Stefana et al | Predictive models to assess Oxygen Deficiency Hazard |
| J. Stoltzfus et al | Guide for Oxygen Hazards Analyses on Components and Systems |
| S. Grist et al | Oxygen Measurement in Microdevices |
| Martin Willett | Oxygen Sensing for Industrial Safety |
| S. Borisov et al | Indicators for optical oxygen sensors |
| airgas.com | Safety Data Sheet - Oxygen |
| D. Nowak et al | Oxygen Production by Urban Trees in the United States |

- S. Riser et al Net production of Oxygen in the subtropical ocean
 K. Sridhar et al Oxygen production on Mars using solid oxide electrolysis

9. Fluor

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 9, simbol chimic F, grupa 17 (VIIA), perioada 2, bloc (orbital) p, număr CAS (atomic) 7782-41-4, configurație electronică $1s^2, 2s^2, 2p^5$, are 2, 7 electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 18,9981 u, rază atomică 50 (42) picometri, rază de covalență 64 pm, rază van der Waals 135 pm, număr de oxidare -1, 0, acid tare, prima energie de ionizare 1681,0 kJ/mol, a doua energie de ionizare 3374,2 kJ/mol, a treia energie de ionizare 6050,4 kJ/mol, a patra energie de ionizare 8407,7 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 11022,7 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 15164,1 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 17868 kJ/mol, a opta energie de ionizare 92038 kJ/mol, a noua energie de ionizare 106434,3 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: Principalele linii de emisie ale atomului de fluor sunt între 600 și 800 de nanometri, cu linii caracteristice la: 685,60 nm, 687,02 nm, 690,25 nm, 690,98 nm, 696,63 nm, 703,75 nm. Spectrul complet este între 255,61 nm și 795,63 nm (NIST), respectiv între 176,61 nm și 999,96 nm (Kurucz).

PROPRIETĂȚI FIZICE: gaz, galben pai, toxic, punct de topire -219,67 grade Celsius (53,48 K), punct de fierbere -188,11 grade Celsius (85,04 K), punct triplu la -219,67 grade Celsius (53,48 K) și 0,25 kPa, punct critic la -129 grade Celsius (144 K) și 5,1 MPa, densitate 1,696 g/litru (lichid 1,505 g/cm³), energia de fuziune 0,2552 kJ/mol, energia de evaporare 3,2698 kJ/mol, capacitatea termică molară 31 J/molK, volum molar 11,20 E-3 m³/kmol, viteza sunetului 332 m/s (la 20 grade Celsius)

STRUCTURĂ: Cristalizare cubică la -220 grade Celsius (beta-fluorine), este foarte transparentă cu densitatea 1,7 g/cm³. La -228 grade Celsius suferă o tranziție de fază spre cristale tari, monoclinice (alfa-fluorine), opace, cu densitatea 1,97 g/cm³

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Fiind cel mai puternic element electronegativ (avid de electroni) este extrem de reactiv (lemnul și apa se aprind spontan sub jet de fluor). Cu metalele alcaline reacționează exploziv, iar cu metalele nobile doar dacă este încălzit la 300-450 grade Celsius. Reacționează cu toate elementele chimice (mai puțin cele nobile) formând legături puternice de tip covalent. Pe cât de reactiv este fluorul liber, pe atât de stabili sunt compușii săi. Prima sa energie de ionizare fiind comparabilă doar cu gazele nobile (He, Ne, Ar), cedează foarte greu electroni, dar primește foarte ușor. Oxigenul nu reacționează cu fluorul în condițiile ambientale, dar formează compuși dacă este ionizat prin descărcări electrice. Clorul, bromul și iodul reacționează ușor cu fluorul pentru a forma compuși polihalogenati.



ALTE PROPRIETĂȚI: electronegativitate 3,98 (Pauling), conductivitate termică 0,02591 W/(mk), căldură specifică 824 J/(kgK), gazos este palid gălbui, lichid este galben intens, iar solid este opac în forma alfa și transparent în forma beta

IZOTOPI: Singurul izotop stabil este F19, iar dintre cei sintetici F18 are un timp de înjumătățire de 109,7 minute. Dezintegrarea radioizotopilor este de tip beta, sau prin emisie de protoni. Cei 18 izotopi au câte 9 protoni și 4-22 de neutroni, cu timp de înjumătățire foarte scurt: F13 (4, ?), F14 (5, 500 ys), F15 (6, 1 zs), F16 (7, 21 zs), F17 (8, 64 s), F18 (9, 109,7 min), F19 (10, stabil), F20 (11, 11 s), F21 (12, 4 s), F22 (13, 4 s), F23 (14, 2 s), F24 (15, 384 ms), F25 (16, 80 ms), F26 (17, 8 ms), F27 (18, 5 ms), F28 (19, 46 zs), F29 (20, 2 ms), F31 (22, 2 ms). Izotopi înrudiți sunt cei ai oxigenului (O12-O18) și ai neonului (Ne20-Ne30). Izotopul F19 are multiple aplicații pentru investigații de tip RMN (rezonanță magnetică nucleară) deoarece nucleul său are un raport magnetogiric de circa 0,94 față de cel al nucleului de hidrogen.

COMPUȘI ANORGANICI: fluoruri (CaF₂, MgF₂, NaF, AlF₃, Na₃AlF₆, CoF₂, NiF₂), fluorosilicați (SiF₄, H₂SiF₆, Na₂SiF₆, K₂SiF₆, BaSiF₆), acid fluorhidric (HF), fluoroapatită (Ca₅(PO₄)₃F), fluorura de amoniu (NH₄F)

COMPUȘI ORGANICI: fluorapatita (în smalțul dentar), hidrofluorocarburi (HFC), perfluorocarburi (CF₄, C₂F₆, C₃F₆, C₆F₁₄), fluoroalani și fluoroalchene (perfluoroizobutan, tetrafluoretilen, hexfluorpropilen), compuși aromatici (hexafluorbenzen, octafluortoluen), polimeri (fluorura de poliviniliden, politetrafluoretilenă).

ABUNDENȚĂ: Este al 13-lea element ca abundență în scoarța terestră în concentrație medie de de 585 ppm (0,0585 %) și al 24-lea element ca abundență în Univers 400 ppb (0,00004 %). În apa mărilor și oceanelor este al 9-lea element ca abundență în concentrație de 1,3 10E-6 (kg/litru). În Soare se estimează că este în concentrație de 1/1000 în raport cu siliciul (al 9-lea ca abundență) iar în Sistemul Solar în raport de 8,3/10 000 în raport cu siliciul. Dată fiind reactivitatea foarte mare, în natură se găsește aproape exclusiv sub formă de compuși.

RESURSE MINERALE: fluorit 48 %, cryolit 30 %, topaz 13-21 %, flogopit 6 %, lepidolit 5-8 %, parisit 5-7 %, tremolit 2-4 %, montebrasit 1-7 %, apofilit 2 %, piroclor 0-5 %, apatita (fluorapatită) 0-4 %, wavelit 0-3 %, riebekit 0-3 %

EXTRACȚIE: Anual se extrag circa 4,5 milioane de tone de fluorit (CaF₂, fluorspar). Circa 50 % din producție este destinată industriei chimice (freoni, teflon), 47 % se utilizează în metalurgie și alte 3 % pentru produse din sticlă, ceramică transparentă, electrozi de sudură. Majoritatea compușilor au la bază acidul fluorhidric, obținut chimic din fluorit în reacție cu acidul sulfuric. Fluorul gazos poate fi păstrat în containere din oțel sau oțel nichelat, la temperaturi de minus 200 grade Celsius.

PRODUCȚIE ANUALĂ: Este în jur de 5,5 milioane de tone/an (de fluorit). Principalele țări producătoare sunt (în mii de tone): China (3 000), Mexic (936), Africa de Sud (240), Rusia (210), Spania (146), Mongolia (138), Namibia (132), Maroc (115). În România se produc anual 15 000 de tone. Fluorul gazos se produce industrial prin electroliza unei soluții de acid fluorhidric.

VALOARE ECONOMICĂ: Valoarea globală de piață a produselor fluorochimice este estimată în jur de 16 miliarde de dolari/an. Fluoropolimerii reprezintă circa 0,1 % din producția globală de polimeri, cu o producție anuală de circa 100 000 - 200 000 de tone anual și o valoare între 2,5-3,5 miliarde de dolari. Fluorosurfactanții adaugă o valoare comercială de circa un miliard de dolari anual.

UTILIZĂRI: Fluoritul se utilizează în metalurgie pentru rafinarea oțelurilor sau aluminiului și pentru

producția de ceramică transparentă pentru radiații în infraroșu și dispozitive laser. Fluor gazos se utilizează în procesul de îmbogățire a uraniului. Carbura de fluor are o mare stabilitate termică și se utilizează ca refrigerant (freoni) sau ca izolator pentru vasele de gătit (teflon). Săruri de fluor se utilizează în pasta de dinți ca antibacterian și înălbitor. În industria petrochimică se utilizează drept catalizator. Acidul hexafluorosilicic se utilizează pentru curățarea ruginii (Feruginol). Fluorosilicații se utilizează pentru tratarea suprafețelor de ciment pentru a le crește rezistența în mediu acid. Fluorura de amoniu se utilizează pentru gravarea sticlei și silicaților (dizolvă siliciul), pentru conservarea lemnului, ca antiseptic, în lacuri și vopsele. Fluorosurfactanții se utilizează pentru impermeabilizarea materialelor textile. Fluorura de sulf (SF₆) este un dielectric utilizat în transformatoare de înaltă tensiune. În arheologie fluorul (CaF₂) se utilizează pentru datarea unor resturi fosile de os, dinte sau fildeș.

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Substanțe organofluorurate au fost identificate în unele microorganisme și plante, dar nu și în animalele superioare. De exemplu, în Australia au fost descrise peste 40 de specii de plante cu conținut de fluoracetați, ca mijloc de protecție împotriva erbivorelor. Alte substanțe prezente în plante sunt: acizi grași fluorurați, fluoroacetone, fluorocitrați. Bacteriile din speciile *Streptomyces*, *Nocardia* sau *Actinoplanes* conțin o enzimă denumită fluorinază (adenosyl fluor sintetază) capabilă să fluorineze adenosil metionina spre a forma fluor deoxi adenosină, prima etapă în procesul de sinteză al fluorurilor, solubile în apă și mai ușor de excretat. Fluorurarea face parte din procesul de îmbătrânire a țesuturilor. Frunzele de ceai mature conțin de 20 de ori mai multe fluoruri decât frunzele de ceai tinere. Carbonul fluorurat este un compus extrem de stabil, motiv pentru care este prezent în circa 20 % din produsele farmaceutice (5 fluorouracil, prozac, paxil, ciprofloxacina, mefloquine, fluconazol) și 30-40 % din produsele agrochimice (erbicide, fungicide, insecticide, pesticide).

TOXICITATE: Fluorul gazos produce reacții exoterme cu numeroase elemente chimice metalice sau nemetalice producând incendii sau chiar explozii. Fluorul gazos este extrem de toxic pentru toate organismele vii, primele manifestări fiind prezente la concentrații ce depășesc 50 ppm (0,005 %), prin iritația ochilor și a căilor respiratorii, citoliză hepatică (icter) și tubulopatie renală (poliurie). La concentrații de peste 100 ppm (0,01 %) se produc leziuni grave ale căilor respiratorii, iar la peste 1000 ppm (0,1 %) decesul survine în câteva minute. Fluorul este extrem de coroziv și penetrează prin sticlă. Acidul fluorhidric este un acid slab ca reactivitate, dar mult mai toxic decât acidul azotic sau cel clorhidric, deoarece penetrează prin piele și produce arsuri profunde. Ajuns în țesuturi reacționează cu calciul și magneziul producând aritmii sau tromboze. Leziunile nu se produc imediat ci după 8-24 de ore, în funcție de doză și concentrație. Fluorurile (sărurile) sunt moderat toxice, doza letală fiind în jur de 5-10 g (30-60 mg/kg corp). Fluoroza dentară este prezentă la 30-41 % dintre copii și adolescenți, atunci când apa potabilă provine din fântâni sau puțuri de apă freatică. Acidul fluoroacetic este extrem de toxic, letal la doze mai mari de 10 mg/kg corp.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Produsele fluorurate trebuiesc manevrate doar de către personal specializat și trebuiesc marcate cu etichete de avertizare. Nici un produs nu va fi la îndemâna copiilor. Gazul din containere nu se eliberează niciodată direct în atmosferă. Se manevrează cu echipament de protecție (ochelari, mănuși, salopetă), din spatele unor baricade. Dacă este eliberat accidental, se evită inhalarea, ingestia sau contactul cu pielea. În caz de incendiu se întrerupe sursa de alimentare cu gaz (dacă este posibil). Persoanele contaminate vor fi tratate doar de personal specializat. Pielea contaminată se spală cu multă apă. Containerele nu vor fi expuse la soare sau la surse de căldură.

PROTECȚIA MEDIULUI: Prezența fluorului în mediu se datorează eroziunii rocilor bogate în fluorit, apatită sau hidrosilicați fluorurați (circa 2,2 Mt/an). Dintre sursele antropogene, aplicațiile de îngrășăminte chimice pe bază de fosfați adaugă în sol anual 2,3 Mt de fluor. Concentrații toxice au fost atinse doar prin inundarea accidentală a unor foste mine de fluorit. Alte circa 1,8 Mt de fluor ajung în atmosferă ca urmare a producției de cărămizi din argilă, iar prin arderea cărbunelui se eliberează alte 0,3 Mt de fluor. Nici una dintre sursele industriale nu are impact global, efectele fiind resimțite doar local. În schimb, fluoroza dentară afectează circa

70 milioane de oameni (200 milioane în alte estimări) fiind endemică în 27 de țări. Se consideră că apele sunt contaminate cu fluor atunci când concentrația depășește 1,5 ppm (1,5 mg/litru), concentrația medie în apa potabilă naturală fiind în jur de 0,02 ppm (0,02 mg/litru). Apa potabilă fluorinată conține până la 1mg/litru fluor, pentru a preveni apariția cariei dentare..

ISTORIC: Fluorul era necunoscut în Antichitate, dar în Turcia s-au descoperit două cupe sculptate din cristale de fluorit, datate în jurul anului 100 en. Termenul de fluor (fluores) a fost utilizat pentru prima oară în anul 1520, în lucrarea lui Georgius Agricola (De Re Metallica), ca mineral de flux. Mineralul a mai fost descris și de un călugăr Benedictin, pe nume Basilius Valentinus, de la mănăstirea Sfântul Petru din Erfurt. Acidul fluorhidric a fost produs pentru prima oară de sticlarul german Heinrich Schwanhard, în anul 1670, apoi de chimistul Sigismund Marggraf în anul 1764 (din fluorit și acid sulfuric). Carl Scheele a fost cel care a caracterizat chimic acidul (fluor-spar-acid) în anul 1771. Andre Marie Ampere a semnalat în anul 1810 existența unui nou element, asemănător cu clorul, iar Sir Humphry Davy a propus numele de fluorine (fluor) după ce noul gaz i-a afectat grav vederea. Mai mulți savanți au murit intoxicați cu fluor, sau au fost grav intoxicați, astfel că studiile experimentale au stagnat, sau s-au limitat la studii de electroliză a acidului. Fluorul elemental a fost izolat pentru prima oară în anul 1887, de către chimistul francez Henri Moissan, când au fost descrise și primele sale reacții: explozivă cu hidrogenul, incendiară cu sulful, neutră cu carbonul. Primii compuși organofluorurați s-au produs industrial în deceniul 1930-1940 de către compania americană DuPont de Nemours, apoi primii freoni au fost dezvoltați de compania General Motors. În deceniul următor fluorul a fost utilizat pentru îmbogățirea uraniului (separarea U235 de U238) în cadrul proiectului Manhattan. Teflonul a fost descoperit și a intrat în uz după anul 1950, iar americanul Wilbert Lee Gore a dezvoltat începând cu anul 1957 primul polimer fluorurat (politetrafluoretilen). În anul 1986, la 100 de ani după descoperire, Karl Christe a dezvoltat o metodă chimică de obținere a fluorului gazos din Permanganat de fluor și fluorură de stibiu, în mediu de acid fluorhidric.

DIVERSE: Fluorura de sodiu este un compus comun, solubil în apă, utilizat pentru fluorinarea apei și în pasta de dinți. În medicină, fluorura de sodiu marcată cu F18 se utilizează în scintigrafie, pentru țesuturile osoase. Cristalele de fluorură de magneziu se utilizează pentru lentilele telescoapelor, deoarece este perfect transparent pentru unde cu lungimea de undă între 0,12 micrometri (ultraviolet) și 8 micrometri (în infraroșu). Fluorura de litiu este un ingredient în bateriile cu litiu, iar cristalele mari din fluorură de litiu se utilizează în microscopie, deoarece sunt transparente pentru undele ultraviolete. Fiind extrem de stabilă chimic, fluorura de litiu se utilizează în detectoare de radiații, sau în reactoare nucleare cu fluorură de uraniu (pe post de moderator).

BIBLIOGRAFIE:

- | | |
|----------------------|--|
| H.Hodge et all | Fluorine chemistry |
| J.H. Simons | Fluorine Chemistry |
| Victor Preedy | Fluorine Chemistry, Analysis, Function and Effects |
| R.D. Chambers et all | Fluorine in organic chemistry |
| H. Groult et all | Modern Synthesis Processes and Reactivity of Fluorinated Compounds |
| V. Petrov | Fluorinated Heterocyclic Compounds - Synthesis, Chemistry and Applications |
| T. Nakajima et all | Fluorinated Materials for Energy Conversion |
| Erik Kissa | Fluorinated Surfactants and Repellents |
| Iwao Ojima | Fluorine in Medicinal Chemistry and Chemical Biology |
| G. Haufe et all | Fluorine in Life Sciences: Pharmaceuticals, Diagnostics, Agrochemicals |
| V. Gouverneur et all | Fluorine in Pharmaceutical and Medicinal Chemistry |
| A. Tressaud et all | Photonic and Electronic Properties of Fluoride Materials |
| Alain Tressaud | Fluorine - A Paradoxical Element |
| B. Ameduri et all | Fluorinated Polymers - Synthesis, Properties, Processing and Simulation |
| William Dolbier | Guide to Fluorine NMR for Organic Chemists |

Kaj Roholm et all	Fluorine intoxication
J. Kyzer et all	Metabolism and Toxicity of Fluorine Compounds
R. Fuge et all	Fluorine in the environment
W. Schlesinger et all	Global Biogeochemical Cycle of Fluorine
Jianlin Han et all	Chemical Aspects of Human and Environmental Overload with Fluorine
airgas.com	Safety Data Sheet - Fluorine

10. Neon

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 10, simbol chimic Ne, grupa 18 (VIIIA), perioada 2, bloc (orbital) p, număr CAS (atomic) 7440-01-9, număr EINECS 231-110-9, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, are 2, 8 electroni pe stratul de valență

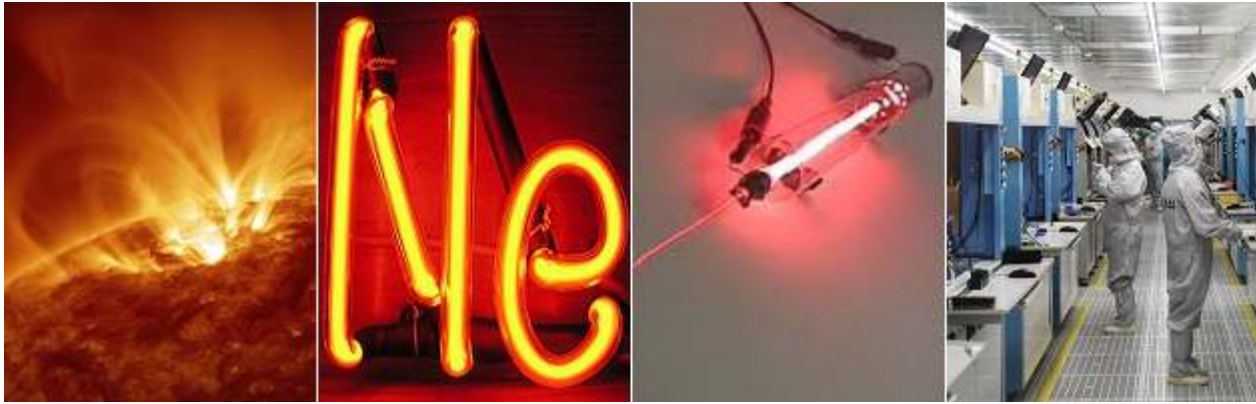
ATOMUL: masă atomică 20,180 u, rază atomică 38 picometri, rază de covalență 69 pm, rază van der Waals 154 pm, număr de oxidare 0, nu are oxizi, prima energie de ionizare 2080,7 kJ/mol, a doua energie de ionizare 3952,3 kJ/mol, a treia energie de ionizare 6122 kJ/mol, a patra energie de ionizare 9371 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 12177 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 15238 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 19999 kJ/mol, a opta energie de ionizare 23069 kJ/mol, a noua energie de ionizare 115379,5 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 131432 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: Cele mai puternice linii din spectrul vizibil al neonului sunt la 585 nm și 640 nm. Numeroase alte linii mai mici (în spectrul vizibil) între 590 și 750 nm: 594,4 nm, 609,6 nm, 614,3 nm, 638,2 nm, 659,8 nm, 667,8 nm. Întregul spectru observat se întinde de la 200,19 nm la 798,59 nm (NIST), respectiv de la 175,12 nm la 999,83 nm (Kurukz). Culoarea medie pentru ochiul uman este roșu-oranj.

PROPRIETĂȚI FIZICE: gaz, incolor, inodor, insipid, punct de topire -248,67 grade Celsius (24,48 K), punct de fierbere -246,05 grade Celsius (27,1 K), punct triplu la -248,55 grade Celsius (24,55 K) și 43,37 kPa, punct critic la - 229,49 grade Celsius (44,49 K) și 2,76 MPa, densitate 0,9002 g/litru (lichid 1,207 g/cm³), energia de fuziune 0,3317 kJ/mol, energia de evaporare 1,7326 kJ/mol, capacitatea termică molară 20,79 J/molK, volum molar 13,23 E-3 m³/kmol, viteza sunetului 435 m/s (la 20 grade Celsius)

STRUCTURĂ: cubică cu fețe centrate. Clathratul (hidratul de neon) poate fi captat în gheață la temperaturi cuprinse între -200 și -13 grade Celsius (70-260 K) și presiuni de circa 480 MPa, pentru a forma structuri stabile de tip gheață-clathrat, în care atomii de neon vibrează într-un plan paralel pe canalele D₂O din gheață.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Este un gaz nobil, deci este inert față de celelalte elemente chimice. Nu formează compuși spontani. Solubilitatea în apă este foarte mică.



ALTE PROPRIETĂȚI: electronegativitate zero, căldură specifică 1028 J/(kgK), conductivitate termică 0,0493 W/(mK), diamagnetic, susceptibilitate magnetică molară $-7,74 \text{ E-6 cm}^3/\text{mol}$ (la 25 grade Celsius), rezistență la compresiune (în faza solidă) 654 GPa. Are de 40 de ori capacitatea refrigerentă a heliului lichid și de 3 ori cea a hidrogenului lichid. Plasma de neon are cea mai intensă descărcare luminoasă la tensiuni electrice normale, dintre toate gazele nobile.

IZOTOPI: Dintre cei 20 de izotopi ai neonului, trei sunt stabili: Ne20 (90,5 %), Ne22 (9,25 %) și Ne 21 (0,25 %). Toți radioizotopii au timp de înjumătățire foarte scurt, cel mai longeviv fiind N24 cu înjumătățire la 3,4 minute. Toții izotopii au 10 protoni și 5-24 de neutroni, după cum urmează: Ne15 (5, 770 ys), Ne16 (6, 8 zs), Ne17 (7, 109 ms), Ne18 (8, 1664 ms), Ne19 (9, 17 ms), Ne20 (10, stabil), Ne21 (11, stabil), Ne22 (12, stabil), Ne23 (13, 37 s), Ne24 (14, 3,38 min), Ne25(15, 602 ms), Ne26 (16, 197 ms), Ne27 (17, 30 ms), Ne28 (18, 19 ms), Ne29 (19, 15 ms), Ne30 (20, 7 ms), Ne31 (21, 3 ms), Ne32 (22, 3,5 ms), Ne33 (23, 260 ns), Ne34 (24, 2 ms). Dezintegrarea este de tip beta. Izotopi înrudiți sunt cei ai oxigenului (O13-O16), fluorului (F17-F19) și sodiului (Na23-Na34). Izotopii neonului se produc prin dezintegrarea izotopilor de magneziu (Mg24 și Mg25) cu emisia unei radiații alfa (2 protoni) și captarea de neutroni.

COMPUȘI ANORGANICI: Legăturile cu alte elemente chimice sunt foarte slabe (Van der Waals): LiNe, TiNe, ZnNe, NbNe, MoNe, CuNe, CF4Ne, CCl4Ne, Ne2Cl2, Ne3Cl2, I2Ne, I2Ne3, I2Ne4. Neonul poate fi prins în interiorul rețelilor cristaline ale unor solide (clathrați): hidrogen solid, heliu solid, gheață

COMPUȘI ORGANICI: nu se cunosc

ABUNDENȚĂ: Ca masă este al 5-lea element ca abundență în Univers (după H, He, O și C) cu o concentrație medie de 1340 ppm (1,3 g/litru). În Sistemul Solar este al 10-lea element ca abundență (după masă) cu o concentrație medie de 1548 ppm (1,5 g/litru), respectiv 100 ppm (100 mg/litru) ca fracție din totalul elementelor. În scoarța terestră este al 71-lea element ca abundență, cu o concentrație medie de 0,0051 ppm (5,1 E-7 %), adică la fel de rar ca aurul și platina. În apa mărilor și oceanelor se găsește în concentrație infimă, adică 1,2 E-10 kg/litru. În atmosferă însă este al 5-lea gaz ca abundență, după N2, O2, Ar, și CO2 cu o concentrație medie de 11,18 ppm (18,18 mg/litru).

RESURSE MINERALE: nu sunt

EXTRACȚIE: Se produce din aer lichid prin distilare fracționată. Un litru de neon se poate extrage procesând circa 88 000 litri de aer.

PRODUCȚIE ANUALĂ: În anul 2022 a fost estimată la circa 700 000 metri cubi. Principalele țări producătoare sunt Ucraina și Rusia (peste 55 % din producția globală).

VALOARE ECONOMICĂ: Prețul unui metru cub de neon a crescut de la 275 dolari în anul 2021 la 2500

dolari în anul 2023. Principalul importator este SUA (90 % din importuri).

UTILIZĂRI: Lămpi și tuburi luminoase cu neon pentru tensiuni între 100 și 250 de volți, tuburi fluorescente pentru tensiuni de 2-15 kilovolți. Producția de microchip-uri are loc în atmosferă de neon, pentru eliminarea totală a impurităților. Se mai utilizează: în fotolitografia de mare rezoluție cu laseri, în senzori și aparate de măsură (pentru lungimea de undă), în tuburi catodice, ca refrigerant.

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu există interacțiuni între neonul ca element chimic și organismele biologice. Atmosfera pură de neon este asfixiantă, iar tuburile cu neon conțin alte substanțe potențial toxice. Neonul este o componentă esențială în diferite instalații de tip laser, cu diverse aplicații (fotocoagulare, polimerizarea cimentului dentar, terapie tumorală). Radioterapia cu ioni de neon prezintă avantaje față de terapia cu raze X în tratamentul tumorilor maligne.

TOXICITATE: Inhalat în concentrații mari este asfixiant, la contactul cu pielea neonul lichid produce arsuri severe. Tuburile de neon se sparg foarte ușor și pot produce leziuni prin cioburi de sticlă sau intoxicații cu vapori de mercur. Foarte rar, tuburile de neon pot exploda (dacă sunt contaminate cu aer). Tuburile cu neon se pot și autoaprinde, cauzând incendii. Dacă sunt atinse în timpul funcționării pot produce șocuri electrice.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Tuburile de neon trebuie manevrate cu maximum de atenție, de către personal specializat. În timpul utilizării, tuburile cu neon trebuie să fie inspectate periodic și verificate tehnic. Este bine ca sursa de curent să fie stabilizată (fără oscilații de tensiune sau intensitate). În caz de incendiu, prima măsură constă din întreruperea curentului electric.

PROTECȚIA MEDIULUI: În aerul atmosferic este în concentrație de 0,0018 %, fără nici un impact observabil asupra mediului. Tuburile de neon se reciclează, pentru a evita contaminarea mediului cu vapori de mercur. Prezența neonului captiv în roci bazaltice de pe fundul oceanelor atestă concentrația sa mult mai mare în atmosfera terestră primitivă.

ISTORIC: Neonul a fost descoperit în anul 1898, de o echipă condusă de chimistul scoțian William Ramsey, în cadrul unui experiment de separare a gazelor din aerul lichid. Primul gaz izolat a fost kriptonul, urmat de neon și xenon. Producția industrială a început în anul 1902, prin compania Air Liquide condusă de inginerul francez Georges Claude. Tot el, a produs în anul 1910 primele tuburi cu neon pentru iluminarea încăperilor și reclame luminoase. Primii izotopi ai neonului au fost identificați în anul 1913, de fizicianul Joseph Thompson, după ce expus neonul gazos la un câmp electromagnetic intens. Acest experiment a stat la baza viitoarelor spectrometre de masă atomică. Prima reclamă cu tuburi de neon a apărut la Paris, în anul 1912, pentru "PALAIS COIFFEUR", urmată apoi la Vienna de "FAHRSCHULE VIENNA" și "STAR NOODLE FRIED SHRIMP" în Ogden (Utah). După anul 1930, tuburile cu neon s-au răspândit în lumea întreagă, au atins apogeul în anii 1950-80, după care a urmat declinul lor în fața lămpilor și ecranelor cu LED-uri.

DIVERSE: O prezență discretă pe Terra, neonul joacă un rol semnificativ în viața stelelor. Prin fuziune, la temperaturi extrem de înalte, din Neon²⁰ și He⁴ se formează Mg²⁴, iar prin fisiune, din Ne²⁰ se formează O¹⁶ și He⁴ cu degajare de energie. Probabil că ambele reacții sunt reversibile, ciclice, dar echilibrul poate fi deplasat fie spre fuziune, fie spre fisiune nucleară, în funcție de restul ciclurilor termonucleare. Prin captarea de neutroni, izotopul stabil Ne²² se pare că joacă un rol important în fenomenul de răcire a stelelor pitice albe. Însă, în laboratorul termonuclear din stele, plasma rezultată conține numeroase cicluri de fuziune (endoterme) - fisiune (exoterme), cu neutroni și electroni liberi ce determină formarea și respectiv dezintegrarea de izotopi radioactivi în fracțiuni de secundă. Toți izotopii radioactivi ai elementelor chimice ușoare au fost identificați și în stele. Pentru unele dintre ciclurile fuziune-fisiune s-au făcut numeroase calcule și speculații matematice. Printre acestea ciclurile: Ne²⁰-Na²¹, Ne²¹-Na²², Ne²³-Na²³, Ne²¹-Mg²⁴. Pe Terra, prezența atomilor de neon a fost identificată doar în urma reacțiilor de fuziune naturală a unor elemente

grele, precum uraniul sau thoriul. Dacă inițial atmosfera terestră a mult mai bogată în gaze nobile (asemănător cu cea solară), în timp concentrația lor a scăzut exponențial prin producția masivă de oxigen, azot și dioxid de carbon.

BIBLIOGRAFIE:

- Felice Grandinetti Neon behind the signs
 H. Gove et all Production of Neon in Stars
 I. Yatsевич et all Production of nucleogenic neon in the Earth from natural radioactive decay
 S.E. Cox et all Direct measurement of neon production rates by (alpha, n) reactions in minerals
 I. Tolstikhin et all The evolution of terrestrial volatiles: helium, neon, argon and nitrogen
 J. Marion et all Nuclear Reactions With the Neon Isotopes in Stars
 J. Hughto et all Diffusion of neon in white dwarf stars
 G. Frenking et all Light Noble Gas Chemistry: Structures, Stabilities and Bonding of Compounds
 R. Thomas et all Monte Carlo simulation of electrical discharges in gases
 John Waymouth Collision Phenomena in Electrical Discharge Lamps
 Christoph Ribbat Flickering Light - A History of Neon
 V. Rabinovich et all Thermophysical Properties of Neon, Argon, Krypton and Xenon
 Lawrence Clever Helium and Neon - Gas Solubilities
 D. Tharr Hazards Associated with the Manufacture and Repair of Neon Lights
 K. Espinoza et all Helium Neon Lasers
 D. Hawkins et all Biological Effects of Helium-Neon Laser Irradiation on Skin Fibroblasts
 H. Roberta Claire Applications of neon to physical, chemical and biological cycles in the ocean
 D. Linstad et all Neon ion radiotherapy
 M. Isupov et all Experimental Investigation on Inductively Coupled Discharge in Neon
 Masahiko Honda Primordial helium and neon in the Earth
 Xiaohui Yu et all Crystal structure and encapsulation dynamics of iceII-structured neon hydrate

14. Siliciu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 14, simbol chimic Si, grupa 14 (IVA), perioada 3, bloc (orbital) p, număr CAS 7440-21-3, număr EINECS 231-130-8, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p², are 2, 8, 4 electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 28,0855 u (+/- 0,001), rază atomică 111 (110) picometri, rază de covalență 111 pm, rază van der Waals 210 pm, număr de oxidare -4, -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, amfoteric, prima energie de ionizare 786,5 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1577,1 kJ/mol, a treia energie de ionizare 3231,6 kJ/mol, a patra energie de ionizare 4355,5 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 16091 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 19805 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 23780 kJ/mol, a opta energie de ionizare 29287 kJ/mol, a noua energie de ionizare 33878 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 38726 kJ/mol

SPECTRUL ATOMIC: spectrul atomului de siliciu este complex, câteva linii caracteristice fiind la: 243,51 nm, 251,61 nm, 288,17 nm, 390,55 nm, 386,26 nm (violet), 410,29 nm, 479,22 nm (albastru), 562,22 nm, 579,79 nm, 594,85 nm, (verde), 672,19 nm (roșu). Cele mai clare linii sunt de culoare verde.

PROPRIETĂȚI FIZICE: solid, culoare gri, punct de topire 1414 grade Celsius (1687 K), punct de fierbere 3265 grade Celsius (3538 K), densitate 2,33 g/cm³ (lichid 2,57 g/cm³), energia de fuziune 50,21 kJ/mol, energia de vaporizare 383 kJ/mol, capacitatea termică molară 19,789 J/molK, volum molar 12,06 10 E-6

m³/kmol, viteza sunetului 8433 m/s (la 20 grade Celsius)

PROPRIETĂȚI METALICE: electronegativitate 1,90 (Pauling), căldură specifică 700 J/KgK, conductivitatea electrică $2,52 \cdot 10^{-4}$ S/M, rezistivitatea electrică 2300 microOhmimetru, conductivitatea termică 148 W/mK, expansiune termică 2,6 microni/mk la 25 grade Celsius, susceptibilitate magnetică molară $-3,9 \cdot 10^{-6}$ cm³/mol, cădere în bandă (banda interzisă) 1,12 eV la 27 grade Celsius (300 K)

ALIAJE: cu aluminiu și cupru sau magneziu (dur aluminiu 3-25 % Si), silicon dopat cu B, P, Al, Ga, In, As, Sb, Bi, Li, Ge, Sn (semiconductori), cu Fe (ferrosilicon, 15-90 % Si), cu fier și carbon (oțeluri speciale), cu nichel (nicrosil, 1,4 % Si), cu cupru și zinc (tombac 80 % Cu, 16 % Zn, 4 % Si),

STRUCTURĂ: cristal cubic cu fețe centrate (de tipul diamantului), poate forma structuri covalente gigantice, cu un parametru al rețelei de 0,543 nanometri și distanța minimă dintre atomi de 0,235 nanometri. La presiuni foarte ridicate (40 GPa) se pot forma alotopi cu rețea cristalină hexagonală (silicene), sau cubică central centrată (BC8).

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Agent reducător, are afinitate foarte mare față de oxigen pentru a forma o familie de oxizi, denumiți silicați. Energia de ionizare fiind mai mică decât la carbon, reactivitatea chimică este mai mare, dar numărul de compuși chimici este mult mai redus deoarece oxigenul ocupă imediat toate valențele libere. Chiar dacă este oxidat, este atacat de fluor la temperatura camerei și de clor la peste 300 C, iar la temperaturi înalte reacționează cu aerul (peste 900 C), sulfură (peste 600 C), fosforul (peste 1000 C), azotul (peste 1400 C). Nu reacționează cu majoritatea acizilor, dar se dizolvă în acid hidroflic. În soluții alcaline încălzite se dizolvă pentru a forma silicați. La temperaturi înalte reacționează și cu alcani halogenați, pentru a forma organosiliciu, respectiv silicon polimerizat. Topit este extrem de reactiv și poate forma aliaje cu majoritatea metalelor (silicide cu Cr, Mn, Fe, Co, Cu, V, Mg, Sn, Pb, U) dar și cu orice alt material din creuzet (mai puțin cu ZrO₂). Poate forma compuși cu oricare dintre cele 96 de elemente stabile.



ALTE PROPRIETĂȚI: modul Young 130-188 GPa, rezistență la tracțiune 51-80 GPa, rezistență la compresiune 98 GPa, duritate Moh 6,5 (feldspar, cuarț, porțelan). Este tare, sfărâmicos, cu lustru metalic, semiconductor (rezistivitatea scade invers proporțional cu temperatura). Siliciul pur este izolator la temperatura camerei, dar semiconductor prin încălzire, iar oxidul de siliciu (SiO₂) este un bun izolator electric, fapt ce facilitează producția de circuite integrate (pelicula de siliciu se izolează singură). Prin dopare cu metale, siliciul poate fi atât semiconductor de tip n (negativ) cât și semiconductor de tip p (pozitiv), iar alipind cele două tipuri de semiconductor se obține o joncțiune de tip p-n (o diodă) în care electronii trec de la n spre p iar golurile de la p spre n realizând astfel căderea de potențial.

IZOTOPI: Se cunosc 23 de izotopi ai siliciului, cu masa între 22 și 44 u, dintre care se regăsesc în natură: Si²⁸ (92,2 %), Si²⁹ (4,7 %) și Si³⁰ (3,1 %) iar Si³¹ și Si³² sunt în urme detectabile. Si³², format din argon sub acțiunea radiațiilor cosmice are timpul de înjumătățire de 153 ani și poate fi utilizat pentru studii asupra

ionosferei. În funcție de numărul de neutroni, izotopii siliciului sunt: Si22 (8, 29 ms), Si23 (9, 42 ms), Si24 (10, 140 ms), Si25 (11, 220 ms), Si26 (12, 2 s), Si27 (13, 4 s), Si28 (14, stabil), Si29 (15, stabil), Si30 (16, stabil), Si31 (17, 157 min), Si 32 (18, 153 ani), Si33 (19, 6 s), Si34 (20, 3 s), Si35 (21, 780 ms), Si36 (22, 450 ms), Si37 (23, 90 ms), Si38 (24, 63 ms), Si39 (25, 47 ms), Si40 (26, 33 ms), Si41 (27, 20 ms), Si42 (28, 12 ms), Si43 (29, 13 ms), Si44 (30, 400 ns). Toți izotopii se dezintegrează emițând radiații beta. Izotopi înrudiți sunt cei de magneziu (Mg21-Mg24) și aluminiu (Al22-Al27).

COMPUȘI ANORGANICI: Dioxidul de siliciu (cuarțul), cu densitatea 2,64 g/cm³, punct de topire la 1713 grade Celsius și punct de fierbere la 2800 grade Celsius, este cel mai comun compus (10 % din scoarța terestră). Cuarțul poate fi dizolvat în apă, dar numai la temperaturi de peste 340 grade Celsius și presiuni ridicate (22 MPa) pentru a forma cristale de cuarț pur cu dimensiuni de 500-1000 grame. Silicații de sodiu (Na₂SiO₃, Na₄SiO₄, Na₆Si₂O₇) au multiple aplicații industriale (detergenți, hârtie, adezivi, extinctoare). Silicații formează 95 % din scoarța terestră. După gruparea anionică se clasifică în: neosilicați (SiO₄), Sorosilicați (Si₂O₇), Ciclosilicați (Si_nO_{3n}), inosilicați (Si₄O₁₁), filosilicați (Si_{2n}O_{5n}), tectosilicați (AlSiO). Grupul cel mai mare îl formează tectosilicații (cuarț, feldspar, zeoliți) utilizați mai ales în materiale de construcții. Ferrosiliconul se utilizează în producția de siliciu pur. Alți compuși: disulfide (SiS₂), nitriți (Si₃N₄), carburi (SiC), tetracloruri (SiCl₄). Silanii (trietilsilan, trimetilsilan) se utilizează pentru reducerea sărurilor metalice. Gelul de siliciu polimerizat (silicon) are numeroase aplicații ca: adeziv, izolant, antimicrobian, filtru de gaze, strat protector pentru tigăi și tăvi pentru cuptor.

COMPUȘI ORGANICI: Compuși ai siliciului (hidrosilane) se utilizează pentru reducerea aldehidelor, cetonelor, esterilor, lactonelor, tioesterilor, enaminelor, iminelor, amidelor, halidelor, olefinelor. Compușii organici ai siliciului sunt întotdeauna în combinație cu compuși ai carbonului, utilizați mai ales în produse cosmetice. Primul compus organic, tetraetilsilan a fost preparat de Charles Friedel în anul 1863. Anual se produc peste un milion de tone de astfel de compuși (silan, hidrosilan, silanol, siloxid, siloxan, silil ester, silil cloruri, silil hidruri, silene, silole. Compușii polimerici de siloxan (silicone oil) se utilizează ca lubrifianți sau lichid hidraulic.

ABUNDENȚĂ: Este al 8-lea cel mai abundent element din Univers (650 ppm) și al doilea cel mai abundent element (după oxigen) din scoarța terestră (270 000 ppm) sub formă de silicați (27 % ca masă siliciu pur). Nisipul și cristalele de cuarț reprezintă principala sursă de siliciu. Resursele sunt practic nepuizabile (pentru tehnologia actuală).

RESURSE MINERALE: Ca dioxid de siliciu (SiO₂) este prezent în aproape toate mineralele comune (1437 din circa 5000 cunoscute). Exemple: cuarț (100 %), calcedonie (100 %), opal (69 %), pirofilit (66 %), microclin (65 %), ortoclaz (64-66 %), spodumen (64 %), albit (63-69 %), beryl (63-67 %), jadeit (59-61 %), tremolit (56-60 %), epistilbit (58 %), glaucofan (56-58 %), labradorit (56 %), cummingtonit (54 %), sepiolit (52-56 %), apofilit (52-53 %), augit (52 %), cordierit (50 %), enstenit (50-58 %), laumontit (50-58 %), lepidolit (48-50 %), muscovit (45-46 %), caolinit (40 %). În magma vulcanică, în ordinea răcirii, se formează: olivină, piroxeni, amfiboli, biotit, mică, feldspat ortoclaz, muscovit, cuarț, zeoliți. Nisipurile sunt combinații ale acestor minerale, cu compoziție chimică apropiată între ele, dar totuși extrem de variabilă, în funcție de rocile parentale.

EXTRACȚIE: Siliciu de înaltă puritate se extrage din tetraclorura de siliciu (un gaz, incolor, volatil). Siliciu de puritate diferită se obține industrial în metalurgie, din ferrosilicon sau în cuptoare electrice alimentate de panouri fotovoltaice. Un procedeu tradițional (Siemens) tratează inițial nisipul cu acid clorhidric la temperaturi între 300 și 350 grade Celsius (predigestie) pentru a forma trichlorosilan, redus apoi cu zinc metalic la temperaturi de 950 grade Celsius. Un alt procedeu reduce oxigenul cu carbon, la temperaturi de 2000 grade Celsius. Pentru microelectronică, puritatea siliciului trebuie să atingă 99,99 % (înainte de a fi dopat, pentru a controla tipul de impurități).

PRODUCȚIE ANUALĂ: Pentru cele circa 8,5 milioane de tone produse anual, principalele țări producătoare sunt (în mii de tone): China (6000), Rusia (580), Brazilia (390), SUA (310), Franța (120), Islanda (110). Siliciul 96-99 % pur se produce din nisip, în cuptoare cu arc electric, utilizând cocs purificat pentru a reduce oxigenul ($\text{SiO}_2 + 2 \text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$)

VALOARE ECONOMICĂ: Pentru siliciul metalic prețul comercial oscilează între 3000 și 8000 dolari tona metrică. Pentru ferrosilicon 50 % prețurile oscilează în jur de 2000 dolari tona metrică iar pentru ferrosilicon 75 % oscilează între 2000 și 7000 dolari tona metrică. Valoarea globală de piață a semiconductorilor pe bază de siliciu se cifrează între 500 și 700 miliarde de dolari anual.

UTILIZĂRI: Ca material de construcție (roci, argile, nisip), în producția de sticlă, porțelan, produse ceramice, ca abraziv (gresie, carbură de siliciu), pentru stingerea incendiilor (nisip sau spumă de silicon), în producția de polimeri (silicon), mase plastice și materiale compozite, în aliaje cu aluminiu și alte metale, ca semiconductor în electronică și panouri solare, în producția de fibre optice, pentru producția de celule fotovoltaice, ca anod pentru baterii (nano tuburi din silicon).

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: SiO_2 (E551) este un excipient prezent în multe produse alimentare ca emulgator și gelifiant. Doza maximă ingerată nu trebuie însă să depășească 30 mg/zi. Dintre plante, paiul și hoaspele bobului de orez au un conținut crescut în siliciu, probabil o adaptare la mediu pentru a scădea palatabilitatea ierbivorelor. O serie de scoici, diatomite, protozoare, amoebe, alge, spongieri și alte organisme sau plante marine utilizează siliciul în locul calciului pentru structuri scheletale sau de tip carapace. Silicații de sodiu sunt prezenți în produse cosmetice, sau în instalații de purificare a apei. Siliciu organic nu se formează în natură, deoarece legăturile carbon-siliciu sunt mai slabe decât legăturile carbon-carbon (314 kJ/mol față de 334 kJ/mol).

TOXICITATE: Dioxidul de siliciu (și nisipul comun) este practic netoxic prin ingestie, până la concentrații de 5 g/kg corp. Prin inhalare cronică produce însă fibroză pulmonară și silicoză, iar particulele foarte fine pot produce reacții autoimune (lupus, artrită reumatoidă). Expunerea cronică crește incidența cancerului pulmonar. Limita maximă admisă în mediul profesional nu trebuie să depășească 50 micrograme/m³ (față de 250 micrograme/m³ cât era în reglementări mai vechi). Sub formă de pudră fină este iritant și combustibil, iar dacă este hidrogenat la suprafață poate fi chiar explozibil (cu energie mai mare decât dinamita).

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Ochelari și mască respiratorie în medii cu praf. Șorț, mănuși și salopetă în instalații de sand-blasting. Pudra de siliciu în contact cu halogeni sau agenți oxidanți este puternic inflamabilă și trebuie ferită de orice flacără sau scânteie electrică, iar dacă se aprinde trebuie stinsă doar cu spumă sau nisip (apa augmentează incendiul). Subprodușii procesului de purificare a siliconului (ferrosiliconul) sunt extrem de inflamabili în contact cu apa (eliberează hidrogen), se utilizează doar în condiții standardizate (au existat explozii și la instalațiile industriale).

PROTECȚIA MEDIULUI: Compușii organici ai siliciului sunt frecvent incluși în preparate herbicide și fungicide acționând asupra insectelor ca un insecticid pieretroid, cu efect dramatic asupra populațiilor se albine (și numeroase alte insecte). Impactul global asupra mediului este imposibil de evaluat, dat fiind că siliciul este practic ubiquitar în mediul natural. Majoritatea compușilor pe bază de siliciu sunt inofensivi față de mediu, dar există o mare variabilitate în funcție de radicalii activi ai fiecărui compus sau polimer.

ISTORIC: Sub formă de roci, nisip, argile și minerale a fost cunoscut și utilizat din cele mai vechi timpuri, începând cu Paleoliticul Inferior (3,3 milioane de ani îen). Sticla naturală a fost descoperită accidental, cele mai vechi obiecte din sticlă șlefuită fiind datate pentru anul 1500 îen. Primele obiecte din sticlă turnată au fost produse în Antichitate. Ca element chimic a fost însă descris doar în anul 1787, prin chimistul Antoine de

Lavoisier. Numele a fost propus în anul 1808 de către Sir Humphry Davy, de la cuvântul silex din limba Latină utilizat pentru cremene, transformat apoi de Thomas Thomson în silicon. Jacob Berzelius a preparat siliciu amorf în anul 1824 împreună cu primii compuși halogenați (tetraclorura și tetrafluorură de siliciu) dizolvând siliciul în acid hidrofluoric. Cristale artificiale de siliciu au fost produse pentru prima oară în anul 1853, de către chimistul Henri Etienne Deville. Friedrich Wohler a sintetizat hidrura de siliciu (silane) în anul 1857, iar Charles Friedel a sintetizat prima moleculă organică de siliciu, tetraetilsilane, în anul 1863. Frederic Kipping a caracterizat siliciul organic și a dezvoltat primele rețete pentru cauciuc sintetic în anul 1894. După anul 1920, Linus Pauling a condus studiile de cristalografie cu raze X pentru ca la jumătatea secolului să se dezvolte tehnologiile industriale pentru polimeri, elastomeri și resine. Cristalul de siliciu a fost utilizat ca semiconductor începând cu anul 1901, iar primele tranzistoare au fost produse în anul 1956 de către William Shockley și Walter Brattain. Circuitele integrate și apoi micro procesoarele au revoluționat electronica digitală, un important centru de cercetare fiind la Santa Clara Valley în California (Silicon Valley). După anul 2000 au apărut și primele nano tuburi din siliciu utilizate ca sursă de electroni pentru anodul bateriilor cu litiu.

DIVERSE: O celulă fotovoltaică este un circuit electronic în care energia luminoasă este convertită direct în energie electrică, utilizând un fenomen fizic sau chimic. O celulă fotovoltaică tipică compusă din cristale de siliciu convertește până la 25-33 % din energia solară pentru a produce într-un circuit deschis un curent de 0,5-0,6 volți. Tehnologia s-a perfecționat continuu, astfel că prețul unui watt produs de panourile solare a scăzut de la 96 dolari în anul 1977 la mai puțin de 0,3 dolari în anul 2015. O celulă voltaică se compune din semiconductori, respectiv numeroase joncțiuni de tip p-n realizate din siliciu pur dopat cu fosfor. Sub acțiunea razelor solare, fotonii sunt adsorbiți și cresc energia electronilor din stratul de valență, pentru a produce un câmp electrostatic, iar după depășirea valorii de prag un curent electric. Eficiența maximă este în jurul valorii de 1,5 volți, echivalentă cu banda de cădere de potențial a semiconductorului. Prin utilizarea unor straturi suprapuse de semiconductor (asemănător cu celulele cu conuri din retină) se preconizează creșterea eficienței până la 86 %. Cîrcva 60 % din panourile solare existente sunt produse în China. Spuma de silicon este de 50 de ori mai eficientă decât apa pentru stingerea incendiilor.

BIBLIOGRAFIE:

P. Jutzi et all	Silicon Chemistry
Alain Diebold	Handbook of Silicon Semiconductor Metrology
institut-seltene-erden.de	Silicon
Robert Hull	Properties of Crystalline Silicon
Fumio Shimura	Semiconductor Silicon Crystal Technology
Sukumar Basu	Crystalline Silicon Properties and Uses
G.T. Reed et all	Silicon Photonics: an introduction
L.E. Datnoff et all	Silicon in Agriculture
A. Vinogradov et all	Silica Foams for Fire Prevention and Firefighting
Gary Harris	Properties of Silicon Carbide
Zhw Chuan, R. Tsu	Porous Silicon
D. Perepichka	Silicon Nanotubes
J. Chelikowsky et all	Electronic structure of silicon
A. Taylor, D. Laidler	The Formation and Crystal Structure of Silicon Carbide
Sheng-Cheng Chiu et all	High Electromagnetic Wave Absorption of Silicon Carbide Nanowires
Ruizhen Yang et all	Silicon Photovoltaic Cell Electrothermography and Electroluminiscence
K. Petersen et all	Micromechanical Membrane Switches on Silicon
Robert Castellano	Solar Panel Processing
S. Ranjan	Silicon solar cell production
S. Pingel et all	Initial Degradation of Industrial Silicon Solar Cells in Solar Panels
D. Bossert et all	A hydrofluoric method to dissolve silica nanoparticles in aqueous and solid matrices

G. Chandra et all	The silicone industry and its enviromental impact
B. Laubie et all	Silicone Biodegradation and its Effects on Microbial Diversity
D. Graiver et all	A Review of the Fate and Effects of Silicones in the Environment

15. Fosofor

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 15, simbol chimic P, grupa 15 (VA), perioada 3, bloc (orbital) p, număr CAS 7723-14-0, număr EINECS 231-768-7, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p³, are 2, 8, 5 electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 30,9737619 u, rază atomică 100 (98) picometri, rază de covalență 107 (+/- 3) pm, rază van der Waals 180 pm, număr de oxidare -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5 amfoteric, acid slab, prima energie de ionizare 1011,8 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1907 kJ/mol, a treia energie de ionizare 2914,1 kJ/mol, a patra energie de ionizare 4963,6 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 6273,9 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 21267 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 25431 kJ/mol, a opta energie de ionizare 29827 kJ/mol, a noua energie de ionizare 35905 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 40950 kJ/mol

SPECTRUL ATOMIC: linii caracteristice atomului de fosfor sunt la 213,62 nm, 214,91 nm, 253,57 nm, 255,33 nm și 255,49 nm. Spectrul integral se întinde de la 202,35 nm la 784,56 nm (NIST), respectiv de la 175,18 nm la 999,63 nm. Pentru compușii fosforului (fosfați) spectrul optic este în domeniul ultraviolet (< 300 nm).

PROPRIETĂȚI FIZICE: solid, poate fi alb, roșu, violet sau negru, punct de topire alb 44,15 grade Celsius (317,3 K), punct de topire roșu 590 grade Celsius (860 K), punct de fierbere alb 280,5 grade Celsius (553,65 K), sublimare roșu 590 grade Celsius (864 K), sublimare violet 620 grade Celsius (893 K), densitate alb 1,82 g/cm³, densitate roșu 2,2-2,3 g/cm³, densitate violet 2,36 g/cm³, densitate negru 2,69 g/cm³, energia de fuziune 0,657 kJ/mol, energia de vaporizare alb 51,9 kJ/mol, capacitatea termică molară alb 23,824 J/molK, volum molar 17,02 10 E-6 m³/kmol, presiunea vaporilor alb: 1 Pa (la 6 Grade Celsius, 279 K), 10 Pa (la 34 grade Celsius, 307 K), 100 Pa (la 69 grade Celsius, 342 K), 1 KPa (la 115 grade Celsius, 388 K), 10 KPa (la 180 grade Celsius, 453 K), 100 KPa (la 276 grade Celsius, 549 K), presiunea vaporilor roșu: 1 Pa (la 182 grade Celsius, 455 K), 10 Pa (la 216 grade Celsius, 489 K), 100 Pa (la 256 grade Celsius, 529 K), 1 KPa (la 303 grade Celsius, 576 K), 10 KPa (la 362 grade Celsius, 635 K), 100 KPa (la 431 grade Celsius, 704 K)

STRUCTURĂ: cubică centrată central. Fosforul alb prezintă două forme cristaline: alfa cubică (la temperatura camerei), și beta hexagonală triclinică (la -78 grade Celsius). Moleculele sunt tetrahedrale, compuse din câte 4 atomi. Fosforul roșu este amorf, fosforul violet este monoclinic iar fosforul negru este orthorombic.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Fosforul alb expus la soare sau încălzit la 250 grade Celsius se transformă în fosfor roșu. Încălzit în continuare se cristalizează și devine violet. Este foarte reactiv, nu se întâlnește în natură în formă elementală. Nici sub formă de compuși nu are o durată de viață prea lungă (maxim 20 000 ani), prin comparație cu vecinul său, siliciul. Principalii săi compuși organici sau anorganici sunt cu alte nemetale, în special cu oxigenul, hidrogenul și halogenii. Prezintă mai multe stări de oxidare, cele mai extensive fiind +3 și +5.



ALTE PROPRIETĂȚI: rezistență la compresiune alb 5 GPa, rezistență la compresiune roșu 11 GPa, conductivitate termică alb 0,236 W/(mk), conductivitate termică negru 12,1 W/(mK), diamagnetic. Fosforul alb este moale, ceros, cel mai puțin stabil (cel mai reactiv), cel mai volatil și cel mai toxic, dar sub acțiunea luminii sau căldurii se transformă progresiv în fosfor roșu. Sub acțiunea oxigenului este luminiscent (fosforescent) cu o tentă verde spre albastru. În contact cu aerul se autoaprinde. Fosforul roșu este polimeric, format din lanțuri de molecule tetrahedrale legate prin legături Van der Waals. Dacă se încălzește în continuare devine negru (cel mai puțin reactiv), cunoscut și ca fosfor beta metalic, asemănător cu grafitul.

IZOTOPI: Au fost descriși 22 de izotopi dintre care doar P31 este stabil, iar P32 și P33 se înjumătățesc în 14,2 respectiv 25,35 zile. Toți izotopii fosforului au 15 protoni și 11-32 de neutroni, după cum urmează: P26 (11, 44 ms), P27 (12, 260 ms), P28 (13, 28 ms), P29 (14, 4 s), P30 (15, 150 s), P31 (16, stabil), P32 (17, 14 zile), P33 (18, 25 zile), P34 (19, 12 s), P35 (20, 47 s), P36 (21, 5 s), P37 (22, 2 s), P38 (23, 640 ms), P39 (24, 282 ms), P40 (25, 150 ms), P41 (26, 101 ms), P42 (27, 48 ms), P43 (28, 36 ms), P44 (29, 18 ms), P45 (30, 24 ms), P46 (31, 4 ms), P47 (32, 2 ms). Toate dezintegrările naturale sunt de tip beta. Izotopi înrudiți sunt cei ai siliciului (Si26-Si30), și sulfurii (S32-S47). Izotopul P32 se utilizează experimental pentru marcarea probelor de ADN (Southern blot, Northern blot)

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (P2O5, P2O4, P4O6, PO2, PO), halide (P2Cl4, PCl3, PCl5), oxihalide (POBr3, POC13, POF3), hidruri (P2H4, PH, PH3, P3H5), acizi (H2PO4, H3PO4, H3PO2, H3PO3, H4P2O6), nitriți (F2PN, Cl2PN, Br2PN, I2PN), sulfuri (P4S3, P4S10), fosfit de plumb, fosfor pentasulfat (P2S5).

COMPUȘI ORGANICI: organofosfați (insecticide), fosfolipide (membrane celulare, cardiolipină, lecitină, gliderolfosfat, lipaze, fosfatidilinozitol, sfingomielină), nucleotide (ATP, ADN, ARN), amide (fosforamide, thiotepa), fosfat ester (estradiol, fructozo 6 fosfat, glicerol fosfat, adenozin monofosfat, guanosine fosfat, uridin fosfat), nucleotide ciclice (c-AMP, c-GMP, c-ADP) ... și alte sute de compuși organici.

ABUNDENȚĂ: În Univers se găsește la o concentrație medie de circa 400 ppm (0,04 %) iar în scoarța terestră la o concentrație de 1050 ppm (0,105 % adică 1 gram/kg). În solurile urbane concentrația medie este de 1200 ppm (0,12 %), prin erbicide sau îngrășăminte cu fosfați. În rocile de adâncime (în manta) oxizi de fosfor (P2O5) reprezintă circa 0,019 % din masă (190 ppm). În apa mărilor și oceanelor fosforul este la o concentrație medie de $8,8 \times 10^{-8}$ kg/litru. În organismul uman fosforul reprezintă 1 % din masa corporală (în majoritate fixat în oase).

RESURSE MINERALE: sub formă de fosfați (P2O5) în: montebrasit 48-50 %, apatită 42 %, kolbeckit 40 %, xenotim 33-39 %, wavellit 33-35 %, dahlit 32-42 %, libethenit 26-30 %, vivianit 27-29 %, monazit 27 %, ehlit 24 %, pseudomalachit 24 %, ardealit 20-22 %, evansit 19 %, diadochit 15-18 %, piromorfit 15-17 %, veszelyit 9-19 %. Mai este prezent în oase, cochilii, guano, urină, fructe de mare și în alte câteva sute de minerale (dar în concentrație mică). Rezervele globale sunt estimate la circa 68 miliarde de tone.

EXTRACȚIE: Procedeu umed constă din digestia rocilor bogate în fosfați (apatită) cu acid sulfuric pentru a extrage acid fosforic. Din fiecare tonă de acid fosforic se obțin apoi 5 tone de fosfoghips, utilizat ca fertilizator. Anual se produc circa 100-280 Mt de fosfoghips. Fosforul alb se produce termic prin încălzirea rocilor fosfatate la 1200-1500 grade Celsius. Se produc astfel anual circa un milion de tone de fosfor elemental. În evul mediu, fosforul se extrăgea din cenușa de oase, prin digestie cu acid sulfuric.

PRODUCȚIE ANUALĂ: În anul 2016 s-au extras 261 milioane tone de fosfați. Cele mai importante rezerve de fosfați (în miliarde de tone) sunt în: Maroc (50), China (3,2), Egipt (2,8), Algeria (2,2), Siria (1,8), Brazilia (1,6), Arabia Saudită (1,4), Africa de Sud (1,4), Australia (1,1), SUA (1), Finlanda (1). Principalii producători (în milioane de tone) sunt: China (85), Maroc (40), SUA (21), Rusia (13), Jordania (10), Arabia Saudită (9). Producția de fertilizatori pe bază de fosfat (în milioane de tone) este dominată de: China (14), SUA (5,4), India (4,7), Maroc (4,2), Rusia (4), Brazilia (2), Arabia Saudită (1,6).

VALOARE ECONOMICĂ: În anul 2023 rocile fosfatate au valoare medie de 350 dolari/tonă, în creștere față de 300 dolari pe tonă în anul 2022, sau față de 60 dolari/tonă în anul 1960. Rocile bogate în fosfat sunt o resursă epuizabilă, motiv pentru care se pune un accent deosebit pe recuperarea și reciclarea fosforului utilizat în agricultură. În Europa, circa 45 % din fosforul utilizat în agricultură este recuperat în stații de tratare a apelor uzate.

UTILIZĂRI: Fosforul este elementul cheie în producția de fertilizatori. Acidul fosforic este excipient alimentar (E338) utilizat pentru a acidifica băuturile răcoritoare (cola). Fosfatul de calciu se utilizează în pasta de dinți, iar clorura de fosfor în pesticide și mase plastice. Fosfatul de sodiu este prezent în detergenți. Compușii organofosforici se utilizează ca pesticide. Fosforul alb a fost utilizat extensiv în producția de chibrite și capse detonante. Alte utilizări: dedurizarea apei, porțelanuri, praf de copt, conservarea brânzeturilor, aplicații militare.

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Fosfații sunt esențiali pentru sinteza unor molecule esențiale vieții: ADN, ATP, fosfocreatină, fosfolipide, hidroxiapatită. Rezerva organismului în fosfați se găsește în oase și dinți (circa 0,7 kg). În sânge concentrația medie este de 0,4 g/litru iar consumul zilnic este în jur de 700 mg/zi, excesul fiind eliminat prin urină. În caz de malnutriție, hipofosfatemia se manifestă prin neuropatie și miopatie prin deficit de ATP. Hiperfosfatemia produce diaree și calcifieri ale țesuturilor moi. Principalele alimente bogate în fosfor sunt (per porție de 75 grame): dovleacul (700 mg), semințele de floarea soarelui (400 mg), sardinele în ulei (370 mg), somonul (244-250 mg), brânza (200-300 mg), carnea (130-225 mg), ouăle (125-150 mg), fasolea (100 mg).

TOXICITATE: Fosforul alb, în orice formă, prezintă risc major de incendiu sau explozie. Compușii organofosforici sunt extrem de toxici, în special neurotoxici (erbicide, insecticide, fungicide). Vaporii și pudra de fosfor au efect necrozant. Muncitorii din fabricile de chibrite dezvoltau necroze mandibulare la circa un an de expunere cronică. Ingerat accidental fosforul produce necroză hepatică și iritația întregului tub digestiv cu vărsături și diaree. Simptomatologia debutează de la doze ce depășesc 15 mg de fosfor elemental iar moartea survine de la doze ce depășesc 60 mg. Intoxicații cu fosfor endogen se produc în diferite situații patologice, cum sunt: insuficiența renală, rhabdomyoliza (miozite), liza tumorală (după radio sau chimioterapia cancerului).

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Decontaminarea pielii și tratamentul ingestiei accidentale se poate face cu soluție de bicarbonat sau lapte și soluții de calciu. Expunerea profesională la locul de muncă nu trebuie să depășească limita atmosferică de 0,1 mg/m³, atunci când se lucrează în schimburi de 8 ore. Expunerea la aer contaminat cu mai mult de 5 mg/m³ prezintă un pericol imediat pentru viață sau sănătate. Manevrarea fosforului elemental se face doar de către personal autorizat în condiții specificate prin lege. În laboratoare medicale contaminarea cu P³² se monitorizează cu contoare pentru beta radiații iar lucrătorii se protejează

prin scut pentru radiații (șorț, nișă, panouri).

PROTECȚIA MEDIULUI: Analize periodice ale solului monitorizează prezența și formele de prezentare a fosforului din solurile agricole sau urbane, pentru a permite o intervenție eficientă în caz de supradoză sau deficiență. Analiza fosforului depus în sedimentele lacustre (proporțional cu eroziunea rocilor), la adâncimi progresive, permite evaluarea evoluției climatice din zona respectivă, până la 20 000 de ani în urmă. La ritmul actual de exploatare, rezervele de fosfor depuse natural în sute de milioane de ani vor fi epuizate în mai puțin de un secol. Poluarea apelor începe de la concentrații de peste 25 mg fosfor/litru, iar peste 50 mg/litru se consideră intervenție antropică. Circa 250 de lacuri și bazine fluviale din lume (53 în Europa) prezintă probleme de eutroficare. Recuperarea și reciclarea fosforului din apele uzate sau poluate poate economisi circa 15 % din necesarul anual. Doar excrețiile animale din Europa conțin peste 1,6 milioane de tone de fosfor, ce pot fi utilizate direct ca îngrășământ natural. Tehnologiile industriale de recuperare includ: precipitare chimică și separare, recuperare biologică (în microorganisme), incinerarea sedimentelor. În stațiile de epurare a apelor uzate fosforul se recuperează în paralel cu azotul.

ISTORIC: A fost descoperit accidental, în anul 1669, de către alchimistul german Henning Brand, în timp ce precipita sărurile din urină în căutarea "pietrei filozofale". A obținut în schimb fosfat hidrogenat de sodiu și amoniu, o substanță albă, luminiscentă în întuneric, pe care a denumit-o phosphorus mirabilis (miraculoasa purtătoare de lumină). Chimistul Robert Boyle a fost primul care a publicat metoda de separare în anul 1680 și utilizat fosforul pentru a aprinde bețișoare de lemn (strămoșul chibritelor). Antoine Lavoisier a descris fosforul ca element chimic în anul 1777, iar Gottlieb Gahn și Carl Scheele au separat fosfor din cenușă de oase. Chibritele cu fricțiune au fost inventate în anul 1826 de către chimistul englez John Walker. Primele roci bogate în fosfat de calciu au fost exploatate în anul 1850, când James Burgess Readman a utilizat arcul electric pentru a separa fosfor elemental. Secolul XX a dezvoltat producția la scară industrială pentru a exploata fosforul în numeroase aplicații civile sau militare.

DIVERSE: Fosforul este esențial în nutriția plantelor (țesuturile conțin 0,1-1 % fosfor). Spre deosebire de azot și carbon nu poate fi preluat din aerul atmosferic. Tratamentele cu fosfor se justifică doar atunci când concentrația în sol este mai mică de 12-40 mg/kg (12-40 ppm), în funcție de specia cultivată. Ca urmare prețul îngrășămintelor pe bază de fosfor este în continuă creștere, în raport cu cererea. În natură, fosforul provine doar din alterarea unor roci, în primul rând apatita sau fluorapatita, sau din descompunerea scheletului osos al unor mamifere. Intervenția antropogenă a condus la creșterea fosforului în solurile agricole cu impact semnificativ asupra microflorei și microfaunei (rozătoarele mici). Fosforul poate fi remanent în sol până la 600 de ani, dar ca urmare a interacțiunii cu organismele vegetale și animale remanența sa medie este în jur de 13 ani. O parte din fosforul stocat în sol nu este biodegradabil (apatită, cuplat cu oxizi de fier sau magneziu) iar restul este reprezentat din fosfor dizolvat sau adsorbit la suprafața particulelor de sol (argilă). Fosforul din sol, dizolvat în apă, ajunge în râuri, apoi în mări și oceane unde se sedimentează sau este preluat de fitoplancton și de plantele marine.

BIBLIOGRAFIE:

- | | |
|---------------------|--|
| D.E.C. Corbridge | Phosphorus - Chemistry, Biochemistry and Technology |
| Rattan Lal et all | Soil Phosphorus |
| A. Barker et all | Handbook of Plant Nutrition - Phosphorus |
| J. Sims et all | Phosphorus: agriculture and the environment |
| E. Bunemann et all | Phosphorus in Action - Biological Processes in Soil Phosphorus Cycling |
| Q. Ashton Acton | Phosphorus Compounds - Advances in Research and Application |
| M. Peruzzini et all | Phosphorus Compounds - Advanced Tools in Catalysis and Material Sciences |
| K. Wyant et all | Phosphorus, Food and our Future |
| E. Valsami-Jones | Phosphorus in Environmental Technology |
| C. Bonini et all | The Economics of Phosphorus |

O. Schoumans et all	Phosphorus management in Europe in a changing world
S. Monge et all	Phosphorus-Based Polymers - From Synthesis to Applications
K. Ruttenberg	Phosphorus Cycle - Marine Chemistry and Geochemistry
J. Roels et all	Biological formation of volatile phosphorus compounds
P. Janssen et all	Biological Phosphorus Removal
M. S. Razzaque	Phosphate toxicity: new insights into an old problem
P.S. Chen et all	Microdetermination of Phosphorus
B. Mayer et all	Total Value of Phosphorus Recovery
E. Holmes et all	Phosphorus and beef production in Northern Australia

16. Sulf

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 16, simbol chimic S, grupa 16 (VIA), perioada 3, bloc (orbital) p, număr CAS 7704-34-9, număr EINECS 231-722-6, configurație electronică $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^4$, are 2, 8, 6 electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 32,06 (+/- 0,02) u, rază atomică 100 (88) picometri, rază de covalență 102 (+/- 3) pm, rază van der Waals 180 pm, număr de oxidare -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5, +6, amfoteric, acid tare, prima energie de ionizare 999,6 kJ/mol, a doua energie de ionizare 2252 kJ/mol, a treia energie de ionizare 3357 kJ/mol, a patra energie de ionizare 4556 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 7004,3 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 8495,8 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 27107 kJ/mol, a opta energie de ionizare 31719 kJ/mol, a noua energie de ionizare 36621 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 43177 kJ/mol

SPECTRUL ATOMIC: Linii caracteristice atomului de sulf sunt la 180,73 nm 545,40 nm, 869,46 nm, 921,29 nm. Spectrul complet se întinde de la 200,15 nm la 796,74 nm (NIST) respectiv de la 176,95 nm la 999,67 nm (Kurucz). În spectrul vizibil linii clare sunt la 469 nm, 605 nm, 675 nm și 769 nm.

PROPRIETĂȚI FIZICE: solid, galben, punct de topire 112,8 grade Celsius (385,95 K), punct de fierbere 444,67 grade Celsius (717,82 K), densitate 2,07 g/cm³ (lichid 1,819 g/cm³), energia de fuziune 1,7175 kJ/mol, energia de vaporizare 45 kJ/mol, capacitatea termică molară 22,75 J/molK, volum molar 17,02 10⁻⁶ m³/kmol, presiunea vaporilor: 1 Pa (la 102 Grade Celsius, 375 K), 10 Pa (la 135 grade Celsius, 408 K), 100 Pa (la 176 grade Celsius, 449 K), 1 KPa (la 235 grade Celsius, 508 K), 10 KPa (la 318 grade Celsius, 591 K), 100 KPa (la 444 grade Celsius, 717 K).

STRUCTURĂ: tipic cristale ortorombice. Este un element extrem de versatil, cu peste 30 de forme alotrope, fiecare alotrop fiind și el polimorf (cu cristale de tip alfa, beta, gamma ...etc). Multe forme au denumiri proprii (hexasulf, heptasulf, octasulf, alfa-sulf, beta-sulf, gamma-sulf, lambda-sulf, omega-sulf, ciclo-sulf, amorf, fibros, laminat, disulf, trisulf, tetrasulf, pentasulf). Sunt descrise inele formate din 6,7, 9-15, 18 sau 20 atomi de sulf. Unele forme au proprietăți metalice. La temperaturi între 95 grade Celsius și 115 grade Celsius sulful elemental este prismatic (monoclinic).

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Reacționează la temperaturi ridicate cu majoritatea metalelor pentru a forma sulfuri (excepție aurul, iridiul și platina). Reacționează cu mercurul la temperatura camerei pentru a forma HgS. Cu nemetale și semi-metale reacționează doar la temperaturi înalte, excepție făcând azotul și gazele nobile. Cu hidrogenul formează hidrogen sulfurat (acid sulfhidric). Prin reducere cu metale alcaline formează lanțuri (polisulfuri) cu catene din sulf, iar cu hidrogenul formează polisulfani (H₂S₄). Arde cu flacără albastră formând SO₂ (dioxid de sulf, acid sulfuros), apoi SO₃ (trioxid de sulf). Energia de ionizare este mai mică

decât a oxigenului, la toate nivelele, dar mai mare decât a fosforului.



ALTE PROPRIETĂȚI: electronegativitate 2,58 Pauling, căldură specifică 710 J/(kgK), conductivitate electrică $0,5 \times 10^{-15}$ S/m, conductivitate termică 0,205 W/(mK), rezistivitate electrică $2 \times 10^{+5}$ ohmi metru, diamagnetic, susceptibilitate magnetică molară $-15,5 \times 10^{-6}$ cm³/mol, rezistență la compresiune 7,7 GPa, duritate Moh 2 (ca lemnul sau ghipsul). Este insolubil în apă dar solubil în sulfură de carbon (CS₂) și mai puțin în solvenți organici (benzen, toluen).

IZOTOPI: Sunt descriși 23 de izotopi, dintre care S³² (94,8 %), S³³ (0,7 %), S³⁴ (4,37 %) și S³⁶ (0,02 %) sunt stabili, iar S³⁵ se înjumătățește la 87 de zile. Restul radioizotopilor se dezintegrează rapid. Toți izotopii sulfului au 16 protoni și 11-32 neutroni, după cum urmează: S²⁷ (11, 15 ms), S²⁸ (12, 125 ms), S²⁹ (13, 188 ms), S³⁰ (14, 1,175 s), S³¹ (15, 2,5 s), S³² (16, stabil), S³³ (17, stabil), S³⁴ (18, stabil), S³⁵ (19, 87 zile), S³⁶ (20, stabil), S³⁷ (21, 300 s), S³⁸ (22, 170 minute), S³⁹ (23, 12 s), S⁴⁰ (24, 9 s), S⁴¹ (25, 2 s), S⁴² (26, 1 s), S⁴³ (27, 265 ms), S⁴⁴ (28, 100 ms), S⁴⁵ (29, 69 ms), S⁴⁶ (30, 50 ms), S⁴⁷ (31, 20 ms), S⁴⁸ (32, 10 ms). Toate dezintegrările sunt de tip beta. Izotopi înrudiți sunt cei ai siliciului (Si²⁶-Si²⁸), fosforului (P²⁷-P³¹) și clorului (Cl³⁵-48).

COMPUȘI ANORGANICI: hidrogen sulfurat (H₂S), oxizi (SO₃, SO₂), halide (SF₄, SF₆, SCl₂, S₂Cl₂, SO₂Cl₂, HSO₃Cl, SOCl₂), tiocianat (SCN), tiosulfat (Na₂S₂O₃), sulfuri metalice (Ag₂S, Cu₂S, PbS, ZnS, CuFeS₂, NiS, HgS, Sb₂S₃, FeS₂, MoS₂), sulfați (MgSO₄, CuSO₄).

COMPUȘI ORGANICI: aminoacizi (metionină, cisteină), penicilină, sulfanilamidă, acid lipoic, tiophene, allicină, tioli (mercaptani), tioeteri, tioacetati, nitrozotioili, tiocetone, tioaldehide, acizi tiocarboxilici, sulfurani, sulfoxide, sulfone, acizi sulfonici, disulfura de carbon,

ABUNDENȚĂ: Este al 5-lea element ca abundență din masa Pământului, la o concentrație medie de 2,9 %, prezent în majoritatea rocilor vulcanice. În crusta de suprafață este doar al 16-lea element ca abundență, la o concentrație medie de 350 ppm (0,035 %), dar în porțiunea exterioară a nucleului se estimează că sulful formează 1,7 % din masă. În solurile urbane concentrația medie este de 1200 ppm (0,12 % sau 1,2 g/litru). În apa mărilor și oceanelor sulful este în concentrație medie de 9×10^{-4} Kg/litru (0,9 g/litru). În corpul uman, sulful reprezintă 0,3 % ca masă (circa 140 de grame, 2-3 g/litru). În Univers, s-a estimat spectroscopic că sulful este al 16-lea element ca abundență la o concentrație medie de 440 ppm (0,045 %).

RESURSE MINERALE: sulfiți sau sulfați conținând trioxid (SO₃): sulf nativ 100 %, anhidrit 59 %, kieserit 58 %, langbeinit 58 %, marcassit 53-54 %, pirit 54 %, polihalit 52-54 %, ghips 46 %, celestit 44 %, molibdenit 40 %, picromerit 40 %, auripigment 39 %, pirotină 38-40 %, alunit 38 %, alabandină 36-37 %, millerit 35-36 %, barit 35 %, cubanit 35 %, calcopirita 33 %, covelina 33 %, enargit 33 %, wurtzit 32-33 %, pentlandit 32-34 %, kainit 32-33 %, blendă 32-34 %, calcantit 32 %, berthierit 30 %, frieseite 30 %, realgar 30 %, sternbergit 30 %, melanterit 28-30 %, stanină 28-30 %, antimonit 28-29 %, stibnit 28-29 %, bornit 25

%, mirabilit 24-26 %, tetrahedrit 24-25 %, fuloppit 24 %, greenokit 24 %, andorit 22-24 %, ardealit 22 %, anglezit 10-26 %, galenă 13 % ... și alte sute de minerale în concentrație sub 20 %.

EXTRACȚIE: Sulf nativ se găsește în fumarole și izvoare termale din zonele vulcanice sub formă de policristale, cel mai mare cristal descoperit fiind de 22x16x11 cm. Depozite importante sunt în Indonezia, Chile, Japonia, Sicilia. Sulf mineral se extrage sub formă de ghips și evaporite, pirită, cinabru, galenă, sfalerit sau barit, cu depozite importante în Mexic, SUA, Rusia, Turkmenistan, Ucraina, Polonia. Sulful este și un produs secundar în rafinările de petrol și gaze naturale. De la baza depozitelor de sare sulful se extrage în apă supraîncălzită (procedeu Frasch). În Evul Mediu sulful se extragea din pirită, prin încălzire (procesul Nordhausen). Acidul sulfuric (vitriol) se produce din SO₃ și H₂O (procesul Bell).

PRODUCȚIE ANUALĂ: 70 milioane de tone/an. Principalii producători (în milioane de tone) sunt: China (18), SUA (8,6), Rusia (7,3), Arabia Saudită (7), Emiratele Arabe Unite (6), Canada (4,9), Kazakhstan (4,6), India (3,5), Japonia (3,2), Coreea de Sud (3,1), Iran (2,2).

VALOARE ECONOMICĂ: Valoarea comercială oscilează între 100 și 750 dolari/tonă, fără specificație de calitate a produsului (fertilizatori pe bază de ghips, sau acid sulfuric).

Principalii exportatori (în milioane de dolari) sunt: Canada (123), India (26), Singapore (12), SUA (12), Slovacia (4,7), Spania (3,2), Thailanda (3), Germania (2,6)

UTILIZĂRI: fertilizatori, materiale de construcție, praf de pușcă, baterii, panouri solare, celuloză și hârtie, celofan, fibre sintetice, cauciuc sintetic, detergenți, produse petroliere, vopsele și lacuri, filme foto, produse farmaceutice, izolatori, asfalt, sinteze organice, biopolimeri, fungicide, pesticide. Dintre sărurile metalice, se utilizează industrial sulfatul de cupru, sulfatul de magneziu și sulfatul de calciu.

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Este esențial pentru viața plantelor și animalelor ca element activ al unor proteine și enzime. În organismul uman concentrația sa este comparabilă cu cea a potasiului, sodiului și clorului. Bacteriile primitive utilizează hidrogenul sulfurat ca sursă de energie, cu ajutorul unor enzime specifice (sulf oxigenaze, sulfid oxidaze), procesul în ansamblu fiind denumit chimiosinteză. Există și bacterii care "respiră" sulf în loc de oxigen (reducătoare de sulf) utilizând sulful ca acceptor de electroni pentru a reduce oxizii de sulf la sulfuri. Se estimează că multe dintre depozitele de pe fundul oceanelor au origine biogenă. Plantele adsorb sulful din sol sub formă de sulfați, îl transportă ca esteri sulfatați și apoi îl reduc pentru a fi încorporat în molecule de cisteină. Sulful este un cofactor esențial în metaloenzime cu Fe sau Zn în centrul activ (ferrodoxine) și este un catalizator important în procesele de fixare a azotului proteic.

Principalele alimente bogate în sulf sunt: usturoi, varză, carne de pește și pasăre, ouă, ceapă, broccoli, conopidă. Doza zilnică recomandabilă este de 850 mg/zi (13 mg/kg corp/zi în metionină și cisteină). Excesul de sulf sau medicația cu methionină pot produce alergii, osteoartrită, miozite.

TOXICITATE: Fudra de sulf se aprinde sau explodează ușor. Prin inhalare sulful produce iritația mucoaselor digestive și respiratorii. Prin ingestie, sulful poate produce arsuri gastrice și diaree. Majoritatea sărurilor (Epsom) sunt netoxice (nu se adsorb), dar laxative (iritativ). Sulfatul de aluminiu se utilizează ca agent precipitant pentru epurarea apelor. Prin ardere, sulful emană un gaz toxic (dioxid de sulf) și în prezența apei formează acid sulfuric. Acidul sulfuric este un agent puternic coroziv, iar în contact cu țesuturile produce arsuri chimice severe. Trioxidul de sulf eliberat în atmosferă contribuie semnificativ la formarea ploilor acide, respectiv la acidifierea solului. Cianura de sulf este un lichid inflamabil, extrem de toxic, iar hidrogenul sulfurat este aproape la fel de toxic, limita maximă admisă în atmosfera din mediul industrial fiind de 20 ppm (0,002 %). La concentrații de peste 100-150 ppm, simțul mirosului este total anesteziat iar cel expus nu mai sesizează pericolul (frecvent survine decesul). Sulful are un efect "toxic" și asupra metalelor, formând legături externe de puternice la suprafața metalelor, neutralizând complet efectul catalizator al metalelor în diverse procese industriale.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Toate produsele care conțin acid sulfuric sau compuși toxici ai sulfului se manevrează doar de către personal specializat, cu echipament de protecție: salopetă, mănuși, ochelari, aparat de respirație. O parte dintre compuși sunt inflamabili, sau prezintă risc de explozie dacă sunt expuși la temperaturi crescute sau la flacără directă.

PROTECȚIA MEDIULUI: Ca urmare a agriculturii intensive majoritatea solurilor din Europa prezintă o sărăcire în sulf, la o rată medie de 2,7 % pe an, în paralel cu o creștere semnificativă a gazelor sulfuroase în atmosferă, ca rezultat al poluării industriale. Ca urmare plantele sunt supuse unui stress metabolic, suferind o serie de modificări adaptative. Doar în Germania, pierderile economice au fost evaluate între 20 și 70 de milioane de euro, pentru culturile de cereale sau rapiță. O soluție biologică o poate oferi flora microbiană anaerobă sulfatoreductoare (SRB- Thiobacillus spp.). În ce privește calitatea aerului, dioxidul de sulf nu trebuie să depășească o concentrație medie de 0,03 ppm (80 micrograme/m³), sau o expunere totală de maximum 0,14 ppm (365 micrograme/m³) într-un interval de 24 de ore.

ISTORIC: Sulful a fost cunoscut încă din antichitate iar fumul urât mirositor este descris în Biblie, în asociere cu Infernul. Egiptenii utilizeau unguente cu sulf pentru tratamentul unor boli de piele, iar medievalii utilizau alifia cu sulf pentru scabie, eczeme, psoriazis și trichofitii. Pliniu cel Bătrân amintește sulful ca agent înălbitor. Chinezii cunoșteau sulful încă din secolul 6 îen, sub formă de pirită, utilizată în medicina tradițională (praf de aur). În anul 1044, tratatul de tactică militară Wujing Zongyao a descris prima formulă pentru praful de pușcă, având în compoziție KNO₃, carbune și sulf. Alchimiștii indieni au studiat extensiv combinațiile sulfului cu mercurul (cinabru), ca vopsea și otravă (insecticid, fungicid). A fost descris ca element chimic în anul 1777 prin Antoine Lavoisier. Sicilia era principalul exportator de sulf din Europa, exporturile către Franța fiind la sfârșitul secolului al XVIII-lea în jur de 2 000 de tone/an. În anul 1840, exportul de sulf a generat un conflict militar între Sicilia și Anglia, după ce Regele Ferdinand II al Siciliei a acordat monopolul de export unei firme franceze. Blocada navală a durat până la rezilierea contractului. În SUA exploatarea sulfului a debutat în anul 1867 prin depozitele subterane din Louisiana și Texas.

DIVERSE: Erupțiile vulcanice și activitățile umane tind să elibereze în atmosferă și în apa oceanelor mai mult sulf decât poate fi reciclat pe cale naturală. Mari cantități de sulf provin anual din purificarea gazelor naturale. În primul plan sunt hidrogenul sulfurat (H₂S) și sulfura carbonică (COS), la care se adaugă sulfura de metil (S(CH₃)₂), disulfura de carbon (CS₂) sau mercaptanii (CH₃SH). O soluție pentru reducerea poluării o reprezintă captarea acestor gaze înainte de a fi eliberate în atmosferă și utilizarea lor în producția de polimeri: cauciuc sintetic, politioesteri, politioeteri, politioamide, politiocarbonați, politiouretan, politiouree. Câteva dintre proprietățile acestor polimeri sunt: stabilitate termică mare, refractivitate înaltă, birefringență, adsorbție selectivă a ionilor de metale grele, proprietăți dielectrice și electrochimice semnificative.

BIBLIOGRAFIE:

- | | |
|--------------------|---|
| Gerald Kutney | Sulfur History, Technology, Applications and Industry |
| Ryan Huxtable | Biochemistry of Sulfur |
| Shigeru Oae | Organic Sulfur Chemistry: Structure and Mechanism |
| Steve Mitchell | Biological Interactions of Sulfur Compounds |
| H. Bothe et all | Biology of Inorganic Nitrogen and Sulfur |
| Beat Meyer | Sulfur, Energy and Environment |
| Leo Paquette | Sulfur-Containing Reagents |
| Xing-Hong Zhang | Sulfur Containing Polymers |
| Eric Block | Advances in Sulfur Chemistry |
| Stefania Astolfi | Sulfur in plants: an ecological perspective |
| Piet Lens | Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution |
| C. Griffith et all | Environmental behavior and analysis of agriocultural sulfur |

Bo Wu et all	Microbial sulfur metabolism and environmental implications
N. Khan et all	Sulfur assimilation and abiotic stress in plants
C. Dahl et all	Microbial sulfur metabolism
M. Worthington	Green chemistry and polymers made of sulfur
L. Robertson et all	The Colorless Sulfur Bacteria
C. Bartholomeu	Sulfur Poisoning of Metals
Luit De Kok et all	Aspects of Sulfur Nutrition of Plants - 2004 Shenyang, China

17. Clor

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 17, simbol chimic Cl, grupa 17 (VIIA), perioada 3, bloc (orbital) p, număr CAS 7782-50-5 (Cl₂), configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁵, are 2, 8, 7 electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 35,453 (+/- 0,01) u, rază atomică 100 (79) picometri, rază de covalență 99 (+/- 4) pm, rază van der Waals 175 pm, număr de oxidare -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5, +6, +7, amfoteric, acid tare, prima energie de ionizare 1251,2 kJ/mol, a doua energie de ionizare 2298 kJ/mol, a treia energie de ionizare 3822 kJ/mol, a patra energie de ionizare 5158,6 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 6542 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 9362 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 11018 kJ/mol, a opta energie de ionizare 33604 kJ/mol, a noua energie de ionizare 38600 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 43961 kJ/mol (cea de a șaptea energie de ionizare este mult mai mică decât a celorlalte elemente ușoare, comparabilă cu a metalelor).

SPECTRUL ATOMIC: Linia caracteristică atomului de clor este la 837,59 nm. Spectrul complet se întinde de la 242,78 nm la 799,78 nm (NIST), respectiv de la 175,02 nm la 999,55 nm (Kurucz). În spectrul vizibil, linii cu intensitate mai mare de 0,4 (au) sunt la: 725,7 nm, 755 nm, 774,5 nm, 837,59 nm, 858,82 nm.

PROPRIETĂȚI FIZICE: gaz, galben-verzui, punct de topire -101,5 grade Celsius (171,6 K), punct de fierbere -34 grade Celsius (239,11 K), densitate 3,214 g/cm³ (lichid 1,5625 g/cm³), energia de fuziune 3,203 kJ/mol, energia de vaporizare 10,2 kJ/mol, capacitatea termică molară 33,95 J/molK (pentru Cl₂), volum molar 17,39 x10⁻³ m³/kmol, presiunea vaporilor: 1 Pa (la -145 Grade Celsius, 128 K), 10 Pa (la -134 grade Celsius, 139 K), 100 Pa (la -120 grade Celsius, 153 K), 1 KPa (la -103 grade Celsius, 170 K), 10 KPa (la -97 grade Celsius, 197 K), 100 KPa (la -34 grade Celsius, 239 K), viteza sunetului 206 m/s.

STRUCTURĂ: cristal ortorombic,. La temperaturi mai mici de -185 grade Celsius, cristalele au următoarele dimensiuni: a=6,24 Å, b=4,48 Å, c=8,26 Å.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Reactivitatea sa este între fluor și brom sau iod, în natură se găsește exclusiv sub formă de compuși covalenți. Solubil în apă, reacționează cu hidrogenul pentru a forma acid clorhidric, cu metale pentru a forma săruri (MgCl₂, FeCl₃), cu baze pentru a forma săruri (NaOH la NaCl), cu săruri prin substituție (KBr + Cl la KCl + Br), cu oxigenul în grade progresive de oxidare, pentru a forma hipocloriți (+1), cloriți (+3), clorați (+5), perclorați (+7). Este al 3-lea cel mai electronegativ element (după F și O) având tendința de a capta un electron pentru a forma legături chimice.



ALTE PROPRIETĂȚI: electronegativitate 3,16 (Pauling), căldură specifică 480 J/(kgK), conductivitate termică $8,9 \times 10^{-3}$ W/(mK), rezistivitate electrică >10 ohmi metru, diamagnetic, susceptibilitate magnetică molară $-40,5 \times 10^{-6}$ cm³/mol

IZOTOPI: Sunt descriși 25 de izotopi ai clorului și doi izomeri, dintre care Cl35 (76 %) și Cl37 (24 %) sunt stabili, iar Cl36 (urme) are un timp de înjumătățire de 300 000 ani. Restul radioizotopilor se dezintegrează la mai puțin de o oră, majoritatea sub o secundă. Toți izotopii au nucleul format din 17 protoni și 12-34 neutroni, după cum urmează: Cl29 (12, 10 ps), Cl30 (13, 30 ns), Cl31 (14, 190 ms), Cl32 (15, 298 ms), Cl33 (16, 2,5 s), Cl34 (17, 1,5 s), Cl35 (18, stabil), Cl36 (19, 300 000 ani), Cl37 (20, stabil), Cl38 (21, 37,2 min), Cl39 (22, 56,2 min), Cl40 (23, 95 s), Cl41 (24, 38,5 s), Cl42 (25, 6,8 s), Cl43 (26, 3,1 s), Cl44 (27, 0,56 s), Cl45 (28, 413 ms), Cl46 (29, 232 ms), Cl47 (30, 101 ms), Cl48 (31, 100 ms), Cl48 (31, 100 ms), Cl49 (32, 50 ms), Cl50 (33, 20 ms), Cl51 (34, 2 ms). Toate dezintegrările sunt de tip beta. Izotopi înrudiți sunt cei ai sulfului (S27-S36), fosforului (P30-P31) și argonului (Ar36- Ar51).

COMPUȘI ANORGANICI: hidrură de clor (HCl), cloruri (NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, AlCl₃, SnCl₄, ZnCl₂), oxizi (hipocloriți ClO, cloriți ClO₂, clorați ClO₃, perclorați ClO₄), fluoruri de clor (ClF, ClF₂, ClF₄, Cl₂F), cianuri (ClCN), cianați (ClNCO), tiocianați (ClSCN), azide (ClN₃), oxiacizi (hipocloros HOCl, cloros HOClO, cloric HOClO₂, percloric (HOClO₃))

COMPUȘI ORGANICI: cloralcani (cloroform, diclorometan, diclorețan, clorodifluorometan, DDT, DDE, DDD), polimeri (policlorura de vinil PVC), carbonați (clorofluoro carbonați), amine (cloramina, dicloramina, triclorură de azot), agenți alchilanți (tetraclorura de carbon), alcaloizi (clorură de nitidine, 3 cloro faspaplysin, alopecine, epibatidinae, beladonă, vinca), terpeni, flavonoide, steroli, acizi grași, dioxine, pesticide, insecticide.

ABUNDENȚĂ: Este al 18-lea element ca abundență din masa Pământului la o concentrație medie de 76 ppm (0,0076 %), iar în scoarța de suprafață este al 19-lea ca abundență la o concentrație medie de 145 ppm (0,0145 %). În solurile urbane, clorul are o concentrație medie de 285 ppm (0,0285 %) În apa mărilor și oceanelor este al 4-lea element ca abundență (după H, O și Na) la o concentrație medie de 0,0194 Kg/litru (1-17 g sare/litru). În corpul omenesc clorul reprezintă 0,2 % ca masă (circa 150 grame sub formă de sare).

RESURSE MINERALE: sub formă de săruri (NaCl, KCl, AgCl) în: sare gemă (60 %), silvină (47 %), carnalit (38 %), kerargirit (10-25 %), kainit (13-14 %), sodalit (5-7 %), piromorfit (2-3 %), clorapatită (0-7 %), scapolit (0-4 %) și în alte sute de minerale (149 de halide, 67 de silicați, 46 de sulfatați, 42 de fosfați, 39 de oxizi, 27 de borați ...etc)

EXTRACȚIE: Industrial, clorul se obține din sare gemă, prin electroliză în apă, cu formare de clor, hidrogen și sodă. Din acid clorhidric, clorul se poate extrage prin oxigenare, în prezența cuprului pe post de catalizator, cu formare de apă (procesul Deacon). Clorul elemental se comercializează în butelii de 0,45-70 Kg,

containere de 865 kg, vagoane rutiere de 15 tone, vagoane marfă de 27-90 tone, sau barje de 600-1200 tone.

PRODUCȚIE ANUALĂ: Anual se extrag 1,5 milioane de tone de clor nativ. Sub formă de sare gemă, producția anuală este de peste 260 milioane de tone, principalii producători fiind (în milioane de tone): China (70), SUA (37), India (17), Germania (12), Australia (11), Canada (11), Mexic (11), Chile (8), Brazilia (7), Marea Britanie (6,7), Franța (6,1), Ucraina (6), Turcia (5), Spania (4,3), Polonia (3,8). România produce 1,8 milioane de tone.

VALOARE ECONOMICĂ: Doar în SUA comerțul anual cu sare este estimat în jur de 2,3 miliarde de dolari. Prețul unui kilogram de sare oscilează în funcție de țară (în dolari/kg): Uruguay (3,4), SUA (2,2), Elveția (2), Germania (1,65), Australia (1,64), Ungaria (1,47), China (1,40), Polonia (1,36), Suedia (1,23), Argentina (1,13), România (1), Canada (0,97), Ucraina (0,79), Japonia (0,68), Turcia (0,66), India (0,34), Rusia (0,16), Egipt (0,12). Pentru acidul clorhidric prețurile oscilează între (dolari/tonă): India (99), Germania (67-72), China (25).

UTILIZĂRI: clor ca dezinfectant și înălbitor sau în sinteze chimice, clorinarea apei, sare în alimentație, acid clorhidric în sinteze industriale, clorura de calciu în construcții, clorura de magneziu în produse farmaceutice. Din clorul produs, 63 % este utilizat în sinteze organice (polimeri), 19 % pentru dezinfectanți și înălbitori, 18 % pentru sinteze de compuși anorganici.

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Sarea este esențială în organism (vezi și sodiu). Ionul de clor este esențial pentru producția de acid clorhidric din stomacul tuturor animalelor și pentru funcționarea pompei de ioni din membrana tuturor celulelor. Valoarea serică normală a clorului este între 96 și 105 mEq/litru. Valori de peste 110 mEq/litru indică o insuficiență renală. Hipercloremia se corelează bine cu stările de deshidratare sau cu aportul excesiv de sare, diabet, diaree, vărsături, abuz de diuretice și se manifestă prin: pliu cutanat lenș sau persistent, hipertensiune arterială, insuficiență cardiacă, edeme, sete, respirație acidotică.

TOXICITATE: Clorul este un gaz toxic (gaz de luptă), puternic iritant în contact cu mucoasele respiratorii, ochiul sau pielea. Mai greu decât aerul, clorul se acumulează în spațiile închise și realizează concentrații toxice. Compușii clorului produc tulburări endocrine, au efect imunotoxic, favorizează apariția cancerului, în atmosfera superioară contribuie la diminuarea stratului de ozon cu 7 %. Clorura de mercur este extrem de toxică (prin mercur), produce insuficiență renală. Substanțele organoclorurate (DDT, insecticide, pesticide) sunt toxice atât pentru plante cât și pentru animale sau oameni. În mediul industrial, la temperaturi de peste 200 grade Celsius, o serie de produse clorurate (inclusiv PVC) prezintă risc de incendiu sau explozie.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Mirosul uman detectează clorul de la concentrații de 3 ppm, iar senzorii industriali de la concentrații de 0,2 ppm. Expunerea maximă admisă în mediul industrial este între 1 și 3 ppm. În contact cu apa din căile respiratorii clorul produce acid clorhidric cu efect puternic iritant. Tusea și vărsătura apar de la concentrații de 30 ppm, iar leziunile pulmonare apar de la concentrații de 60 ppm. Inhalarea de clor în concentrații de peste 1000 ppm (1 la mie) poate fi instantaneu mortală. În caz de expunere, spațiile trebuie bine aerisite iar suprafețele contaminate se spală cu multă apă. În mediul contaminat sunt necesare aparate de respirație și mijloace de protecție: combinezon, mănuși, ochelari.

PROTECȚIA MEDIULUI: Substanțele organoclorurate sunt solubile în grăsimi și astfel sunt adsorbite în țesuturile animale. Plantele adsorb organocloruratele fie prin rădăcină, fie din ploaia acidă depusă pe frunze și concentrează clorul în vasele liberiene și semințe. Nu atât acidul clorhidric amenință vegetația și fauna, cât dioxinele și hexaclorbenzenul, sau DDT-ul. Efectele nocive se exacerbează prin bioacumulare, în special în ficat și rinichi. În organismul uman organocloruratele pătrund prin hrana contaminată (cereale, legume și semințe uleioase), sau prin piele, dar și prin consumul de pește sau fructe de mare. Expunerea este maximă în mediul industrial unde animalele acvatice concentrează toxicul de mii sau chiar zecii de mii de ori.

Principalul factor poluant îl reprezintă însă mercurul, eliberat în atmosferă în cursul procesului industrial de extracție a clorului. Pentru prevenirea eliberărilor accidentale de clor în atmosferă, instalații auxiliare fixează clorul gazos scăpat accidental din conducte sub formă de sare (clorură de sodiu). Biodegradarea maselor plastice pe bază de clor este dificilă, dar posibilă (prin larvele de *Tenebrio molitor*).

ISTORIC: Sarea gemă a fost cunoscută și utilizată din cele mai vechi timpuri pentru conservarea alimentelor. La Poiana Slatina (Târgu Neamț) arheologii au identificat un izvor sărat exploatat încă din jurul anului 6000 îen. Cea mai veche exploatare de sare din Europa este la Solnitsata (Bulgaria), unde în jurul anului 4700 îen exista deja o așezare fortificată cu val de pământ. În Antichitate, sarea a devenit produs comercial, iar termenul de *salarium* a fost utilizat de Romani atunci când militarii erau plătiți în bulgări de sare (pentru turmele de oi). Orașul Munchen a luat ființă în anul 1158 pentru a controla comerțul cu sare din regiune, iar portul Liverpool s-a format pentru a exporta sarea din ocnele Cheshire. În România sunt în exploatare 7 saline, iar alte 8 sunt în stare de conservare. Cele mai vechi ocne amintite documentar sunt cele de la Turda (1075), Ocna Șugatag (1191), Ocna Dej (1236), Cojocna (1291) și Ocna Sibiului (1326). Spre sfârșitul secolului al XVIII-lea, doar în Transilvania se extrăgeau anual peste 100 000 de tone de sare, alte 13 000 de tone în Moldova și 8 000 de tone în Țara Românească. Alchimistul Persan Abu Bakr al-Razi a descris în secolul al X-lea o metodă de extragere a acidului clorhidric din clorură de amoniu (cu vitriol) dar și pentru a produce clorură de mercur, utilizată pentru dezinfectarea postavului. Clorul ca element chimic a fost descris în anul 1774 de Carl Wilhelm Scheele, iar numele actual a fost propus în anul 1810 de Sir Humphry Davy. Jakob Berzelius a introdus denumirea de halogen iar Michael Faraday a fost primul savant care a produs clor lichid, în anul 1823. Claude Berthelot a produs primul înălbitor pe bază de clor (hipoclorit de sodiu) în anul 1789, iar producția industrială a început în anul 1884 prin *Chemischen Fabrik Greishem* (Germania). Policlorura de vinil (PVC) a fost sintetizată în anul 1872 de germanul Eugen Bauman și produsă industrial începând cu anul 1926. În România, istoria polimerilor clorurați (policlorura de vinil) începe în anul 1966, prin Combinatul Chimic de la Râmnicu Vâlcea.

DIVERSE: În anul 1820 farmacistul francez Antoine Germain Labarraque a câștigat un premiu oferit de o societate industrială prezentând o soluție clorinată cu efect de întârziere a proceselor de putrefacție din țesuturile organice. Cercetările sale au condus la diferite soluții de hipoclorit (de sodiu sau calciu) utilizate apoi pentru dezinfectarea latrinelor, a canalelor de scurgere, a abatoarelor și morgilor, spitalelor, închisorilor, menajeriilor, grajdurilor sau a focarelor epidemiologice. A fost acceptat ca membru al Academiei de Medicină (1824), a fost decorat cu Legiunea de Onoare (1827) și a făcut parte din Consiliul pentru Salubritate (1836). În timpul epidemiei de holeră din anul 1832, Parisul a fost dezinfectat utilizând cantități uriașe de calcar clorinat. Clorinarea apei potabile a debutat în anul 1908, în SUA, prima instalație de clorinare a apei fiind la Jersey City (New Jersey). În anul 1918, Departamentul Trezoreriei a decis să clorineze toată apa potabilă din Statele Unite. În prezent, se caută tot mai insistent soluții alternative pentru filtrarea și dezinfectarea apei potabile.

BIBLIOGRAFIE:

- Thomas Jeffery et all Chlorine Bicentennial Symposium 1974
Peter Schmittinger Chlorine - Principles and Industrial Practice
Hans Eggenkamp The Geochemistry of Stable Chlorine and Bromine Isotopes
Jeff Mapua Chlorine
A. Downs et all The Chemistry of Chlorine, Bromine, Iodine and Astatine
J. Fauvarque The chlorine industry
S. Ramamoorthy Chlorinated Organic Compounds in the Environment
R. Jolley et all Water chlorination
J. Powell et all Factors which control bulk chlorine decay rates
Yangyang Liu et all Journey of electrochemical chlorine production
A. Amrute et all Depleted uranium catalysts for chlorine production

R. Stringer et all	Chlorine and the Environment
William Brungs	Effects of residual chlorine on aquatic life
Joseph Hattersley	The Negative Health Effects of Chlorine
V. Kashparov et all	Transfer of chlorine from environment to agricultural foodstuffs
P. Weaver-Meyers	Controlling Mold on Library Matherials with Chlorine Dioxide
Xuan Wang et all	The role of chlorine in global tropospheric chemistry
Tjibbe Dokter et all	Fire and explosion hazards of chlorine-containing systems
Bo-Yu Peng et all	Biodegradation of Polyvinil Chloride (PVC) in Tenebrio molitor larvae

18. Argon

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 18, simbol chimic Ar, grupa 18 (VIIIA), perioada 3, bloc (orbital) p, număr CAS (atomic) 7440-37-1, număr EINECS 231-147-0, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3 p⁶, are 2, 8, 8 electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 39,948 u, rază atomică (71) picometri, rază de covalență 97 (106 +/- 10) pm, rază van der Waals 188 pm, număr de oxidare 0, nu are oxizi, prima energie de ionizare 1520,6 kJ/mol, a doua energie de ionizare 2665,8 kJ/mol, a treia energie de ionizare 3931 kJ/mol, a patra energie de ionizare 5771 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 7238 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 8781 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 11995 kJ/mol, a opta energie de ionizare 13842 kJ/mol, a noua energie de ionizare 40760 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 46186 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: linii caracterisitice atomului de argon sunt la 696,54 nm, 706,72 nm și 763,51 nm. Spectrul complet se întinde de la 200,33 nm la 799,29 nm (NIST) respectiv de la 175,07 nm la 999,97 nm (Kurucz). Alte linii semnificative sunt la 795,22 nm, 811,40 nm și 842-843 nm. În spectrul vizibil principalele lini sunt în domeniul ultraviolet și infraroșu.

PROPRIETĂȚI FIZICE: gaz, incolor, inodor, insipid, punct de topire -189,3 grade Celsius (83,8 K), punct de fierbere -185,8 grade Celsius (87,3 K), punct triplu la -189,3 grade Celsius (83,8 K) și 68,89 kPa, punct critic la - 122,32 grade Celsius (150,687 K) și 4,83 MPa, densitate 1,784 g/litru (lichid 1,3954 g/cm³), energia de fuziune 1,188 kJ/mol, energia de evaporare 6,447 kJ/mol, capacitatea termică molară 20,85 J/molK, volum molar 22,56 E-3 m³/kmol, viteza sunetului 319 (323) m/s (la 20 grade Celsius)

STRUCTURĂ: cristalină cubică cu fețe centrate, cu latura a=5,311 Å la 15 K, 5,318 Å la 21 K și 5,403 Å la 64 K.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Ca toate gazele nobile este inert, cu 38 % mai greu decât aerul se concentrează în straturile inferioare ale spațiilor închise (poate deveni asfixiant). Se dizolvă în apă crescând PH-ul la 8, prin reducerea atomilor de oxigen avizi de protoni.



ALTE PROPRIETĂȚI: căldura specifică 520 J/(kgK), conductivitate termică 0,01772 W/(mK) adică cu 32 % mai mică decât a aerului, în câmp electric emite o culoare liliachiu-violetă, diamagnetic, susceptibilitate magnetică molară $-19,6 \times 10E-6 \text{ cm}^3/\text{mol}$

IZOTOPI: Sunt descriși 26 de izotopi și un izomer al argonului, dintre care Ar36 (0,334 %), Ar38 (0,063 %) și Ar40 (99,6 %) sunt stabili, Ar39 se înjumătățește în 268 de ani, Ar42 în 32,9 ani, Ar37 în 35 de zile, iar Ar41 în 110 minute. Toți izotopii de argon au câte 18 protoni și 11-35 de neutroni, după cum urmează: Ar29 (11, 40 zs), Ar30 (12, 10 ps), Ar31 (13, 15 ms), Ar32 (14, 98 ms), Ar33 (15, 173 ms), Ar34 (16, 844 ms), Ar35 (17, 177 ms), Ar36 (18, stabil), Ar37 (19, 35 zile), Ar38 (20, stabil), Ar39 (21, 268 ani), Ar40 (22, stabil), Ar41 (23, 110 min), Ar42 (24, 33 ani), Ar43 (25, 337 s), Ar44 (26, 12 min), Ar45 (27, 21 s), Ar46 (28, 8,5 s), Ar47 (29, 1,23 s), Ar48 (30, 415 ms), Ar49 (31, 238 ms), Ar50 (32, 106 ms), Ar51 (33, 60 ms), Ar52 (34, 10 ms), Ar53 (35, 3 ms). Toate dezintegrările sunt de tip beta, sau prin emisia unui proton. Izotopi înrudiți sunt cei ai sulfului (S27-S30), clorului (Cl31-Cl37), potasiului (K39-K52). Prin dezintegrare beta Ar40 decade la Ca40 (88,8 %). Prin dezintegrare beta K40 (0,0117 %) decade la Ar40 și Ca40, determinarea acestor izotopi fiind utilizată pentru a estima vârsta rocilor sedimentare, respectiv a nivelurilor în arheologie.

COMPUȘI ANORGANICI: (în condiții excepționale) argonium (ArH) prezent în spațiul interstelar, diargon (ArAr) sub formă de molecule vibratoare, argoxonium (ArOH), ArNO₂, ArN₂, ArHN₂, ArHCO, ARCO₂ detectați doar în condiții de laborator, fluorohidruură de argon (HArF) stabilă la temperaturi de - 256 grade Celsius (17 K), compuși ai uraniului (CUO-Ar, CUO-Ar₃, CUO-Ar₄), cu beriliu (ArBeO, ArBeOCO₂)

COMPUȘI ORGANICI: sub acțiunea radiațiilor ultraviolete argonul poate reacționa cu compuși pentacarbonilici

ABUNDENȚĂ: Este al treilea cel mai abundent gaz din atmosfera terestră la o concentrație medie de 9340 ppm (0,934 %) ca volum și 12880 ppm (1,288 %) ca masă. Rezerva atmosferică totală a fost estimată la circa 65 trilioane de tone metrice. În Sistemul Solar se estimează că argonul reprezintă ca masă 77 ppm (0,0077 %). În crusta terestră este al 44-lea element ca abundență în concentrație medie de de 3,5 ppm (0,00035 %). În apa mărilor și oceanelor argonul ocupă ca masă $4,5 \times 10E-7 \text{ kg/litru}$, adică 0,45 ppm. Circa 99,6 % din argonul natural din atmosferă este Ar40, rezultat din dezintegrarea potasiului (K40). În Univers predomină însă Ar36.

RESURSE MINERALE: cantități minime, dar detectabile sunt în mineralele bogate în potasiu: silvină, salpetru, picromerit, leucit, polihalit

EXTRACȚIE: Se produce industrial prin distilarea fracționată a aerului, în paralel cu producția de azot și oxigen.

PRODUCȚIE ANUALĂ: Pentru anul 2022 valoarea globală a argonului produs a fost estimată la 6 miliarde

de dolari.

VALOARE ECONOMICĂ: Prețul mediu oscilează între 0,4 dolari/m³ în China și 4,1 dolari/m³ în SUA. Principalii exportatori de argon sunt (în milioane de dolari): Germania (42), China (31), Olanda (22), Canada (20), Belgia (19), SUA (14), Singapore (9), Malaezia (8). Principalii importatori de argon sunt (în milioane de dolari): Indonezia (23), SUA (22), Italia (20), Franța (16).

UTILIZĂRI: ca gaz inert pentru sudura cu arc electric, în procese industriale pentru conținutul substanțelor foarte reactive, în industria sticlei (pentru dublu glanț), în crame pentru îndepărtarea oxigenului, pentru conservarea alimentelor, în lămpi și becuri incandescente, în instalații laser, pentru cromatografie, în reactoare cu plasmă, calorimetru ATLAS, ca narcoleptic în medicină, ca izolator în ferestre de tip termopan, ca agent de păstrare a documentelor valoroase sau a substanțelor alterabile (mediu germ-free), pentru prevenirea incendiilor din aparatura electronică performantă, pentru eliminarea aerului din conductele de petrol și gaze, în amestec cu gaze naturale pentru a reduce riscul de explozie în motoare termice, ca izolator termic în costume de scafandru isopren.

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Se dizolvă în apă asemănător cu oxigenul și de 2,5 ori mai mult decât azotul. Este inert față de țesuturile vii, dar inhalat în cantități semnificative produce narcoză, narcolepsie, apoi asfixie. Se utilizează medical în accidente vasculare cerebrale pentru limitarea traumelor secundare generate de stress. Un domeniu modern de cercetare îl reprezintă plasma rece, respectiv un gaz ionizat format din radicali acizi, electroni, ioni pozitivi și negativi, atomi liberi, molecule, în stare de excitație, emițând cuante de radiație electromagnetică. Argonul dizolvat în apă crește capacitatea plantelor de a tolera solurile salin, aparent prin acțiune asupra amilazelor.

TOXICITATE: nu arde, nu explodează, nu este iritant sau toxic, în amestec cu gaze naturale scade riscul de explozie, argonul lichid produce arsuri termice, în cazul sudurii în mediu de argon muncitorii prezintă uneori lacrimare, fotofobie, cefalee, iritabilitate, anorexie, tuse, gură uscată și dureri musculare, dar toate aceste simptome au fost corelate mai degrabă cu prezența ozonului și a oxidului de azot (5 ppm) în mediul de lucru.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Argonul lichid trebuie manevrat la fel ca azotul lichid, cu prudență și echipament de protecție.

PROTECȚIA MEDIULUI: Argonul gaz nu are nici un impact semnificativ asupra mediului, dar procesul de producție implică un consum semnificativ de energie și producerea de gaze toxice cu impact asupra mediului. Astfel, doar pentru argonul inclus într-o fereastră termopan de 1,2 x 1,2 metri se consumă 1000-1500 MJ energie și se eliberează în atmosferă 95 kg CO₂, 1,2 Kg SO₂ și 0,4 NO₂. Eficiența ferestrelor cu strat izolator de argon crește până la 26 % atunci când se intercalează un strat de nanogel între două straturi de argon.

ISTORIC: A fost primul gaz nobil descoperit, în anul 1894, când Lord William Rayleigh și Sir William Ramsay de la University College London au separat o fracțiune nouă din aerul atmosferic, după ce au îndepărtat oxigenul, azotul, apa și dioxidul de carbon. Au numit noul element argon, de la grecescul argon cu sensul de inactiv. Până în anul 1957, simbolul elementului argon a fost A, transformat apoi în Ar. Mult timp a fost utilizat industrial doar pentru a îndepărta oxigenul din mediul de lucru: pentru prelucrarea metalelor, industria sticlei sau conservarea alimentelor. Modern se utilizează ca mediu germ-free sau mediu ignifug pentru aparatura electronică și în experimente de fizică nucleară pentru conținutul particulelor de plasmă.

DIVERSE: Laserul cu argon are numeroase aplicații medicale în oftalmologie, dermatologie, otologie și stomatologie, în primul rând pentru hemostaza vaselor capilare prin fotocoagulare, sau pentru necroliza celulelor tumorale prin fotocoagulare. În stomatologie, laserul are aplicații multiple ce includ: polimerizarea cimentului din obturații, tăierea unor țesuturi dure greu accesibile, ablația unor țesuturi dentare (dentina,

smalț), pulpotomie, lărgirea canalului dentar și sterilizarea, modificarea rădăcinilor dentare. În particular, laserul pe bază de argon are lungimea de undă de 488,514 nm cu o putere de 1-20 W și se utilizează pentru fotocoagulare și polimerizarea resinei.

BIBLIOGRAFIE:

- | | |
|-----------------------|--|
| L. Aldrich et all | Argon 40 in Potassium Minerals |
| Lawrence Clever | Argon - Solubility Data Series Volume 4 |
| John Vargo | Clinical applications of the argon plasma coagulator |
| C. Barrett et all | X-Ray Diffraction Study of Solid Argon |
| D. Nowrangi et all | Argon gas: a potential neuroprotectant and promising medical therapy |
| J. Dibartolomeo | The argon laser in otology |
| R. Bottomley et all | Argon Dating of Impact Craters |
| Qingsong Liu et all | Temperature dependence of magnetic susceptibility in an argon environment |
| G. Weir et all | Energy and environmental impact analysis of double-glazed windows |
| Bo Zhang et all | Explosion characteristics of argon/nitrogen diluted natural gaz-air mixtures |
| A. Sawinsky et all | Ocupational Hazards in argon-shielded welding |
| M. Jawad et all | An Overview: Laser Applications in Dentistry |
| S. Lovett | The use or argon at atmospheric pressure as Geiger counting gas in a counter |
| N. Buchanan et all | ATLAS liquid argon calorimeter front end electronics |
| M. Wachs et all | Argon: performance insulation for shared storage servers |
| X. Vrijdag et all | Argon used as dry suit insulation gas for cold-water diving |
| A. Abdelrady et all | Use of Insulation Based on Nanomaterials to Improve Energy Efficiency |
| Zhouheng Ye et all | Bustling argon: biological effect |
| A. Martusevich et all | Cold Argon Atmospheric Plasma for Biomedicine |
| Jun Wang et all | A New Discovery of Argon Functioning in Plants: Regulation of Salinity Tolerance |

32. Germaniu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 32, simbol chimic Ge, grupa 14 (IVA), perioada 4, bloc (orbital) p, număr CAS (atomic) 7440-56-4, număr EC 231-164-3, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3 p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p², are 2, 8, 18, 4 electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 72,630 u, rază atomică 122 picometri, rază de covalență 122 pm, rază van der Waals 211 pm, număr de oxidare (-4, -3, -2, -1, 0, +1) +2, +3, +4, amfoteric, prima energie de ionizare 762 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1537,4 kJ/mol, a treia energie de ionizare 3302,1 kJ/mol, a patra energie de ionizare 4144 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 9020 kJ/mol.

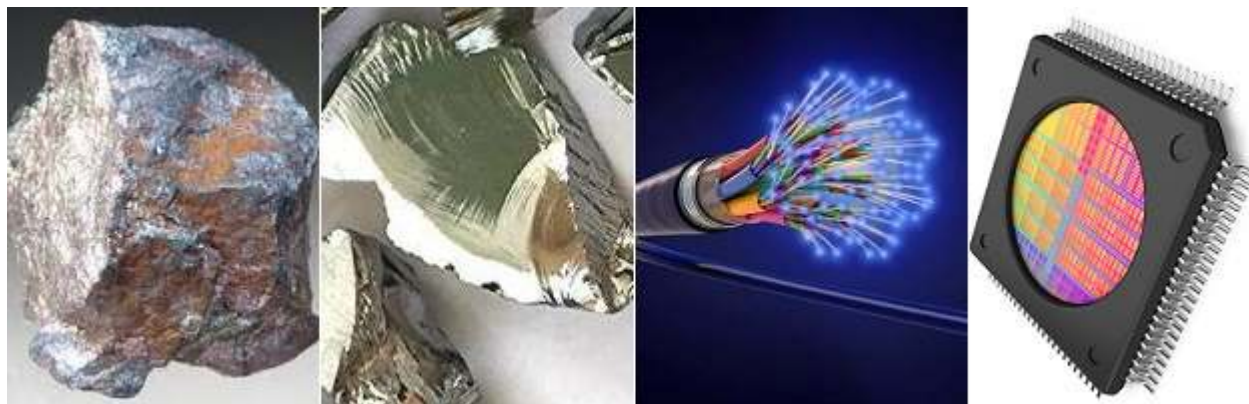
SPECTRUL ATOMIC: Linii caracteristice atomului de germaniu sunt la: 265,14 nm, 270,98 nm, 303,92 nm, 422,68 nm, 468,60 nm. Spectrul integral se întinde de la: 201,13 nm la 798,33 nm cu linii ample la 520,56 nm și 626,81 nm (NIST), respectiv de la: 191,24 nm la 994,66 nm cu linii semnificative la 231,42 nm și 237,91 nm (Kurucz). În spectrul vizibil se disting linii în albastru deschis, galben și roșu.

PROPRIETĂȚI FIZICE: solid, alb-gri, tare casant, punct de topire 938,25 grade Celsius (1211,40 K), punct de fierbere 2833 grade Celsius (3106 K), densitate 5,323 g/cm³ (lichid 5,60 g/cm³), energia de fuziune 36,94 kJ/mol, energia de evaporare 334 kJ/mol, capacitatea termică molară 23,22 J/molK, volum molar 13,646 cm³/mol, viteza sunetului 5400 m/s (la 20 grade Celsius)

STRUCTURĂ: cristale cubice cu fețe centrate, asemănătoare cu diamantul. La presiuni de peste 120 Kbar,

cristalele devin alungite, tetragonale cu fețe centrate, asemănătoare cu beta-Sn. Spontan, structura cristalină suferă mici deformări (extrudări) ce alterează proprietățile semiconductoare.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Ca reactivitate, primele trei energii de ionizare sunt echivalente cu cele ale fierului, manganului sau cobaltului, iar chimic se comportă asemănător cu siliciul sau staniul. Reacționează natural cu alte elemente pentru a forma compuși. În aer se oxidează lent la GeO_2 , se dizolvă lent în acizi tari încălziți. Tipic formează compuși în starea de oxidare 4, mai rar 2 și 3.



ALTE PROPRIETĂȚI: electronegativitate 2,01 (Pauling), expansiune termică 6 micrometri/(mK), conductivitate termică 60,2 W/(mK), rezistivitate electrică 1 ohm x m, cădere în bandă 0,67 eV (band gap), diamagnetic, susceptibilitatea magnetică molară $-76,84 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$, rezistență la compresiune 75 GPa, rezistență la rupere 41 GPa, duritate Moh 6 (topaz, oțel special), modul Young 103 GPa, se dilată prin solidificare, la fel ca siliciul, în stare pură este semiconductor iar în câmp magnetic puternic devine superconductor

IZOTOPI: Sunt descriși 32 de izotopi ai germaniului, dintre care 5 stabili: Ge^{70} (20,5 %), Ge^{72} (27,4 %), Ge^{73} (7,76 %), Ge^{74} (36,5 %), Ge^{76} (7,75 %). Alți doi izotopi se înjumătățesc la 270 zile (Ge^{68}) respectiv la 11,3 zile (Ge^{71}). Toți izotopii au câte 32 de protoni și 28-57 neutroni, după cum urmează: Ge^{60} (28, 30 ms), Ge^{61} (29, 39 ms), Ge^{62} (30, 129 ms), Ge^{63} (31, 142 ms), Ge^{64} (32, 63,7 ms), Ge^{65} (33, 30,9 s), Ge^{66} (34, 2,26 ore), Ge^{67} (35, 18,9 min), Ge^{68} (36, 271 zile), Ge^{69} (37, 39 ore), Ge^{70} (38, stabil), Ge^{71} (39, 11,5 zile), Ge^{72} (40, stabil), Ge^{73} (41, stabil), Ge^{74} (42, stabil), Ge^{75} (43, 82,8 min), Ge^{76} (44, stabil), Ge^{77} (45, 11,3 ore), Ge^{78} (46, 88 min), Ge^{79} (47, 19 s), Ge^{80} (48, 29,5 s), Ge^{81} (49, 7,6 s), Ge^{82} (50, 4,55 s), Ge^{83} (51, 1,85 s), Ge^{84} (52, 947 ms), Ge^{85} (53, 535 ms), Ge^{86} (54, 159 ns), Ge^{87} (55, 140 ns), Ge^{88} (56, 300 ns), Ge^{89} (57, 150 ns). Izotopii Ge^{60} - Ge^{69} se dezintegrează beta plus, iar izotopii Ge^{75} - Ge^{86} se dezintegrează beta minus. Ge^{61} se dezintegrează la galiu și prin emisia unui proton. Izotopi înrudiți sunt cei ai: zincului (Zn^{56} - Zn^{64}), galiului (Ga^{60} - Ga^{71}) și arsenului (As^{75} - As^{86}).

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (GeO_2 , GeO), sulfuri (GeS_2 , GeS), selenuri (GeSe_2 , GeSe), halogenuri (GeCl_4 , GeF_4 , GeI_4 , Ge_2Cl_6), hidruri (GeH_4). Poate forma compuși toate metalele (LiGe , NaGe , Mg_2Ge , Ca_2Ge , Mn_5Ge_3 , Fe_3Ge , FeGe_2 , NiGe , U_5Ge_3 , GeAs_2) cu densități între 2,2-14 g/cm³.

COMPUȘI ORGANICI: tetraetilgermaniu ($\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$), tetrametilgermaniu ($\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$)

ABUNDENȚĂ: În scoarța terestră germaniul este al 55-lea element ca abundență, la o concentrație medie de 1,5 ppm (0,00015 %), comparabil cu Sn (9,8 ppm), Cs (3 ppm), U (2,7 ppm), As (1,8 ppm). În solurile urbane, concentrația medie este de 1,8 ppm, comparabil cu Be (3,3 ppm), Mo (2,4 ppm), Bi (1,2 ppm), Sb (1 ppm). În apa mărilor și oceanelor, concentrația medie este de 5×10^{-11} Kg/litru, comparabil cu Ga, Zr, Ag, Hg, Pb. În corpul omenesc se găsesc doar urme de germaniu, la o concentrație medie de 5 ppm, fără a forma molecule esențiale.

RESURSE MINERALE: În natură se găsește exclusiv sub formă de compuși, în minerale rare, precum: germanit 9-10 %, argirodit 3,6-6,5 %, renierit, briartit, argutite, bartelkeite, kriesleite. Cantități apreciabile se extrag însă din blendă (sphalerite) ca fracțiune în procesul de extracție a zincului. Alte zăcămine de plumb, zinc, fier sau cupru pot conține concentrații exploatabile de germaniu, iar unele zăcămine de cărbune fosil pot conține până la 1,6 % săruri de germaniu.

EXTRACȚIE: Tipic se extrage ca subprodus al procesului de rafinare a zincului, din zăcămine de blendă ce conțin circa 0,3 % germaniu. O altă sursă industrială o reprezintă cenușa termocentralelor pe cărbune. Mașuritatea compușilor sunt sulfuri, transformate inițial în oxizi, prin calcinare. Din concentrat, germaniul se decantează în urma digestiei cu acid sulfuric, iar zincul se separă prin procedeul Waelz. Prin tratare cu acid clorhidric se obține tetraclorura de germaniu, hidrolizată apoi la oxid de germaniu, din care germaniul metalic se obține prin reducere cu hidrogen sau cu carbon (în cazul oțelurilor).

PRODUCȚIE ANUALĂ: Din totalul de 140 tone metrice, peste 95 tone se produc în China și alte 5 tone în Rusia. Principalii exportatori de oxizi de germaniu și zirconiu, în anul 2018, au fost (în mii de tone): China (16,2), SUA (4,1), Australia (3,36), Japonia (3,06), Africa de Sud (2,6), Uniunea Europeană (2). Peste 35 % din producția mondială provine din reciclări.

VALOARE ECONOMICĂ: În ultimii 20 de ani prețul germaniului a oscilat între 660 și 1900 dolari/kg.

UTILIZĂRI: Principalele aplicații sunt: fibre optice (35 % din producție), aparatură optică în infra-roșu (30 % din producție), catalizator pentru polimerizări (15 % din producție), aparatură electronică și panouri solare (15 % din producție), pentru aliaje în metalurgie (5 % din producție).

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu sunt descrise interacțiuni pozitive în fiziologia plantelor sau animalelor, în primul rând ca urmare a concentrației extrem de reduse din mediul natural. Nu există nici un fel de recomandare pentru monitorizarea germaniului în dietă, sau pentru suplimente minerale ce conțin și compuși de germaniu.

TOXICITATE: Sărurile solubile de germaniu (oxid, citrat, lactat) au o toxicitate redusă (comparativ cu arsenul), dar în unele cazuri au produs disfuncție renală, steatoză hepatică, neuropatie periferică, sau chiar decese. Doza toxică letală începe de la 2 000 mg/kg corp prin ingestie, sau de la 5 300 mg/m³ prin inhalare. Toxicitatea este mai mare asupra bacteriilor, decât asupra organismelor animale, probabil prin mecanisme de membrană (tulburări de permeabilitate). Unii compuși gazoși ai germaniului (tetraclorură, hidrură), pot fi inhalați și produc reacții puternic iritative. Cazurile de ingestie sunt rare.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Echipament de protecție standard: salopetă, cască sau bonetă, mănuși, ochelari sau mască de față. Suprafețele contaminate cu pudră de germaniu se spală cu multă apă. Nu arde, nu explodează, dar prin ardere eliberează fum toxic (aparat respirator). Incendiile se pot stinge cu apă, sau cu mijloace curențe (spumă, nisip, cenușă). Se păstrează în containere speciale, la adăpost de contact cu apa sau aerul, la temperatura camerei. În mediul industrial, concentrația pulberilor de germaniu nu trebuie să depășească 335 micrograme/m³ în aerul inspirat, iar doza ingerată incidentală să nu depășească 240 micrograme/kg corp/zi.

PROTECȚIA MEDIULUI: Date fiind cantitățile mici de substanță prelucrată, germaniul nu are impact asupra mediului, decât ca parte componentă a unor tehnologii industriale dominate de alte elemente chimice. Pentru organismele acvatice, germaniul din apele uzate este toxic începând de la doze de 70 miligrame/litru. În sedimentele marine germaniul poate atinge 19 mg/kg, în soluri depreciate poate atinge concentrații de 45 mg/kg, iar în sedimentele apelor uzate poate atinge 600 mg/kg. În doze de peste 1 000 miligrame/litru este

toxic pentru microorganisme.

ISTORIC: A fost izolat în anul 1886, de către chimistul Clemens Winkler de la Universitatea Freiberg, din mineralul argyrodite și denumit după patria descoperitorului (Germania). Timp de câteva decenii a prezentat interes pur științific. După anul 1940 au fost produse primele diode cu germaniu, inițial pentru dispozitive de tip radar. Primul tranzistor cu germaniu a fost fabricat în anul 1948, la Bell Labs. La sfârșitul anilor 1950, producția mondială a depășit 40 de tone metrice (44 tone). Tranzistoarele cu germaniu au intrat pe piață în anul 1948 și interesul față de acest element a crescut foarte mult, dar începând cu anul 1970 a fost înlocuit cu siliciu purificat (mult mai abundent). În epoca modernă, germaniul se utilizează pentru echipamente cu fibră optică, dispozitive optice în infraroșu sau catalizatori pentru polimeri organici. În anul 2005 industria semiconductorilor a consumat doar în SUA peste 230 miliarde de dolari.

DIVERSE: Dioxidul de germaniu (GeO_2), denumit și germania, se prezintă în natură sub formă de cristale tetragonale sau hexagonale, cu structură asemănătoare cu beta-cuarțul, în minerale precum argudite. Există și o formă amorfă de dioxid de germaniu (sticloasă), asemănătoare cu dioxidul de siliciu. La temperatura ambientală se formează cristale tetraedrice. La presiuni de peste 9 GPa cristalele devin hexagonale, iar la temperaturi de peste 15 GPa se formează cristale octaedrale. Cristalele de germaniu au un index de refracție mare, de 1,7, comparabil cu safirul (1,76), diamantul (2,41) sau oxidul de zinc (2,4), iar germaniul pur are cel mai ridicat indice de refracție (4-4,1) comparabil doar cu arsenura de galiu (3,9) și siliciu (3,48). Ca urmare, dispersia optică a luminii se face în benzi late, cu multiple aplicații pentru lentile angulare, microscopie, fibre optice, aparatură în infraroșu. Tipic, fibrele optice sunt un amestec de SiO_2 și GeO_2 . Dioxidul de germaniu este catalizator pentru producția PET-urilor (polietil tereftalat) și se utilizează ca dopant în producția de semiconductori. Principalele aplicații ca semiconductor sunt pentru aliaje de tip siliciu-germaniu. Aliajele cu alte metale, cum sunt cuprul, argintul, aurul sau aluminiul prezintă deasemenea proprietăți fizice extrem de interesante.

BIBLIOGRAFIE:

- | | |
|----------------------|---|
| E. Rochow et all | The Chemistry of Germanium, Tin and Lead |
| L. Bernstein | Germanium geochemistry and mineralogy |
| R. Holl et all | Metallogenesis of germanium - A review |
| R. Moskalyk | Review of germanium processing worldwide |
| Colin Fink et all | Electrodeposition and Electrowinning of Germanium |
| Cor Claves et all | Germanium Technologies - From Materials to Devices |
| Sanghyun Lee | Advanced Material and Device Applications with Germanium |
| Gudrun Kissinger | Silicon, Germanium and their Alloys - Growth, Defects, Impurities, Nanocrystals |
| C. Maiti et all | Applications of Silicon-Germanium Heterostructure Devices |
| Y. Shiraki et all | Silicon-germanium (Si-Ge) nanostructures |
| H.Tawancy et all | Effect of phase transitions in copper-germanium thin film alloys |
| Kazumi Wada et all | Photonics and Electronics with Germanium |
| A. Nayfeh et all | Silicon-Germanium Alloys for Photovoltaic Applications |
| J. Blakemore | Design of germanium for Thermometric Applications |
| W. Chen et all | Ultra-thin ultra-smooth and low loss silver films on a germanium wetting layer |
| H. Bracht et all | Diffusion and solubility of copper, silver and gold in germanium |
| G. Rosenfeld et all | Studies of the Acute and Chronic Toxicity of Germanium |
| Lingjun Li et all | Advances in Effect of Germanium or Germanium Compounds on Animals |
| Jiangfu Zheng et all | A review of public and environmental consequences of organic germanium |
| pubs.usgs.gov | Mineral Commodity Summary - Germanium |
| carlroth.com | Safety data sheet - Germanium |

33. Arsen

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 33, simbol chimic As, grupa 15 (VA), perioada 4, bloc (orbital) p, număr CAS (atomic) 7440-38-2, număr EC 231-148-6, configurație electronică $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^3$, are 2, 8, 18, 5 electroni pe stratul de valență.

ATOMUL: masă atomică 74,921 u, rază atomică 119 picometri, rază de covalență 119 (+/- 4) pm, rază van der Waals 185 pm, număr de oxidare (-3, -2, -1, 0, +1, +2), +3, +4, +5, amfoteric slab acid, prima energie de ionizare 947 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1798 kJ/mol, a treia energie de ionizare 2735 kJ/mol, a patra energie de ionizare 4837 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 6043 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 12310 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: Linii specifice atomului de arsen sunt la: 234,98 nm, 278,2 nm și 286,04 nm. Spectrul integral se întinde de la 228,81 nm la 289,87 nm (NIST), respectiv de la 175,42 nm la 992,30 nm, cu linii semnificative la 185,02 nm, 513,07 nm și 988,60 nm (Kurucz). În domeniul optic se observă numeroase linii se slabă intensitate, în toate culorile spectrului.

PROPRIETĂȚI FIZICE: solid, gri, galben sau negru, moale, casant, sublimează la 615 grade Celsius (887 K), punct triplu la 817 grade Celsius (1090 K) și presiune de 3628 KPa, densitate 5,727 g/cm³ (lichid 5,22 g/cm³), energia de fuziune (gri) 24,44 kJ/mol, energia de evaporare 34,76 kJ/mol, capacitatea termică molară 24,64 J/molK, volum molar 12,967 cm³/mol, viteza sunetului N/A, presiunea vaporilor 1 Pa la 280 C (553 K), 10 Pa la 323 C (596 K), 100 Pa la 373 C (646 K), 1000 Pa la 433 C (706 K), 10 000 Pa la 508 C (781 K), 100 000 Pa la 601 C (874 K).

STRUCTURĂ: cristalină rombohedrală. Are trei forme alotopice: 1. gri (alfa-As) formată din inele hexagonale interconectate, dispuse în dublu strat 2. galben, instabil, extrem de toxic, cu patru atomi dispuși tetrahedral, format prin răcirea bruscă a vaporilor 3. negru, sticlos și casant, slab conducător de electricitate

PROPRIETĂȚI CHIMICE: cea de a cincea energie de ionizare este mai mică decât a altor elemente (cu excepția Nb, Mb, Sb și La) iar cea de a treia mai mică decât a celorlalte elemente mici (cu excepția Sc și Ti), compușii săi sunt preferențial în starea 5 sau 3 de oxidare. Formează compuși covalenți cu majoritatea nemetalelor. În aer, dacă este încălzit se oxidează la trioxid, cu miros de usturoi. Arde în oxigen pur cu formare de trioxid, iar în fluor formează pentafluorură. Reacționează cu acizii tari, dar este inert față de apă și baze. Cu alte metale formează arsenuri. Este un puternic oxidant pentru starea de oxidare 5.



ALTE PROPRIETĂȚI: electronegativitate 2,18 (Pauling), expansiune termică 5,6 micrometri/(mK), conductivitate termică 50,2 W/(mK), rezistivitate electrică 333 nanoOhmi x m, diamagnetic, susceptibilitate magnetică molară $-5,5 \times 10E-6$ cm³/mol, modul Young 8 GPa, rezistență la compresiune 22 GPa, duritate Moh 3,5 (calcit, fluorit, fier), semiconductor cu o cădere în bandă de 1,2-1,4 eV (în stare amorfă).

IZOTOPI: Sunt descriși 33 de izotopi, dintre care doar As75 (100 %) este stabil, iar As73 și As74 se înjumătățesc în 80,3 respectiv 17,8 zile. Restul radioizotopilor sunt puternic instabili. Toți izotopii au 33 de protoni și 31-59 de neutroni, după cum urmează: As64 (31, 40 ms), As65 (32, 170 ms), As66 (33, 95 ms), As67 (34, 42,5 s), As68 (35, 151,6 s), As69 (36, 15,2 min), As70 (37, 52,6 min), As71 (38, 65,28 ore), As72 (39, 26 ore), As73 (40, 80,3 zile), As74 (41, 17,77 zile), As75 (42, stabil), As76 (43, 1,09 zile), As77 (44, 38,83 ore), As78 (45, 90,7 min), As79 (46, 9,01 min), As80 (47, 15,2 s), As81 (48, 33,3 s), As82 (49, 19,1 s), As83 (50, 13,4 s), As84 (51, 4,02 s), As85 (52, 2,02 s), As86 (53, 945 ms), As87 (54, 568 ms), As88 (55, 300 ms), As89 (56, 200 ms), As90 (57, 80 ms), As91 (58, 50 ms), As92 (59, 30 ms). Izotopii As64-As74 se dezintegrează beta plus, iar izotopii As76-As89 se dezintegrează beta minus. Izotopi înrudiți sunt cei ai germaniului (Ge59-Ge76) și seleniului (Se74-Se89).

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (As₂O₃, As₂O₅), sulfuri (As₂S₃, As₄S₃, As₄S₄), halogenuri (AsF₅, AsCl₃, AsCl₅), arsenuri (Cu₆As, Cu₃As, FeAs₂, NiAs, NiAs₂, PtAs₂, GaAs, InAs, AlAs, Cd₃As₂)

COMPUȘI ORGANICI: cacodyl (tetrametildiarsenura), salvarsan (arsfenamină, neoarsfenamină), acid metanarsonic, roxarsone (acid fenilarsonic), lewisite (clorovinil arsen diclorură). Compușii organici ai arsenului se utilizează în pesticide, fungicide și gaze de luptă.

ALIAJE: bronzuri naturale cu arsen, cu cupru (0,5 % As scade conductivitatea electrică a cuprului cu 34 %, iar 0,05 % As cu 15 %), cu plumb (în baterii), cu galiu, indiu, cadmiu sau aluminiu (în semiconductori)

ABUNDENȚĂ: Este al 53-lea element ca abundență în scoarța terestră, la o concentrație medie de 1,8 ppm (0,00018 %). În solurile urbane concentrația medie este de 16 ppm dar poate atinge și concentrații de 100 ppm (mg/kg). În apa mărilor și oceanelor concentrația medie este de $3,7 \times 10E-9$ Kg/l (1,5-4 micrograme/litru) iar în apele curgătoare poate atinge 10 micrograme/litru. În aerul atmosferic nu depășește concentrații de 3 nanograme/m³. În plante și vegetație poate atinge concentrații de 0,4 ppm (400 micrograme/kg) iar în corpul omenesc atinge concentrații de până la 260 micrograme/kg, pentru un total de 15-20 mg.

RESURSE MINERALE: sub formă de oxizi (As₂O₅) și sulfuri (As₄S₄) în: arsen nativ (98 %), realgar (70 %), auripigment (61 %), skorodit (50 %), hoernesit (46 %), gersdorfit (45 %), glaucodot (45 %), arsenopirit (44-48 %), cobaltină (43-45 %), olivenit (39-40 %), eritrit (38 %), annabergit (37-38 %), farmacosiderit (37-40 %), tirolit (26-27 %), lorandit (21-23 %), enargit (18 %), proustit (15 %), pitticit (13-39 %). Sub formă de arsenuri în: skutterudit (72-80 %), saflorit (70-72 %), lollingit (71-73 %), rammelsbergit (68-72 %), nichelină (56-57 %), domeykit (28-30 %) și în alte zeci de minerale. Este prezent în concentrații semnificative și în zăcămintele de cupru sau fier (arsenopirit, enargit, olivenit, tannantit, malachit, azurit).

EXTRACȚIE: Arsen se găsește în natură și în stare pură, tipic în depozitele vulcanice de sulf, dar se extrage mai ales din minerale precum arsenopirită, pirită sau realgar. Arsenul metallic este o fracțiune în procesele de extracție industrială a altor metale, precum cupru, plumb sau aur.

PRODUCȚIE ANUALĂ: În jur de 60 000 tone. Principalii producători (în tone) sunt: China (25 000), Maroc (8 800), Rusia (1500), Belgia (1 000).

VALOARE ECONOMICĂ: Ca reactiv chimic prețurile oscilează între 100-4000 dolari/kg (2,5-5 dolari/gram) iar pentru trioxidul de arsen prețurile oscilează între 400-500 dolari/kg.

UTILIZĂRI: Arsenura de galiu este un material semiconductor utilizat în electronică și producția de panouri solare. Aliajele cu plumb se utilizează pentru baterii auto. În agricultură se utilizează ca insecticid, fungicid și bactericid. În medicină se utilizează ca agent necrozant sau citostatic, în terapia tumorilor maligne. Pigmenți minerali pe bază de arsen se utilizează în industria ceramică și în industria sticlei. Numeroase vopsele și substanțe anticorozive conțin compuși de arsen.

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu are nici un rol demonstrat în fiziologia umană, dar unele bacterii anaerobe utilizează oxizi de arsen pentru a produce energie prin reducerea acestora la arsenuri. Algele și ciupercile concentrează arsenul, uneori până la 1300 mg/kg, în condițiile în care aportul alimentar zilnic nu trebuie să depășească 10-50 micrograme/zi. În organismul uman se elimină prin urină (este dializabil), timpul de înjumătățire plasmatică fiind de 4 zile. Principalele surse alimentare de arsen sunt (în ppm adică mg/kg): scoicile (27-64), carnea de crab (27-52), racul (12-54), homarul (3-54), creveții (1-42), carnea de ton (1-4), orezul (0,1-4), salata verde (0,1-4), roșiile (0,1-3), orzul (0,1-2), ciocolata (0,1-1,5), merele (0,1-2). Pentru solurile agricole din Europa concentrația medie în arsen este de 5-6 ppm (mg/kg), de trei ori mai mare în Sudul continentului (8-10 mg/kg în zone aride) decât în Nord (2,5-8 mg/kg).

TOXICITATE: Arsenul este un toxic redutabil, responsabil pentru peste 200 milioane de îmbolnăviri anual, în special prin apă freatică contaminată (5 mg/l) cu numeroase cazuri în Brazilia, Bangladesh, Afganistan sau Australia. În regiuni cu activitate vulcanică, apele pot conține arsen până la 50 mg/litru. Intoxicații accidentale se produc prin aplicarea de pesticide, sau în metalurgie, prin prelucrarea cuprului. Este toxic prin ingestie, inhalare sau contact direct cu pielea, este cancerigen. Produce gastrită, enterocolită, ulceratii și perforații ale tubului digestiv, insuficiență hepatică și renală. Nu arde, dar eliberează fum extrem de toxic (arsine AsH₃). Incendiile se pot stinge cu mijloace obișnuite. Trioxidul de arsen combinat cu acetat de cupru formează o otravă puternică cunoscută sub denumirea de Verde de Paris, larg utilizată în trecut pentru dezinsecție și deratizare. Doza letală este în jur de 22 mg/kg corp, iar doza toxică începe de la 5 mg/kg corp.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Echipament de protecție standard: salopetă, bonetă, mănuși, ochelari, mască respiratorie. Suprafețele contaminate se spală cu multă apă. Tratamentul intoxicațiilor constă din îndepărtarea toxicului (prin orice mijloace), dializă și substanțe chelatoare. Reacționează exoterm cu aluminiu, halogeni, acid azotic, metale alcaline, agenți reducători. Din solurile contaminate arsenul se poate extrage cu acid azotic (soluție 5 %). Valoarea maximă admisă în produsele alimentare este de 500 ppb (500 nanograme/kg).

PROTECȚIA MEDIULUI: Circa 25 % din arsenul atmosferic este produs de erupții vulcanice, iar restul provine din aplicații de pesticide sau din metalurgia cuprului. În zone deșertice din Asia și America, intoxicația cronică cu arsenuri este endemică și se datorează contaminării pânzelor de apă freatică de adâncime. Concentrația maximă admisibilă în apa potabilă este de 10-50 ppb (micrograme /litru). În mediu industrial, expunerea maximă acceptabilă este de 0,010 mg/m³ în aerul inspirat. Pentru pești DL50 este de 28 mg/litru, pentru nevertebrate acvatice doza toxică letală începe de la 0,86 mg/litru iar pentru alge doza toxică începe de la 0,04 mg/litru. În stațiile de tratare a apelor uzate arsenul se extrage prin coagulare și precipitare cu săruri de fier sau aluminiu (Fe₂(SO₄)₃, Al₂(SO₄)₃).

ISTORIC: Pigmentul auriu al unor minerale ce conțin sulfuri de arsen (auripigment) a fost cunoscut și apreciat încă din antichitate, în special pentru că era și un excelent strat protector pentru obiectele din lemn. Timp de secole a fost utilizat ca otravă, în special împotriva rozătoarelor și fungilor, dar nu rare ori și împotriva dușmanilor. Primul test pentru detectarea prezenței arsenului în alimente a fost publicat de James Marsh în anul 1835, prin tratarea probei cu acid sulfuric și zinc (arsenul degajat are miros specific de usturoi). Prezent în numeroase minerale, arsenul a contaminat în cursul istoriei numeroase bronzuri și produse

metalurgice iar vaporii de arsen emanați au ucis mii de muncitori. În evul mediu, metalurgiștii utilizau porumbei, sau alte păsări mici, pentru a detecta prezența gazelor nocive. Începând cu secolul al XVIII-lea a fost utilizat în industria hârtiei, drept conservant. Înainte de era antibioticelor, compuși organici de arsen (salvarsan) se utilizau ca dezinfectant sau substanțe antimicrobiene. În epoca modernă, principalele aplicații sunt ca insecticid și fungicid.

DIVERSE: O problemă de interes global o prezintă intoxicațiile cronice din zonele cu apă freatică contaminată. Deși nu este un element abundent, arsenul realizează concentrații mari în unele minerale, în special în zonele cu activitate vulcanică unde sunt principalele zăcăminte polimetalice. Ca urmare este prezent în concentrații toxice în numeroase zăcăminte de cupru, fier sau zinc, punând în pericol viața lucrătorilor și a locuitorilor din zonă. Singura soluție profilactică constă din monitorizarea atentă a tuturor surselor de apă potabilă și tratamentul apelor contaminate. Lăsând însă la o parte aspectele toxicologice, arsenul este un element chimic extrem de valoros pentru progresul civilizației umane.

BIBLIOGRAFIE:

- | | |
|---------------------|---|
| A. Gomez-Camineo | Arsenic and Arsenic Compounds |
| S. Fendorf et all | Arsenic Chemistry in Soils and Sediments |
| E. Deschamps et all | Arsenic: natural and anthropogenic |
| Berk Bozkurt | Solar Cell and Solar Panel Production |
| O. Oklobia et all | Development of arsenic doped Cd(Se,Te) absorbers for thin film solar cells |
| Kevin Henke | Arsenic - Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment |
| W. Frankenberger | Environmental Chemistry of Arsenic |
| A. Welch et all | Arsenic in Ground Water - Geochemistry and Occurrence |
| S. Srivastava | Arsenic in Drinking Water and Food |
| M. Hasanuzzman | Mechanisms of Arsenic Toxicity and Tolerance in Plants |
| S. Flora | Handbook of Arsenic Toxicology |
| M. Kumaresan | Overview of speciation chemistry of arsenic |
| J. Alexander et all | Scientific Opinion on Arsenic in Food |
| F.T. Jones | A Broad View of Arsenic |
| T. Tarvainen et all | Arsenic in agricultural and grazing land soils of Europe |
| X. Liu et all | Arsenic pollution of agricultural soils by concentrated animal feeding operations |
| Z. Shabbir et all | Use of agricultural bio-wastes to remove arsenic from contaminated water |
| F. Knowles et all | The biochemistry of arsenic |
| sigmaldrich.com | Arsenic - Safety Data Sheet |

34. Seleniu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 34, simbol chimic Se, grupa 16 (VIA), perioada 4, bloc (orbital) p, număr CAS (atomic) 7782-49-2, număr EC 231-957-4, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3 p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p⁴, are 2, 8, 18, 6 electroni pe stratul de valență.

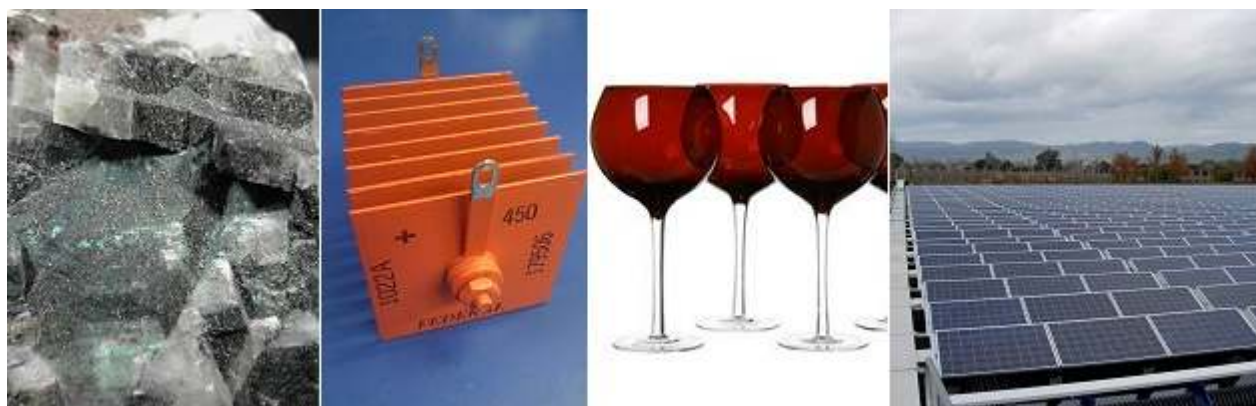
ATOMUL: masă atomică 78,971 u, rază atomică 120 picometri, rază de covalență 120 (+/- 4) pm, rază van der Waals 190 pm, număr de oxidare (-2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5, +6, acid puternic, prima energie de ionizare 941 kJ/mol, a doua energie de ionizare 2045 kJ/mol, a treia energie de ionizare 2973 kJ/mol, a patra energie de ionizare 4144 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 6590 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 7880 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 14990 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: Nu sunt linii specifice atomului de seleniu. Spectrul integral se întinde de la 203,98 nm la 760,68 nm (NIST), respectiv de la 190,09 nm la 903,85 nm, singurele linii observabile fiind la: 203,99 nm, 206,28 nm, 207,48 nm, 216,42 nm, 891,88 nm și 900,85 nm. Nu sunt linii puternice observabile în domeniul vizibil.

PROPRIETĂȚI FIZICE: solid, gri, roșu cărămiziu sau negru, moale, friabil, punct de topire 221 grade Celsius (494 K), punct de fierbere la 686 grade Celsius (958 K), punct critic la 1493 grade Celsius (1766 K) și presiune de 27,2 MPa, densitate gri 4,81, alpha 4,39, vitros 4,28 g/cm³ (lichid 3,99 g/cm³), energia de fuziune gri 6,69 kJ/mol, energia de evaporare 95,48 kJ/mol, capacitatea termică molară 25,36 J/molK, volum molar 17,547 cm³/mol, viteza sunetului 3350 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 227 C (500 K), 10 Pa la 279 C (552 K), 100 Pa la 344 C (617 K), 1000 Pa la 431 C (704 K), 10 000 Pa la 540 C (813 K), 100 000 Pa la 685 C (958 K).

STRUCTURĂ: mai mulți alotopi în funcție de temperatură: amorf, cărămiziu la preparare, devine repede negru vitros, format din inele polimerice cu până la 1000 de atomi/inel, apoi devine gri la temperatura de 180 grade Celsius. Seleniul roșu are trei forme alotope alfa, beta și gama, cu cristale monoclinice și inele formate din câte opt atomi, cu distanța de 233,5 pm între inele. Seleniul gri este hexagonal și formează lanțuri polimerice cu distanța de 237,3 pm între inele.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: A treia și a patra energie de oxidare sunt ceva mai mici decât pentru metalele comune, formează compuși preferențial în stările de oxidare 2, 4 și 6. Nu se oxidează în aer și rezistă la atacul acizilor slabi. În prezența acizilor reducători puternici formează poliselenide.



ALTE PROPRIETĂȚI: electronegativitate 2,55 (Pauling), expansiune termică 37 micrometri/(mK), conductivitate termică 0,519 W/(mK), rezistivitate electrică 333 nanoOhmi x m, diamagnetic, susceptibilitate magnetică molară $-25,5 \times 10E-6$ cm³/mol, modul Young 10 GPa, rezistență la compresiune 8,3 GPa, rezistență la rupere 3,7 GPa, duritate Moh 2 (ghips, lemn, plastic), semiconductor (cel gri) cu o cădere în bandă de 1,2-1,4 eV (în stare amorfă), izolator electric (cel roșu).

IZOTOPI: Sunt descriși 30 de izotopi ai seleniului dintre care 6 sunt stabili: Se74 (0,86 %), Se76 (9,23 %), Se 77 (7,60 %), Se78 (23,7 %), Se 80 (49,8 %), Se82 (8,82 %), Se 79 se înjumătățește la 327 000 de ani, iar Se74 se înjumătățește la 120 de zile. Toți izotopii au 34 de protoni și 31-60 neutroni, după cum urmează: Se65 (31, 50 ms), Se66 (32, 33 ms), Se67 (33, 133 ms), Se68 (34, 35,5 s), Se69 (35, 27,4 s), Se70 (36, 41 min), Se71 (37, 4,74 min), Se72 (38, 8,4 zile), Se73 (39, 7,15 ore), Se74 (40, stabil), Se75 (41, 120 zile), Se76 (42, stabil), Se77 (43, stabil), Se78 (44, stabil), Se79 (45, 327 000 ani), Se80 (46, stabil), Se81 (47, 18,5 min), Se82 (48, stabil), Se83 (49, 22,3 min), Se84 (50, 3,1 min), Se85 (51, 31,7 s), Se86 (52, 15,3 s), Se87 (53,5,5 s), Se88 (54, 1,5 s), Se89 (55, 0,4 s), Se90 (56, 300 ms), Se91 (57, 270 ms), Se92 (58, 100 ms), Se93 (59, 50 ms), Se94 (60, 20 ms). Izotopii Se65-Se73 se dezintegrează beta plus, iar izotopii Se79-Se92 se dezintegrează beta minus. Izotopii înrudiți sunt cei ai: arsenului (As65-As75), germaniului (Ge64-Ge68) și

bromului (Br78-Br92).

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (SeO_2 , SeO_3), halogenuri (SeF_6 , SeCl_4 , Se_2Cl_2), hidruri (H_2Se), halogenați (SeOF_2 , SeOCl_2), selenuri metalice (HgSe , PbSe , CuSe_2 , Al_2Se_3), nitriți (Se_4N_4), cianuri (KSeCN)

COMPUȘI ORGANICI: acid selenenic, acid selenonic, tioselenide, glotation oxidaza, thioredoxin reductaza, selenocisteina, selenometionina

ABUNDENȚĂ: Este al 69-lea element ca abundență în scoarța terestră, la o concentrație medie de 0,05 ppm (50 micrograme/kg), comparabilă cu Ag (0,075 ppm), Bi (0,0085 ppm) sau Au (0,004 ppm). În solurile urbane și în vegetație concentrația medie nu depășește 1 mg/kg. În apa mărilor și oceanelor concentrația medie este de 2×10^{-10} kg/litru, comparabilă cu Cr, Ni, Cu sau Mn (în medie 0,5 micrograme/litru). În aerul atmosferic Se nu depășește 1 nanogram/ m^3 . În corpul uman reprezintă 190×10^{-9} % adică în jur de 15 mg.

RESURSE MINERALE: sub formă de selenuri metalice în: eucairite (Cu_2Se și AgSe) 33 %, argentit 1 %, joseit 0-1 %, tareanidit 0-2 %, achvalite, athabascaite, clausthalite, ferroselite, penroseite, stilleite, umangite. Este un produs secundar în depozitele de sulf polimetalice, în special sub formă de selenuri de cupru, nichel sau plumb.

EXTRACȚIE: Este un produs fracționat în procesul de purificare a sulfurilor metalice, în special de cupru. Se purifică prin electroliză, în paralel cu sulful. Se extrage și din rezidul fabricilor de acid sulfuric. Chimic se izolează inițial dioxidul de sulf prin oxidarea minealelor cu carbonat de sodiu, apoi oxidul este lăsat în apă, acidificat iar seleniul este precipitat cu dioxid de sulf.

PRODUCȚIE ANUALĂ: Circa 3 300 de tone în anul 2020, principalii producători fiind (în tone): China (1120), Japonia (780), Germania (700), Belgia (200), Rusia (195), Canada (173), SUA (150), Mexic (100), Filipine (100), Finlanda (84), Polonia (74).

VALOARE ECONOMICĂ: Prețul mediu a oscilat între 16-30 dolari/kg

UTILIZĂRI: ca pigment mineral roșu pentru sticlă (50 % din producție), ca electrolit pentru purificarea manganului (2 kg Se pentru o tonă de Mn), în compoziția unor aliaje de bronz (înlocuiește plumbul), în baterii Li-Se (în locul sulfului), în celule solare ca fotoabsorbant (pentru senzori), în detectoare de radiație X ca fotoconductor, ca semiconductor în stabilizatoare de tensiune, pentru catalizarea unor reacții de polimerizare, pentru fotocopiere și exponometrie, în cristalografia cu raze X, ca sursă de radiație gamma în radiologie (Se^{75}), fibre optice cu miez din sticlă fosfatică.

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: În doze mici, seleniul este un cofactor esențial pentru enzime antioxidante cu rol în neutralizarea radicalilor liberi de oxigen. La om are efecte anti-tiroidiene și anti-inflamatoare. Seleniul se concentrează în anumite specii de plante și pești prin formarea de compuși organici stabili. La pești, se fixează în locul fierului în molecule de hemoglobină având ca rezultat scăderea oxigenării în branhiile și scăderea fertilității prin hipoxie hepatică și ovariană. În apele intens poluate apar și malformații embrionare, tipic prin deformări ale aripioarelor dorsale. Zoo-planctonul poate concentra seleniul organic de peste 200 000 de ori față de concentrația din apa oceanului, iar fito-planctonul concentrează seleniul anorganic de până la 3000 de ori. Întoxicația cu seleniu se transmite de la o generație la alta, prin icre, iar capacitatea de reproducere scade începând de la concentrații de 7 micrograme/litru (de 15 ori mai mult decât în apă). Principalele alimente bogate în seleniu sunt carnea, semințele și ciupercile.

TOXICITATE: Este un toxic extrem de puternic (categoria 3) dacă este ingerat sau inhalat. În doze mici seleniul este un micronutrient util organismului, dar doza zilnică nu trebuie să depășească 50-70 micrograme/zi. Intoxicația cu seleniu începe de la doze de 400 micrograme/zi și se produce mai ales prin exces de polivitamine și suplimente farmaceutice. Primele semne ale intoxicației se manifestă prin tulburări neurologice, alopecie și unghii friabile, urmate de ciroză hepatică sau edem pulmonar. Intoxicația este asemănătoare cu cea prin arsen, dar se produce la doze mult mai mici (2-3 miligrame/zi). Hidrura de seleniu este un gaz coroziv, extrem de toxic. În mediu profesional, doza maximă de seleniu în aerul inspirat trebuie să nu depășească 0,1 mg/m³. De la concentrații de 1 mg/m³ seleniul este un pericol imediat pentru sănătate.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Mijloace standard de protecție: salopetă, bonetă, mănuși, ochelari, mască de față. Suprafețele contaminate se spală cu multă apă. Copiii trebuie să evite contactul cu substanțele din baterii sau aparatură electronică fotosensibilă, display-uri sau led-uri. Nu arde dar în incendii emite fun extrem de toxic. Incendiile se pot stinge cu mijloace uzuale, inclusiv cu apă. Sărurile de seleniu nu trebuie să ajungă în sol sau în apele uzate (se tratează ca substanțe toxice).

PROTECȚIA MEDIULUI: Deși este mult mai toxic decât arsenul, seleniul este rare ori un pericol real, deoarece abundența sa naturală este extrem de scăzută iar seleniul industrial se utilizează în circuit închis. Contaminarea solului se poate face prin produse electronice dezactivate neglijent (baterii, ecrane cu LED-uri, panouri solare, aparatură foto, reactivi foto). Contaminarea apelor se poate face prin ape industriale netratate. Erupțiile vulcanice sunt o sursă accidentală de contaminare cu seleniu, atunci când erupția penetrează roci fosfatice, calcaroase sau depozite de cărbune. Prin eroziune, seleniul se eliberează mai ales din roci sedimentare. În minele de fosfat se pot atinge în steril concentrații de până la 2 000 micrograme/litru iar în depozitele de cărbune concentrația poate atinge 3,9 mg/kg. Din termocentrale pe cărbune seleniul ajunge în atmosferă ca dioxid de seleniu. Este important ca reciclarea seleniului din produsele electronice să se facă în condiții standardizate.

ISTORIC: A fost descoperit în anul 1817 de chimiștii Jacob Berzelius și Johan Gottlieb Gahn, în cursul procesului de fabricare a acidului sulfuric. Probele de pirită de la una dintre mine au produs în camera de plumb un produs de precipitare roșietic, despre care au crezut inițial că este arsen. Mirosul de usturoi a condus însă spre noi analize, iar noul element a fost denumit inițial Pământ (Earth) deoarece avea proprietăți asemănătoare cu telurul, apoi a fost redenumit după satelitul nostru natural. Willoughby Smith a observat în anul 1873 o modificare a conductivității electrice în funcție de lumină (fotosensibilitate) astfel că seleniul a fost utilizat apoi pentru senzori optici. Alexander Graham Bell a inventat în anul 1879 photofonul, un telefon ce utilizează lumină modulată în locul curentului electric. Începând cu anul 1930, seleniul a fost utilizat ca semiconductor, pentru a înlocui porțile de cupru-oxid, dar începând cu anul 1970 a fost înlocuit de circuitele cu siliciu. După anul 1980 s-a identificat selenocisteina, și codificarea sa genetică prin codonul UGA, semn că interacțiunea cu organismele biologice are un corespondent în codul genetic.

DIVERSE: Cele mai vechi relatări referitoare la intoxicații cronice cu seleniu provin din America, unde sunt endemice mai multe specii de plante ce concentrează seleniul până la doze toxice. În anul 1560, părintele Pedro Simon a descris în Columbia o boală endemică ce afecta ierbivorele și păsările de curte, iar la om se manifesta prin căderea părului și albirea unghiilor. În Mexic, o boală similară a afectat caii de cavalerie, după deschiderea minei de cupru de la Guanajuato. În SUA, medicul chirurg T. C. Madison a descris în anul 1857 o boală similară doar la caii de cavalerie de la Fort Randall care au păscut pe malul drept al râului Missouri: inflamație și supurație a buzelor, inflamație și supurație a pielii de pe picioare la limita cu copita, căderea părului din coamă și coadă. Au fost identificate speciile de plante care concentrează seleniul: *Astragalus* (unghia gaii, mazărice) cu 24 de specii și varietăți, *Xylorhyza tortifolia* (albăstrele), *Oonopsis* (gălbenele), *Stanleya elata* (prince's plum). Alte 81 de specii de plante concentrează seleniul în doze moderate. Tipic plantele din aceste genuri sunt adaptate zonelor aride, semi-deșertice. Etichetate ca buruieni, aceste plante și-au găsit diverse aplicații în medicina populară, în special pentru afecțiuni ale pielii.

BIBLIOGRAFIE:

- E. Arner History of Selenium Research
 A. Devillanova et all Handbook of Chalcogen Chemistry
 I. Rosenfeld et all Selenium - Geobotany, Biochemistry, Toxicity and Nutrition
 Victor Preedy Selenium - Chemistry, Analysis, Function and Effects
 G. Floor et all Selenium in volcanic environments: A review
 Lei Wang et all Selenium in Chinese coals: distribution, occurrence and health impact
 G. Tang et all Selenium semiconductor core optical fibres
 Peng Liu et all Photoconductivity of single-crystalline selenium nanotubes
 Y. Wu et all N-Type diamond semiconductor induced by co-doping selenium and boron
 T. Youngman Semitransparent selenium solar cells as a top cell for tandem photovoltaics
 K. Wang et all Selenium as a photoabsorber for inorganic-organic hybrid solar cells
 Bernhard Michalke Selenium - Molecular and Integrative Toxicology
 R. Shamberger Biochemistry of selenium
 P. Chapman et all Ecological Assessment of Selenium in the Aquatic Environment
 W. Frankenberger Environmental Chemistry of Selenium
 S. Okonji et all Environmental Impacts of Selenium Contamination
 E. Hullebusch Bioremediation of Selenium Contaminated Wastewater
 A. Gustafson Recyclin of high purity selenium from CIGS solar cell waste materials
 G. Genchi et all Biological Activity of Selenium and Its Impact on Human Health
 carlroth.com Selenium - Safety data sheet

35. Brom

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 35, simbol chimic Se, grupa 17 (VIIA), perioada 4, bloc (orbital) p, număr CAS (atomic) 7726-95-6, număr EC 231-778-1, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3 p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p⁵, are 2, 8, 18, 7 electroni pe stratul de valență.

ATOMUL: masă atomică 79,904 u, rază atomică 120 picometri, rază de covalență 120 (+/- 3) pm, rază van der Waals 185 pm, număr de oxidare -1, +1, +2, +3, +4, +5, +7, acid puternic, prima energie de ionizare 1139 kJ/mol, a doua energie de ionizare 2103 kJ/mol, a treia energie de ionizare 3470 kJ/mol, a patra energie de ionizare 4650 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 5760 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 8550 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 9940 kJ/mol, a opta energie de ionizare 18600 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: o linie spectrală caracteristică atomului de brom este la 827 nm. Spectrul integral se întinde de la: 436,51 nm la 793,87 nm cu linii intense la 447,77 nm, 452,56 nm, 470,49 nm, 734,85 nm (NIST). În domeniul optic vizibil se distinge o linie intensă de culoare roșie.

PROPRIETĂȚI FIZICE: lichid, roșu maroniu, punct de topire -7,2 grade Celsius (265,8 K), punct de fierbere la 58,8 grade Celsius (332 K), punct triplu la -7,1 grade Celsius (265,9 K) și 5,8 KPa, punct critic la 315 grade Celsius (588 K) și presiune de 10,34 MPa, densitate lichid 3,1028 g/cm³, energia de fuziune 10,571 kJ/mol, energia de evaporare 29,96 kJ/mol, capacitatea termică molară 75,69 J/molK, volum molar 19,78 cm³/mol, viteza sunetului 206 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la -88 C (185 K), 10 Pa la -72 C (201 K), 100 Pa la -53 C (220 K), 1000 Pa la -29 C (244 K), 10 000 Pa la 3 C (276 K), 100 000 Pa la 59 C (332 K). La temperatura camerei se evaporă rapid formând vapori roșietici maronii.

STRUCTURĂ: cristale ortorombice, în straturi, distanța dintre doi atomi fiind de 227 pm, față de 228 pm pentru moleculele în stare gazoasă. Distanța dintre două molecule este de 331 pm iar distanța dintre două straturi alăturate este de 399 pm. Cu urmare, bromul solid este un foarte slab conducător de electricitate și căldură. La presiuni de peste 55 GPa, se face tranziția spre o structură ortorombică cu fețe centrate și proprietăți metalice.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: cea de a șaptea energie de ionizare este mai mică decât a celorlalte elemente, comparabilă doar cu Ru (9570), Sr (10230), Kr (10710) sau Cl (11018). Extrem de reactiv nu se găsește în natură decât sub formă de compuși. Sărurile solubile în apă, se acumulează în mări și oceane (de trei ori cât clorul). Este un agent oxidant mai slab decât clorul dar mai puternic decât iodul. În schimb este un agent reducător mai puternic decât clorul, dar mai slab decât iodul. Formează compuși cu toate elementele chimice, inclusiv cu metalele prețioase și gazele rare.



ALTE PROPRIETĂȚI: electronegativitate 2,96 (Pauling), expansiune termică 37 micrometri/(mK), conductivitate termică 0,122 W/(mK), rezistivitate electrică $7,8 \times 10^{10}$ Ohmi x m, diamagnetic, susceptibilitate magnetică molară $-56,4 \times 10^{-6}$ cm³/mol

IZOTOPI: Sunt descriși 34 de izotopi ai bromului dintre care doi sunt stabili Br79 (51 %) și Br81 (49 %), iar Br77 are un timp de înjumătățire de 57 ore. Toți izotopii au 35 de protoni și 33-62 neutroni, după cum urmează: Br68 (33, 50 nm), Br69 (34, 24 ns), Br70 (35, 79 ms), Br71 (36, 21,4 s), Br72 (37, 78,6 s), Br73 (38, 3,4 min), Br74 (39, 25,4 min), Br75 (40, 96,7 min), Br76 (41, 16,2 ore), Br77 (42, 57 ore), Br78 (43, 6,46 min), Br79 (44, stabil), Br80 (45, 17,68 min), Br81 (46, stabil), Br82 (47, 35,2 ore), Br83 (48, 2,4 ore), Br84 (49, 31,8 min), Br85 (50, 2,9 min), Br86 (51, 55,1 s), Br87 (52, 66,6 s), Br88 (53, 16,2 s), Br89 (54, 4,4 s), Br90 (55, 1,91 s), Br91 (56, 541 ms), Br92 (57, 0,343 s), Br93 (58, 102 ms), Br94 (59, 70 ms), Br95 (60, 50 ms), Br96 (61, 20 ms), Br97 (62, 10 ms). Izotopii Br70 la Br78 se dezintegrează beta plus, iar izotopii Br80-Br94 se dezintegrează beta minus. Izotopi înrudiți sunt cei ai: seleniului (Se67-Se80) și kriptonului (Kr80-Kr93).

COMPUȘI ANORGANICI: bromuri (HBr, LiBr, NaBr, KBr), oxibromuri (COBr₂, NOBr, POBr₃, SeOBr₂, SOBr₂), săruri metalice (AlBr, AlBr₃, AsBr₃, BaBr₂, CaBr₂, CuBr, CuBr₂, AuBr₃, MgBr₂, Hg₂Br₂, MoBr₂, NiBr₂, TiBr₂, UBr₅), săruri nemetalice (NBr₃, SeBr₄, SiBr₄, SBr₂, XeBr₂), oxizi și oxiacizi (BrO₃, BrO₄, HOBr), halogenuri (BrF₂, BrCl₂). Practic, bromul formează compuși cu toate celelalte elemente chimice.

COMPUȘI ORGANICI: bromoalkene, bromoarene, bromoetili, bromoacetați, hidrobromuri, substanțe barbiturice ... și alte zeci compuși organici.

ABUNDENȚĂ: În scoarța terestră este al 50-lea element ca abundență la o concentrație medie de 2,4 ppm (2,4 mg/kg), comparabilă cu Cs (3 ppm), Be (2,8 ppm), U (2,7 ppm) sau As (1,8 ppm). Nu realizează

concentrații mari decât în depozitele de evaporite (până la 0,4 %), sub formă de săruri de Na și K. În solurile urbane poate atinge concentrații de 14 ppm (14 mg/kg). Se concentrează în apa mărilor și oceanelor, până la $6,7 \times 10E-5$ Kg/litru (65 mg/litru). În corpul uman, bromul reprezintă $2,9 \times 10E-6$ din masă, adică în jur de 260 miligrame.

RESURSE MINERALE: sub formă de AgBr în kerargirit (0-25 %) și broargirit. Este prezent în alte 9 minerale rare din depozite polimetalice: barlowite, demicheleite, eddavidite, ermakovite, grechischchevite, kadyrelite, kelyanite, kuzminite, vasilyevite. Industrial se extrage din evaporite, ca fracțiune în procesul de izolare a sării, litiului sau potasiului, sau din apa oceanelor în industria sării.

EXTRACȚIE: Producția din depozite evaporite este economică atunci când concentrația în brom este mai mare de 0,25 % (2,5 grame/litru). Din apa oceanelor, sărurile se concentrează prin evaporare solară, iar bromul molecular se eliberează prin oxidare cu clor. Separarea bromului din apă se face în coloane de distilare fracționată, solubilitatea bromului în apă fiind de circa 28 g/litru.

PRODUCȚIE ANUALĂ: În jur de 550 000 tone, principalele țări producătoare fiind: SUA (225 000), Israel (150 000), Iordania (120 000), China (70 000), Japonia (20 000), Ucraina (4 500), India (3 000).

VALOARE ECONOMICĂ: prețul mediu oscilează între 3-6 dolari/kg. În Europa, prețul oscilează în jur de 2,5 dolari/kg iar în Orientul Mijlociu în jur de 1,5 dolari/kg (prețuri de referință).

UTILIZĂRI: substanțe ignifuge (50 % din producție), lichid pentru foraj petrolier (15 % din producție), în stații de tratare a apei (8 % din producție), catalizator în sinteze chimice (12 % din producție), ca fumigant pesticid sub formă de bromură de metil (3 % din producție), ca aditiv în gazolină, în produse farmaceutice (bromura de potasiu), pentru emulsii fotografice, ca dezinfectant extern.

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu are un rol fiziologic demonstrat în organismul uman. Penetreză bariera meningo-encefalică și are efect puternic sedativ asupra activității nervos centrale. Multe dintre organismele marine au dezvoltat mijloace de protecție și excreție a bromului. Au fost identificate peste 1600 de substanțe organice bromurate, dintre care bromura de metil este un toxic redutabil. Algele marine produc anual circa 56 000 de tone de bromură de metil, probabil ca mijloc de apărare față de prădători. Aportul zilnic, prin alimentație, este în jur de 2-8 miligrame, dar eliminarea se face lent, în 9-12 zile și se pot produce intoxicații cronice. Mazărea și grâul sunt culturi agricole ce pot extrage bromul din solurile contaminate până la concentrații de 100 ppm (100 mg/kg). În 19 tipuri de plante medicinale chinezești conținutul în brom a fost de până la 0,4 ppm (0,4 mg/kg).

TOXICITATE: Bromul este extrem de coroziv, toxic (gradul 3), poate cauza arsuri chimice ale pielii și mucoaselor. La concentrații de 3 ppm (3 mg/kg) reprezintă un pericol imediat pentru sănătate. Este toxic pentru viața acvatică. Intoxicația cronică începe de la doze de 0,5-1 gram/zi și se manifestă prin tulburări neurologice și psihice (somniază, psihoze), dermatologice (erupții) și gastrointestinale (arsuri, gastrite, ulcer). Inhalat, bromul produce iritații, tuse, insuficiență respiratorie, apoi moarte prin asfixie. Pentru pești, doza letală începe de la 0,5 mg/litru iar pentru nevertebratele acvatice de la 0,4 mg/litru. În mediu profesional, în aerul inspirat concentrația toxică începe de la 0,66 mg/m³ (în cazul expunerii de durată) și de la 1,3 mg/m³ în cazul expunerii timp de mai puțin de 15 minute. În aerul ambiental, concentrația bromului nu trebuie să depășească 0,07 mg/m³. Bromul este dializabil, la bolnavii dializați cronic apar tulburări de somn prin deficit de brom. Concentrații plasmatică scăzute în brom au fost înregistrate la 80 % dintre bolnavii psihici. În sens invers, o intoxicație ușoară cu brom s-a produs la un pacient care a consumat cronic 2-4 litri de Cola/zi. Bromura de sodiu se absoarbe competitiv cu clorura de sodiu și are același spațiu de distribuție (toate lichidele organismului), toxicitatea fiind asemănătoare. În trecut, dozele recomandate în tratamentul psihiatric erau între 2-4 g bromură de sodiu/zi. Intoxicația cronică cu brom, denumită bromism, se manifestă prin

somnolență, torpoare, scăderea activității cerebrale până la comă, erupție cutanată și congestie a mucoaselor cu hipersecreție.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Containerele pentru brom trebuie să fie din materiale puternic anticorozive, cum sunt sticla borosilicată sau reactoarele De Dietrich, din oțel căptușit cu sticlă (3009 Glass). Bromul trebuie manevrat doar prin personal specializat. Trebuie evitată inhalarea de vapori sau ingestia accidentală. Echipamentul de protecție este format din salopetă, bonetă, mănuși, ochelari, mască respiratorie dacă există vapori. Suprafețele contaminate se spală cu multă apă. Produsele se marchează cu semne distinctive. Nu arde dar containerele cu gaz pot exploda la temperaturi înalte. Este oxidant și intensifică arderile, iar vaporii sunt toxici. Incendiile se pot stinge cu mijloace obișnuite. Bromul elemental poate reacționa exoterm cu aproape orice substanță, dar în primul rând cu metale, alcoolii, amoniac, carburi, hidrocarburi. Intoxicația cu brom se tratează prin administrare de ser fiziologic, diuretice și sau dializă.

PROTECȚIA MEDIULUI: Dacă ajunge în stratul de ozon, bromul este de 40 de ori mai distructiv decât clorul, având ca efect creșterea expunerii la radiații ultraviolete. În zona Antarctică, peste jumătate din ozon este distrus prin vaporii de brom. Echipamentele electronice reprezintă anual 20-50 milioane de tone de deșeuri și conțin până la 1000 de tipuri de materiale, printre care și materiale ignifuge bromate (difenil eteri bromati). Dacă nu sunt reciclate corect, toate aceste substanțe ajung în mediul antropic. Nenumărate alte produse sunt impregnate cu substanțe ignifuge: polimeri, mase plastice, textile, carton și hârtie, rigips, lemn, materiale de construcție. Dacă sunt degradate în mediul extern, toate aceste produse eliberează produși bromurați cu un potențial efect anti-endocrin, hepato-toxic și neuro-toxic. Un produs mai puțin toxic este bromoclorodifluorometanul, utilizat pentru stingerea incendiilor.

ISTORIC: Bromul ca element chimic a fost izolat în anul 1825 de chimistul german Carl Jacob Lowing, dintr-un izvor de apă minerală din stațiunea Bad Kreuznach, utilizând un extract în eter dietilic. În anul următor, chimistul francez Antoine Balard a identificat bromul în cenușa algelor marine depuse într-o lagună de lângă Montpellier, în timp ce izola iodul și clorul din sediment. Primele cantități semnificative de brom au fost izolate în anul 1858, la Stassfurt, dintr-un zăcământ de potasiu. Prima aplicație a fost în fotografie, pentru a înlocui iodul în procesul de producție a bromurii de argint. Bromura de sodiu și bromura de potasiu și-au găsit aplicații medicale ca sedative și anticonvulsivante începând cu anul 1857, când Charles Locock a tratat primele cazuri de epilepsie. În SUA, extracția bromului a început în anul 1846, la Freeport (Pennsylvania), dar principalele exploatări au fost în Arkansas, începând cu anii 1970.

DIVERSE: Prezența bromului în apa potabilă este rare ori un element cu implicații toxicologice. În mod normal, concentrația bromului în apa potabilă nu depășește 0,2 mg/litru, în timp ce doza toxică începe de la 1 mg/kg corp. În solurile urbane, în prezența unor deversări de ape uzate și deșeuri industriale bromul poate fi în concentrații crescute, și se infiltrează în pânzele de ape freatiche, unde poate atinge concentrații de până la 10 mg/litru. Și în acest caz, toxicitatea ar începe de la 10 litri de apă ingerați. La aceste concentrații însă, bromul este dăunător pentru toate viețuitoarele acvatice, deoarece corpul lor filtrează apa permanent. În cazul peștilor marini, clorul este concurat competitiv de brom, astfel că intoxicațiile sunt practic inexistente. Bromul poate substitui clorul în instalațiile de tratare a apei sau pentru sterilizarea piscinelor, cu efecte superioare, dar la preț de cost mult mai ridicat.

BIBLIOGRAFIE:

- | | |
|----------------------|---|
| J. Downs et all | The Chemistry of Chlorine, Bromine, Iodine and Astatine |
| Yoshio Yamada | Occurrence of bromine in plants and soil |
| G. Maw et all | Bromine in soils and peats |
| I. Shtangeeva et all | Phytoextraction of bromine from contaminated soil |
| H. Lim et all | Zinc-Bromine Secondary Battery |

Alasdair Neilson	Organic Bromine and Iodine Compounds
D. Ioffe et all	Bromine Organic Compounds
K. Abrahamsson	Organic bromine Compounds produced in sea ice in Antarctic winter
Ethel Eljarrat et all	Brominated Flame Retardants
Sunil Herat	Environmental impacts and use of brominated flame retardants
S. Wofsy et all	The chemistry of atmospheric bromine
R. von Glasow et all	Impact of reactive bromine chemistry in the troposphere
R. Sander et all	Inorganic bromine in the marine boundary layer
Bogumila Winid	Bromine and water quality - Selected aspects and future perspectives
Chien-Yi Chen	Bromine and iodine in Chinese medicinal herbs
R. Cuenca et all	Bromine levels in human serum, urine, hair
N. Okudaira et all	Organic Bromine Substance: An Endogenous REM Sleep Modulator ?
C. Canavese et all	A Role for Bromine Deficiency in Sleep Disturbances after Long-Term Dialysis
Zane Horowitz	Bromism from Excessive Cola Consumption
T. Hennelly et all	Blood Bromine in the Psychoses
P. Rademakers et all	Review on corrosion in waste incinerators, and possible effect of bromine
Goodman, Gilman	Bazele Farmacologice ale Terapeuticii - Bromurile
sigmaldrich.com	Bromine Safety Data Sheet

36. Kripton

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 36, simbol chimic Kr, grupa 18 (VIIIA), perioada 4, bloc (orbital) p, număr CAS (atomic) 7439-90-0, număr EC 231-098-5, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p⁶, are 2, 8, 18, 8 electroni pe stratul de valență.

ATOMUL: masă atomică 83,798 u, rază atomică 88 picometri, rază de covalență 116 (+/- 4) pm, rază van der Waals 202 pm, număr de oxidare 0, +1, +2, inert, prima energie de ionizare 1350,8 kJ/mol, a doua energie de ionizare 2350,4 kJ/mol, a treia energie de ionizare 3565 kJ/mol, a patra energie de ionizare 5070 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 6240 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 7570 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 10710 kJ/mol, a opta energie de ionizare 12138 kJ/mol, a noua energie de ionizare 22274 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 25880 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: Atomul de kripton are un spectru complex cu numeroase linii de mică intensitate cu linii spectrale ample la 726,91 nm, 746,50 nm, 771,20 nm și 777,24 nm. Spectrul integral se întinde de la 200,03 nm la 799,32 nm (NIST). În domeniul optic se disting numeroase linii, cele mai intense fiind de culoare verde și galben. În ansamblu, lumina emisă este de culoare albă.

PROPRIETĂȚI FIZICE: gaz, incolor, inodor, insipid, punct de topire -157,37 grade Celsius (115,78 K), punct de fierbere la -153,4 grade Celsius (120 K), punct triplu la -157,225 grade Celsius (115,775 K) și 75,53 KPa, punct critic la -63,52 grade Celsius (209,48 K) și presiune de 5,52 MPa, densitate 3,749 g/litru, densitate lichid 2,413 g/cm³, energia de fuziune 1,64 kJ/mol, energia de evaporare 9,08 kJ/mol, capacitatea termică molară 20,95 J/molK, volum molar 29,99 cm³/mol, viteza sunetului în gaz 221 m/s, viteza sunetului în lichid 1120 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la -214 C (59 K), 10 Pa la -208 C (65 K), 100 Pa la -199 C (74 K), 1000 Pa la -189 C (84 K), 10 000 Pa la -174 (99 K), 100 000 Pa la -153 C (120 K).

STRUCTURĂ: În hidrogen lichid, criptonul solid se prezintă sub formă de cristale cubice cu fețe centrate, constanta rețelei este de 5,59 Å iar distanța dintre centrele a doi atomi alăturați este de 3,96 Å.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: cea de a șasea energie de ionizare este mai mică decât a celorlalte elemente, comparabilă doar cu Se (7880), Mo (6640), Te (6820), sau Ce (7490). Este solubil în apă, hidrocarburi și compuși organici ce conțin oxigen, halogen, sulf, azot, fosfor sau siliciu. Formează compuși în starea de oxidare +2, în cantități macroscopice (pot fi izolați chimic). Compușii fluorurați (KrF, KrF₂) sunt puternici oxidanți, asemănători cu cei ai xenonului. În rest, ca toate gazele nobile, este inert față de substanțe sau elemente chimice.



ALTE PROPRIETĂȚI: electronegativitate 3,0 (Pauling), expansiune termică N/A, conductivitate termică $9,43 \times 10^{-3}$ W/(mK), rezistivitate electrică N/A, diamagnetic, susceptibilitate magnetică molară $-28,8 \times 10^{-6}$ cm³/mol

IZOTOPI: Au fost descriși 34 de izotopi ai kriptonului, dintre care 6 sunt stabili: Kr78 (0,36 %), Kr80 (2,29 %), Kr82 (11,6 %), Kr83 (11,5 %), Kr84 (57 %) și Kr86 (17,3 %). Alți doi izotopi, Kr81 și Kr85 se înjumătățesc la 230 000 de ani, respectiv la 11 ani. Toți izotopii au 36 de protoni și 33-65 neutroni, după cum urmează: Kr69 (33, 32 ms), Kr70 (34, 52 ms), Kr71 (35, 100 ms), Kr72 (36, 17 s), Kr73 (37, 28,6 s), Kr74 (38, 11,5 min), Kr75 (39, 4,29 min), Kr76 (40, 14,8 ore), Kr77 (41, 74,4 min), Kr78 (42, stabil), Kr79 (43, 35 ore), Kr80 (44, stabil), Kr81 (45, 230 000 ani), Kr82 (46, stabil), Kr83 (47, stabil), Kr84 (48, stabil), Kr85 (49, 10,77 ani), Kr86 (50, stabil), Kr87 (51, 76,3 min), Kr88 (52, 2,84 ore), Kr89 (53, 3,15 min), Kr90 (54, 32 s), Kr91 (55, 8,57 s), Kr92 (56, 1,84 s), Kr93 (57, 1,28 s), Kr94 (58, 210 ms), Kr95 (59, 114 ms), Kr96 (60, 80 ms), Kr97 (61, 63 ms), Kr98 (62, 46 ms), Kr99 (63, 40 ms), Kr100 (64, 10 ms), Kr101 (65, 0,6 ms). Izotopii Kr69-Kr79 se dezintegrează beta plus, iar izotopii Kr85-Kr101 se dezintegrează beta minus. Izotopi înrudiți sunt cei ai: bromului (Br69-Br81) și rubidiului (Rb85-Rb101).

COMPUȘI ANORGANICI: compuși fluorurați (KrF, KrF₂), compuși oxi-fluorurați (Kr(OTeF₅)₂), compuși hidro-fluorurați (HKrF)

COMPUȘI ORGANICI: compuși metilați (Ch₃Kr), la presiuni de 8-20 barri kriptonul se poate lega de capătul hidrofobic al unor proteine cristalizate (elastază, colagenază, dehidrogenază, oxidaze).

ABUNDENȚĂ: În scoarța terestră este aproape neidentificabil, al 82-lea element ca abundență, la o concentrație medie de 0,0001 ppm, comparabil cu xenonul și actinidele. În schimb, în aerul atmosferic este al 8-lea element chimic ca abundență, la o concentrație medie de 1,14 ppm (1,14 mg/litru), comparabil cu gazul metan (1,87 ppm). În apa mărilor și oceanelor nu este identificabil, deoarece la temperaturi pozitive kriptonul este gazos. În corpul omenesc urmele detectabile sunt de ordinul ppt (părți per trilion 10E-14).

RESURSE MINERALE: Singura sursă de kripton o reprezintă aerul atmosferic.

EXTRACȚIE: Prin distilarea fracționată a aerului, în paralel cu purificarea azotului și oxigenului, împreună

cu xenon. Tipic se obține un emestec format din 93 % Kr, 7 % Xe și impurități de oxigen, azot, metan, CO₂ și apă.

PRODUCȚIE ANUALĂ: Principalele companii producătoare sunt: Nanjing Special Gas (China), Air Liquide (Franța), Linde PLC (Irlanda), Air Products (SUA), Messer group GmbH (Germania), Proton Gases (India), American Gas Products (SUA), Akela-p Medical Gases (Rusia), Iceblick (Ukraina), Air Water (Japan)

VALOARE ECONOMICĂ: în jur de 3 euro/litru (3000 euro/m³), de 100 de ori mai scump decât argonul. Piața globală actuală este estimată la 50 miliarde de dolari.

UTILIZĂRI: ca sursă de lumină albă (la fel ca neonul) în lămpi fluorescente, în instalații de tip laser, în detectoare de radiații, în radiologie pentru explorări de tip RMN și CT, ca izolator termic în ferestre de tip termopan, în biologie pentru marcarea proteinelor, în ingineria spațială în motoare cu propulsie ionică, în hidrologie pentru studiul apelor freatice, utilizat uneori în compoziția unor agenți pentru stingerea incendiilor (INERGEN).

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu are nici un rol fiziologic demonstrat.

TOXICITATE: Nu este toxic, dar inspirat în absența oxigenului este asfixiant. Dacă este inspirat în concentrații semnificative (peste 35 %) are un puternic efect narcotic. În concentrații mai mici produce amețelă, greață, vărsături, până la pierderea cunoștinței. Izotopul radioactiv Kr85, eliberat în procesele de fuziune a uraniului, este nociv pentru glandele endocrine și poate cauza tumori maligne ale pielii, ficatului sau rinichiului. Nu arde, nu explodează, nu întreține arderea. Containerele cu lichid însă pot exploda dacă sunt încălzite. Contactul cu kriptonul lichid produce arsuri grave (degerături).

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Dacă este inhalat accidental, se administrează imediat aer proaspăt sau ventilație asistată. Echipament de protecție standard: salopetă, bonetă, mănuși, ochelari. Se evită contactul kriptonului lichid cu pielea sau ochiul. Gazul este mai greu decât aerul și se acumulează la baza spațiilor neventilate. Kriptonul lichid se poate păstra în containere din oțel inoxidabil, până la un an, fără a deteriora semnificativ structura containerului.

PROTECȚIA MEDIULUI: Nu realizează concentrații periculoase în mediul natural, nu poate contamina apa, nu reprezintă un pericol pentru nici una dintre specii, decât în condiții create artificial. Este sub observație contaminarea mediului prin Kr85, ca produs rezidual al reactoarelor nucleare din centrale atomo electrice.

ISTORIC: A fost descoperit în anul 1898 de chimistul scoțian Sir William Ramsay împreună cu Morris Travers, printre rezidurile rămase după evaporarea aerului lichid. Aceeași echipă de la University College London descoperise deja argonul, încă din anul 1894 și avea experiență în izolarea heliului. Câteva săptămâni mai târziu, prin același procedeu a fost identificat neonul și xenonul. Descoperirea a fost recompensată în anul 1904 cu premiul Nobel pentru Fizică. În anul 1924, Andropoff a propus încadrarea gazelor nobile în grupa VIII B din tabelul periodic, arătând că sunt potențial reactive și au valența 8, spre deosebire de Helium cu valența 2. După anul 1940, kriptonul a fost identificat printre produșii de fisiune ai uraniului. În anul 1946, Lawrence a raportat efectul narcotic al Xenonului sau Kriptonului inhalat, observat la șoarecele de laborator. Începând cu anul 1960 lungimea de undă a radiației emise de izotopul Kr86 a fost utilizată ca unitate de măsură a lungimii, pentru Sistemul Internațional de Măsuri (1 metru = 1 650 763,73 lambda Kr86).

DIVERSE: Una dintre aplicațiile interesante o reprezintă lămpile cu Kr85 pentru aeroporturi și mijloace de semnalizare de intensitate redusă, în culori diferite. Astfel de surse luminoase sunt produse pe baza emisiei luminoase a fosforului sub acțiunea radiațiilor beta emise de izotopul Kr85. Astfel de surse nu depind de baterii sau generatoare electrice, sunt eficiente energetic și pot produce o varietate de culori ale spectrului de

emisie, în nuanțe de albastru, verde, galben și roșu. Producerea, transportul și dezafectarea lămpilor ce conțin material radiocativ reprezintă circa 2 % din producția totală și trebuie să respecte legislația internațională. În lămpile cu Kr85 radioactivitate maximă atinge $6,7 \times 10^6$ Bq/gram, adică în jur de 6 milioane de dezintegrări/secundă/gram. Circa un milion de astfel de lămpi sunt instalate anual, pentru controlul traficului aerian sau rutier.

BIBLIOGRAFIE:

- | | |
|--------------------|--|
| J. Lehmann et all | The Chemistry of Krypton |
| W. Keesom et al | The Crystal Structure of Krypton |
| Lawrence Clever | Krypton, Xenon and Radon - Solubility Data Series |
| Lohn Holloway | Xenon, Krypton and Radon - Noble gas Chemistry |
| A. Uehlls | Krypton compounds - Structural inorganic chemistry |
| R. Beaumont et all | Thermodynamic Properties of Krypton |
| Ray Weiss et all | Solubility of Krypton in Water and Sea Water |
| S. Cullen et all | The Anesthetic Properties of Xenon, with Additional Observations on Krypton |
| J. Sugar et all | Energy Levels of Krypton Kr I through Kr XXXVI |
| T. Prange et all | Exploring hydrophobic sites in proteins with xenon or krypton |
| Allen Linnell | An evaluation of Krypton propellant in Hall thrusters |
| Neil Case et all | Krypton-85 Powered Lights for Airfield Applications |
| M. Harvey et all | Impact of the Transport and Disposal of Light Bulbs Containing Krypton-85 |
| K. Rozansky et all | Krypton-85 dating of groundwater |
| J. Riley | INERGEN a Breathable Gaseous Extinguishing Agent |
| V. Bondarenko | Economic Aspects of Krypton and Xenon Production Technology |
| V. Bondarenko | Estimation of the Cost Producing and Enriching a Krypton-Xenon Mixture |
| P. Lebedev | Present and future production of xenon and krypton in the former USSR region |
| M. Dakka et all | Laser Based Metastable Krypton Generation |
| B. Lavielle et all | On the production of krypton isotopes by galactic protons |
| W. Boek et all | Krypton 85, a Global Contaminant |
| echemi.com | Krypton Safety Data Sheets |

51. Stibiu (antimoniu)

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 51, simbol chimic Sb, grupa 15 (VA), perioada 5, bloc (orbital) p, număr CAS (atomic) 7440-36-0, număr EC 231-146-5, configurație electronică $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 5s^2, 5p^3$, are 2, 8, 18, 18, 5 electroni pe stratul de valență.

ATOMUL: masă atomică 121,760 u, rază atomică 140 picometri, rază de covalență 139 (+/- 5) pm, rază van der Waals 206 pm, număr de oxidare (-3, -2, -1, 0, +1, +2), +3, +4, +5, amfoteric, prima energie de ionizare 834 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1594,9 kJ/mol, a treia energie de ionizare 2440 kJ/mol, a patra energie de ionizare 4260 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 5400 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 10400 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: Linii spectrale caracteristice la 259,80 nm și 323,25 nm. Întregul spectru se întinde de la 202,40 nm la 796,96 nm, cu linii ample la: 207,96 nm, 265,566 nm, 296,61 nm, 413,36 nm, 431,43 nm, 471,13 nm, 494,74 nm (NIST), respectiv de la 202,95 nm la 403,36 nm cu linii ample la: 203,98 nm, 217,92 nm, 220,84 nm, 229,34 nm (Kurucz). În spectrul vizual cele mai intense linii sunt de culoare verde.

PROPRIETĂȚI FIZICE: solid, argintiu, lucios, moale, punct de topire 630,63 grade Celsius (903,78 K),

punct de fierbere la 1635 grade Celsius (1908 K), densitate 6,697 g/cm³, densitate lichid 6,53 g/cm³, energia de fuziune 19,79 kJ/mol, energia de evaporare 193,43 kJ/mol, capacitatea termică molară 25,23 J/molK, volum molar 18,217 cm³/mol, viteza sunetului 3420 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la -214 C (807 K), 10 Pa la -208 C (876 K), 100 Pa la -199 C (1011 K), 1000 Pa la -189 C (1219 K), 10 000 Pa la -174 (1491 K), 100 000 Pa la -153 C (1858 K).

STRUCTURĂ: cristalină romboherdală cu rețea formată din inele de câte 6 atomi, cu parametrii $a=4.300 \text{ \AA}$ și $c=11.230 \text{ \AA}$.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: cea de a cincea energie de ionizare este mai mică decât a majorității elementelor chimice, comparabilă doar cu Bi (5400), Nb (4877) și Mo (5257). Este mai electronegativ decât staniul și bismutul, dar mai puțin electronegativ decât telurul sau arsenul. Se oxidează la temperaturi înalte, rezistă la acizi diluați, se dizolvă în apă regală. Cel mai frecvent formează compuși în starea de oxidare +5.



ALTE PROPRIETĂȚI: electronegativitate 3,0 (Pauling), expansiune termică 11 micrometri/(mK), conductivitate termică 24,4 W/(mK), rezistivitate electrică 417 nanoOhmi x m, diamagnetic, susceptibilitate magnetică molară $-99 \times 10E-6 \text{ cm}^3/\text{mol}$, modul Young 55 GPa, rezistență la compresiune 42 GPa, rezistență la tracțiune 20 GPa, duritate Moh 3 (calcit, magneziu, unghie), duritate Brinell 294-384 MPa

IZOTOPI: Au fost descriși 37 de izotopi, dintre care doi sunt stabili: Sb121 (57,2 %) și Sb123 (42,8 %). Izotopul Sb125 are un timp de înjumătățire de 2,75 ani. Toți izotopii au 51 de protoni și 51-88 neutroni, după cum urmează: Sb103 (52, 100 ms), Sb104 (53, 470 ms), Sb105 (54, 1,12 s), Sb106 (55, 600 ms), Sb107 (56, 4 s), Sb108 (57, 7,4 s), Sb109 (58, 17,3 s), Sb110 (59, 23 s), Sb111 (60, 75 s), Sb112 (61, 51,4 s), Sb113 (62, 6,67 min), Sb114 (63, 3,49 s), Sb115 (64, 32,1 min), Sb116 (65, 15,8 min), Sb117 (66, 2,8 ore), Sb118 (67, 3,6 min), Sb119 (68, 38,19 ore), Sb120 (69, 15,89 min), Sb121 (70, stabil), Sb122 (71, 2,7 zile), Sb123 (72, stabil), Sb124 (73, 60,2 zile), Sb125 (74, 2,75 ani), Sb126 (75, 12,35 zile), Sb127 (76, 3,85 zile), Sb128 (77, 9,01 ore), Sb129 (78, 4,4 ore), Sb130 (79, 39,5 min), Sb131 (80, 23,03 min), Sb132 (81, 2,79 min), Sb133 (82, 2,5 min), Sb134 (83, 780 ms), Sb135 (84, 1,68 s), Sb136 (85, 923 ms), Sb137 (86, 450 ms), Sb138 (87, 500 ms), Sb139 (88, 300 ms). Izotopii Sb103 la Sb120 se dezintegrează beta plus, iar izotopii Sb124-Sb139 se dezintegrează beta minus. Izotopul Sb104 se dezintegrează foarte rar și alfa, spre indiu (sub 1 %). Izotopi înrudiți sunt cei ai staniului (Sn103-Sn122) și ai telurului (Te122-Te139).

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (Sb₂O₃, Sb₄O₆, Sb₄O₁₀), sulfuri (Sb₄O₆, Sb₂S₃), halogenuri (SbF₃, ScCl₃, SbBr₃, SbI₃, SbCl₅, SbF₅), hidruri (SbH₃), săruri metalice (Ag₃Sb, Na₃Sb, Zn₃Sb₂, AlSb, InSb, Sb₂Te₃, Sb₂Se₃), sulfați (Sb₂(SO₄)₃), săruri minerale complexe cu S, Pb, As, Ag și Au.

COMPUȘI ORGANICI: acetat (Sb(CH₃COO)₃), stibinin (C₅H₅Sb), stibole (C₄H₄SbH), pentametilantimoniul (Sb(CH₃)₅), trimetilantimoniul (Sb(CH₃)₃)

ABUNDENȚĂ: Stibiul este un element rar, al 65-lea ca abundență în scoarța terestră, la o concentrație medie de 0,2 ppm (0,2 mg/kg) comparabilă cu In (0,25 ppm) sau Cd (1,15 ppm). Se găsește însă în natură și în stare pură, iar în câteva zeci de minerale realizează concentrații exploataabile. În solurile urbane concentrația medie este de 1 ppm (prin gazele de eșapament). În apele mărilor și oceanelor realizează concentrații de $2,4 \times 10^{-10}$ (100 nanograme/litru), comparabil cu Cs, Cd, Se, Ni Cu. În organismul uman prezența este accidentală, în cantități ce nu depășesc un total de 2 mg.

RESURSE MINERALE: sub formă de compuși sulfurați și oxizi (Sb_2O_5) sau împreună cu plumb în: klebelsbergit (84-86 %), valentinit (82-84 %), kermesit (75 %), antimonit-stibnit (71-72 %), berthierit (57 %), fuloppit (47 %), andorit (40-42 %), jamesonit (34-36 %), fizelyt (34 %), tetrahedrit (29-30 %), semseyit (27-28 %), boulangierit (26 %), discrazit (24-27 %), freieslebenit (22-27 %), pirargirit (21-23 %), bournit (18-24 %), stephanit (16 %). Alte minerale cu conținut semnificativ în antimoniu sunt: chalcostibit, diaforit, famatinit, gudmundit, heteromorfit, livingstonit, miargirit, polibasit, stibioenargit, weissbergit, zinkenit.

EXTRACȚIE: Principala sursă de extracție o reprezintă stibnitul și depozitele de aur nativ. Este abundent și în zăcămintele de plumb sau argint, uneori în arsenopirit sau pirit. Extracția din minereu se face prin calcinare, urmată de reducere cu carbon sau cu fier.

PRODUCȚIE ANUALĂ: În jur de 100 000 de tone, principalii producători fiind (în tone): China (60 000), Rusia (20 000), Tajikistan (17 000), Myanmar (4 000), Australia (4 000). Rezervele globale sunt estimate la peste 2 milioane de tone, distribuite astfel (în tone): China (350 000), Rusia (350 000), Bolivia (310 000), Kyrgyzstan (260 000), Myanmar (140 000), Australia (120 000), Turcia (100 000), Canada (78 000), SUA (60 000), Tajikistan (50 000).

VALOARE ECONOMICĂ: prețul mediu oscilează între 11-13 dolari/kg (11 000- 13 500 dolari/tona metrică).

UTILIZĂRI: în aliaje cu plumb și staniu pentru electrozi de sudură și gloanțe de precizie, pentru cilindrii pistoanelor, segmenti, rulmenți și alte suprafețe de rulaj metalic, în baterii cu plumb, în materiale ignifuge, ca dopant în semiconductori, în mase plastice ca stabilizator, în compoziția materialelor pirotehnice, pentru fabricarea chibriturilor, catalizator pentru fibre poliesterice, în detectoare de infraroșu.

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu este descris nici un rol fiziologic, în lumea plantelor sau a animalelor. Stibiul poate realiza concentrații crescute în sol, dar nu este concentrat în țesuturile plantelor decât în situații extreme. În cereale, stibiul se acumulează în special în rădăcini, iar la concentrații crescute suprimă dezvoltarea plantelor, astfel că nu poate intra în circuitul alimentar. Dacă ajunge în organism, stibiul se distribuie în toate lichidele corpului și se elimină prin urină. Prin interacțiunea cu acizii nucleici poate afecta sever funcția reproducătoare. Se poate lega de proteine iar în sânge circulă legat de albumină, afectând funcția de transportator pentru microelemente esențiale, cum este fierul (produce anemie).

TOXICITATE: Stibiul gazos (SbH_3) este la fel de toxic ca arsenul gazos, produce moartea prin hemoliză și accidente vasculare cerebrale. Intoxicația acută digestivă începe de la doze de 0,5 mg/kg corp. Se manifestă prin greață, vărsături, dureri abdominale, diaree, mialgii, cefalee intensă, colaps vascular, aritmii cardiace, insuficiență hepatică și renală. Reprezintă un pericol imediat pentru sănătate începând de la concentrații de 50 mg/m³ în aerul inspirat. Expunerea cronică poate produce boli canceroase. Este letal începând de la doze de 7 mg/kg corp prin ingestie sau 5 mg/litru dacă este inhalat. Paradoxal, în Evul Mediu a fost utilizat extensiv ca emetizant (pentru tratamentul otrăvirilor). Se pare că și Regele Ludovic al XIV-lea, al Franței, a beneficiat de un astfel de tratament, fapt ce a sporit popularitatea preparatului. Uneori a fost folosit și în cure de dezalcolizare. Vinul roșu se ținea timp de o zi într-o cupă din antimoniu, apoi se utiliza ca emetizant (cupa

din antimoniu).

MIJLOACE DE PROTECȚIE: La fel ca pentru arsen: salopetă, bonetă, ochelari, mască respiratorie, mănuși. Produsele se marchează cu semne distinctive de pericol. Se evită înghestia sau inhalarea stibiului și a compușilor săi. Trebuie ferit de contactul cu agenți oxidanți, acizi tari sau halogeni, deoarece reacționează energic și se poate autoaprinde. Fumul emanat în timpul arderii este extrem de toxic. Incendiile se pot stinge cu mijloace obișnuite, inclusiv cu apă. În apa potabilă nu trebuie să depășească valori de 5 micrograme/litru. Pentru fauna acvatică este toxic începând de la concentrații de 0,13 mg/litru. În sedimentele marine poate atinge concentrații de 2-3 mg/litru. În sol poate atinge (rar) concentrații de până la 30-40 mg/kg. Suprafețele expuse se spală cu multă apă. Se elimină prin urină și este dializabil. În aerul inspirat concentrația maximă admisă este de 0,26 mg/m³ în cazul epunerii cronice.

PROTECȚIA MEDIULUI: Turnătoriile și instalațiile metalurgice sunt principalele surse de contaminare a mediului cu antimoniu și compuși ai săi, mai ales sub formă gazoasă. Alături de arsen, a contribuit la numeroase decese ale lucrătorilor din metalurgie, motiv pentru care instalațiile artizanale pentru topirea metalelor sunt interzise. În vecinătatea minelor, stibiul din sol poate atinge concentrații de peste 100 ppm (mg/kg). Intoxicații cu antimoniu se produc și la suflătorii din industria sticlei. Intoxicații cu vapori de stibiu se pot produce și în atelierele de sudură. Doza de stibiu ingerată prin alimente sănătoase nu depășește 0,25 micrograme/kg corp/săptămână, adică este mult sub limita admisă.

ISTORIC: În forma sa minerală de stibnit (Sb₂S₃) a fost cunoscut și utilizat ca pigment mineral încă din Antichitate. În Egipt purta denumirea de kohl. Prin calcinare, din stibnit se obținea oxidul de stibiu, un praf alb utilizat în scopuri medicinale. Au fost descoperite vase din sticlă, datate pentru secolul II îen, colorate în galben cu oxid de stibiu. Stibiul pur este foarte friabil, dar este ușor de turnat în forme. Din acest motiv a fost utilizat începând cu secolul al XV-lea, în combinație cu plumb și staniu, pentru a turna literele și matrițele tipografice. În metalurgie a fost utilizat pentru a separa aurul de argint din aliajele de tip electron. Alchimistul Basil Valentine a scris în secolul al XVII-lea un tratat intitulat *The Triumphal Chariot of Antimony* (Carul triumfal al stibiului), cu rețete pentru preparate medicinale. Valentine a remarcat și varietatea de culori a compușilor de antimoniu, utilizați pentru colorarea sticlei. Isaac Newton a denumit stibiul ca mamă a tuturor metalelor, deoarece, spunea el, conține atât mercur cât și sulf. Un tratat despre antimoniu a scris și chimistul francez Nicolas Lemery (1645-1715). Alchimistul Herman Boerhaave (1668-1738) de la Universitatea Leyden a prezentat chimic 20 de preparate pe bază de antimoniu, cu proprietăți medicinale. Antimoniu în stare pură a fost identificat pentru prima oară de Anton von Swab, în anul 1783, la o mină de argint din Bergslagen (Suedia). Jacob Berzelius a fost cel care a identificat patru tipuri diferite de oxizi ai stibiului, iar profesorul Parson Cooke, de la Universitatea Harvard, a descris aliajele stibiului cu zinc, argint, aur și mercur. Chimistul chinez Chung Yu Wang a publicat un tratat remarcabil în anul 1919, pentru istoria, chimia, mineralogia, geologia și metalurgia stibiului.

DIVERSE: Denumirea Latinească de antimoniu se crede că își are originea în epoca medievală, cu semnificația de anti-monk (anti-călugăr), ca urmare a faptului că numeroși călugări alchimiști și-au găsit moartea lucrând cu antimoniu în căutarea pietrei folozofale, sau în încercarea de a produce aur (Dr. Faustus). Denumirea de stibiu a fost aleasă de Jakob Berzelius, de la Latinescul stibium. Cristalele de stibnit sunt ortorombice, paralelipipedice, lungi de până la 65 cm, frecvent în grupuri ce radiază circular (flori de mină), columnar, granular sau formează mase fine. La Muzeul American de Istorie este expus un specimen de peste 400 de kilograme. În Europa este declarat ca resursă critică în producția de automobile și materiale de construcție, fiind importat din Turcia (62 %), Bolivia (20 %) sau Guatemala (7 %). În România, resursele de stibnit acoperă necesarul, principalele zăcăminte fiind în Munții Apuseni (Someșu Rece, Băișoara, Brad, Zlatna, Baia s de Arieș) și în munții Rodnei (Săsar, Baia Sprie, Cavnic, Lăpuș, Borșa).

BIBLIOGRAFIE:

J. Huxham	Medical and chemical observations upon antimony (1756)
John Millar	Observations on Antimony (1774)
Basil Valentine	Triumphal Chariot of Antimony
C. Anderson	The metallurgy of antimony
S. Grund et all	Antimony and Antimony Compounds
J. Allen et all	Electronic Structures of Antimony Oxides
G. Smith et all	Thermoelectric Properties of Bismuth-Antimony Alloys
Y. Sadana et all	Electrodeposition of antimony and antimony alloys
T. Ouchi et all	Calcium-Antimony Alloys as Electrodes for Liquid Metal Batteries
Kin-Fu Kao et all	Antimony alloys for phase-change memory with high thermal stability
N. Norman	Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth
Hongzhe Sun	Biological Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth
M. Fillella	Antimony
M. Filella et all	Antimony in the environment: knowns and unknowns
M. Tschan et all	Antimony in the soil-plant system
Wu Fengchang	Biogeochemical Cycle and Environmental Effect of Antimony
R.Cooper et all	The exposure to and health effects of antimony
S. Sundar et all	Antimony Toxicity
I. Shtangeeva	Bioavailability and toxicity of antimony
Ziyang Lai et all	Interactions of antimony with biomolecules and its effects on human health
M. Hendriksen	Metallic Cures: Antimonial Wine and Mineral Kermes
B. Kildahl et all	Determination of arsenic and antimony in wine
carlroth.com	Antimony - Safety data sheet

52. Telur

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 52, simbol chimic Te, grupa 16 (VIA), perioada 5, bloc (orbital) p, număr CAS (atomic) 13494-80-9, număr EC 236-813-4, configurație electronică $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 5s^2, 5p^4$, are 2, 8, 18, 18, 6 electroni pe stratul de valență.

ATOMUL: masă atomică 127,60 u, rază atomică 140 picometri, rază de covalență 138 (+/- 4) pm, rază van der Waals 206 pm, număr de oxidare -2, (-1, 0, +1), +2, +3, +4, +5, +6, amfoteric slab acid, prima energie de ionizare 869,3 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1790 kJ/mol, a treia energie de ionizare 2698 kJ/mol, a patra energie de ionizare 3610 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 5668 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 6829 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 13200 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: Linii spectrale intense la 214,3 nm și la 238,74 nm. Nu sunt date publicate pentru întregul spectru. Pentru efectul Zeeman (separarea liniilor spectrale în câmp magnetic) au fost studiate opt linii din spectrul infra-roșu cuprins între 640-990 nm (De exemplu, la 683,765 nm). Utilizând un arc electric cu o sursă la 2540 MHz, au fost identificate 66 linii spectrale de emisie cuprinse între 200 și 660 nm.

PROPRIETĂȚI FIZICE: solid, argintiu, lucios, moale, punct de topire 449,51 grade Celsius (722,66 K), punct de fierbere la 988 grade Celsius (1261 K), densitate 6,24 g/cm³, densitate lichid 5,70 g/cm³, energia de fuziune 17,49 kJ/mol, energia de evaporare 114,1 kJ/mol, capacitatea termică molară 25,73 J/molK, volum molar 20,449 cm³/mol, viteza sunetului 2610 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la N/A, 10 Pa la N/A, 100 Pa la 502 C (775 K), 1000 Pa la 615 C (888 K), 10 000 Pa la 769 (1042 K), 100 000 Pa la 993 C (1266 K).

STRUCTURĂ: cristalină trigonală cu parametrii $a=4.456 \text{ \AA}$ și $c= 5.921 \text{ \AA}$. Are doi alotopi: 1. cristalin alb-argintiu cu lustru metalic, friabil, pulverizabil 2. amorf, maro-negru, pudră, semiconductor (conduce electricitatea diferit în funcție de direcția de aplicare a curentului, conductivitatea crește prin expunere la lumină).

PROPRIETĂȚI CHIMICE: cea de a șasea energie de ionizare este mai mică decât a majorității elementelor chimice, comparabilă doar cu Mo (6640). Nu se oxidează în aer și nu este volatil. Formează compuși asemănători cu celelalte elemente din grupa sa (O, S, Se, Po), preferențial în stările de oxidare -2, +2, +4 sau +6, cel mai frecvent în starea +4. În starea de oxidare +6 scoate alte elemente +6 din sărurile lor.



ALTE PROPRIETĂȚI: electronegativitate 2,1 (Pauling), expansiune termică 18 micrometri/(mK), conductivitate termică 1,97-3,38 W/(mK), rezistivitate electrică 1-50 miliOhmi x m, diamagnetic, susceptibilitate magnetică molară $-39,5 \times 10E-6 \text{ cm}^3/\text{mol}$, modul Young 43 GPa, rezistență la compresiune 65 GPa, rezistență la tracțiune 16 GPa, duritate Moh 2,25 (calcit, ghips, lemn), duritate Brinell 180-270 MPa, telurul topit este coroziv față de cupru, fier și oțel inoxidabil.

IZOTOPI: Au fost descriși 39 de izotopi, dintre care 8 sunt stabili: Te120 (0,09 %), Te122 (2,55 %), Te123 (0,89 %), Te124 (4,74 %), Te125 (7,07 %), Te126 (18,8 %), Te128 (31,7 %), Te130 (34,1 %). Dintre radioizotopii sintetici, Te121 se dezintegrează în 16,78 zile, restul la câteva ore, minute, sau foarte rapid. Toți izotopii sunt compuși din 52 protoni și 52-90 neutroni, după cum urmează: Te104 (52, 18 ns), Te105 (53, 620 ns), Te106 (54, 70 microsecunde), Te107 (55, 3,1 ms), Te108 (56, 2,1 s), Te109 (57, 4,6 s), Te110 (58, 18,6 s), Te111 (59, 19,3 s), Te112 (60, 2 minute), Te113 (61, 1,7 minute), Te114 (62, 15,2 minute), Te115 (63, 5,8 minute), Te116 (64, 2,49 ore), Te117 (65, 62 minute), Te118 (66, 6 zile), Te119 (67, 16 ore), Te120 (68, stabil), Te121 (69, 19,16 zile), Te122 (70, stabil), Te123 (71, stabil), Te124 (72, stabil), Te125 (73, stabil), Te126 (74, stabil), Te127 (75, 9,35 ore), Te128 (76, $2 \times 10 \text{ E}+24$ ani), Te129 (77, 69,6 minute), Te130 (78, $8 \times 10E+20$ ani), Te131 (79, 25 minute), Te132 (80, 3,2 zile), Te133 (81, 12,5 min), Te134 (82, 41,8 minute), Te135 (83, 19 s), Te136 (84, 17,6 s), Te137 (85, 2,5 s), Te138 (86, 1,4 s), Te139 (87, 500 ms), Te140 (88, 300 ms), Te141 (89, 100 ms), Te142 (90, 50 ms). Izotopii Te104-Te108 se dezintegrează alpha, spre staniu (emit o particulă de heliu, adică 2 protoni și 2 neutroni simultan). Izotopii Te107-Te121 se dezintegrează beta plus. Izotopii Te127-Te142 se dezintegrează beta minus. Izotopi înrudiți sunt cei ai staniului (Sn100-Sn109), stibiului (Sb107-Sb121), iodului (I127-I142).

COMPUȘI ANORGANICI: săruri metalice teluride (ZnTe, AuTe₂, AgAuTe, Ag₂Te, PbTe, Ag₃AuTe, Bi₂TeS, NiTe₂), halogenuri (TeCl₂, TeBr₂, TeI₂, Te₂F₄, Te₂Cl₂, Te₂Br₂, TeCl₆, Te₂Cl₁₀), oxizi (TeO₂, TeO₄, TeO₆, Te₂O₅, Te₄O₉), hidrura ((TH)₂), acid Teluros (H₂TeO₃), acid teluric (Te(OH)₆), acid metatelic (H₂TeO₄), sulfuri (TeS₃, TeS₂), sulfit (TeSO₃), nitrit (Te₄N₄).

COMPUȘI ORGANICI: telurociteină, telurometionină, dimetil telurură

ABUNDENȚĂ: Este un element rar, al 77-lea ca abundență în scoarța terestră, la o concentrație medie de 0,001 ppm (1 microgram/Kg), comparabil cu rutheniu, rhodiu sau iridium, de 4 ori mai puțin abundent decât aurul. În corpul uman se găsesc doar urme detectabile ce nu depășesc 700 de nanograme (7×10^{-7} kg). Rar în forma sa nativă, frecvent formează compuși cu aurul, în minerale din zăcăminte aurifere și argentifere. În apa de mare poate atinge concentrații de 0,6 micrograme/litru, iar în sedimentele stațiilor de tratare a apei poate atinge 3,2 mg/litru.

RESURSE MINERALE: în zăcăminte aurifere în: telur nativ (99 %), silvanit AgAuTe (60-62 %), calaverit AuTe₂ (56-58 %), krennerit AuTe₂ (55-59 %), hessit Ag₂Te (36-38 %), altait PbTe (35-38 %), petzit Ag₃AuTe (33 %), tetramidit Bi₂Te₂S (30-36 %), csiklovait Bi₂TeS (30-33 %), empresit AgTe (23 %), nagyagit AuPb₇S₃ (16-19 %), grunlingit Bi₄TeS₃ (13 %), joseit Bi₃TeSSe (13 %).

EXTRACȚIE: Ca produs fracționat în procesul de purificare a cuprului sau plumbului. Rar realizează concentrații exploatabile în zăcămintele aurifere. Din 100 tone de minereu de cupru se extrage aproximativ 1 kilogram de telur. Din compușii cu aur și argint telurul se extrage relativ ușor, prin digestie cu acid sulfuric.

PRODUCȚIE ANUALĂ: În ultimii ani producția globală a fost de 560-580 tone. Principalele țări producătoare sunt (în tone): China (340), Japonia (75), Rusia (70), Canada (45), Suedia (40). Rezervele mondiale exploatabile sunt estimate la peste 31 000 de tone, depozitate în: China (6600), SUA (3500), Canada (800), Suedia (670).

VALOARE ECONOMICĂ: prețul mediu (convențional) este între 30-500 dolari/kilogram, iar prețul este în continua creștere, ca urmare a dezvoltării industriei de panouri solare (în mod normal este mai scump decât aurul)

UTILIZĂRI: în panouri solare (40 %), ca material termoelectric semiconductor (30 %), în metalurgie pentru oțel moale (15 %), ca agent de coagulare în cauciuc sintetic (5 %), catalizator în sinteze organice, pigment în industria ceramică, pentru fibre optice în telecomunicații, ca oxidant în capse detonatoare, în producția de Iod¹³¹

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu are nici un rol fiziologic demonstrat. Dacă ajunge în organism acționează competitiv cu sulf și seleniu, fiind legat de unele dintre proteine în amino-acizii cu sulf. Unele bacterii și drojzii pot reduce telurul din compușii săi pentru a produce compuși toxici ce contaminatează uneori izvoarele fierbinți. Unii compuși ai telurului (săruri metalice) sunt utilizați în microbiologie și imunologie ca antioxidanți sau imunomodulatori (reduc inflamația prin efect citotoxic asupra macrofagelor).

TOXICITATE: Compușii naturali ai telurului sunt moderat toxici (gradul 2 din 4), nu ard și nu explodează, nu sunt radioactivi. La concentrații de peste 0,01 mg/m³ în aerul atmosferic se simte un miros specific de usturoi (ca la arsen), datorat compusului dimetilat ce se formează prin inhalare. Toxicitatea începe însă doar de la 0,1 mg/m³ în aerul inspirat, iar la concentrații de peste 25 mg/m³ telurul prezintă un pericol imediat pentru sănătate. În contact cu pielea poate produce alergii, iar expunerea cronică scade funcția reproducătoare și este toxic pentru produsul de concepție. Ingerat este iritant, coroziv, produce complicații gastrointestinale, nervos centrale, hepatice și renale. Intoxicațiile sunt greu de tratat deoarece agenții chelatori produc o depleție severă a celorlalte metale înainte de a elimina telurul. Din sânge se înjumătățește natural în 9-23 de zile, iar din țesutul osos după circa 600 de zile de la încetarea expunerii. Este dializabil. La doze de 0,1 mg/kg corp este letal prin inhibarea enzimelor ce degradează mediatorii chimici sinaptici (acetilcolin-esteraza și monoamiono-oxidaza).

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Salopetă, bonetă, mănuși, ochelari, mască respiratorie. Suprafețele

contaminate se spală cu multă apă. Incendiile se pot stinge cu mijloace obișnuite, dar fumul emanat este toxic (aparatură de respirație). Reziduurile nu se evacuează în rețeaua de apă canal. Compușii se păstrează în containere bine închise, la loc uscat. În apă este toxic pentru organismele acvatice începând de la concentrații de 6 micrograme/litru în apa potabilă, dau de la 60 micrograme/litru în apa stătătoare.

PROTECȚIA MEDIULUI: Telurul este un element rar, astfel că rare ori realizează concentrații toxice în natură. Impactul asupra mediului are loc doar ca parte componentă în metalurgia oțelului, sau în producția de panouri solare, ca factor toxic antropogen.

ISTORIC: A fost descoperit în anul 1783 la minele Fața Băii (Facenabya) din Zlatna (Leinschlatten), de către mineralogul austriac Franz-Joseph Muller. Inițial a fost denumit "aurul alb din Fața Băii" sau pirită antimonică, deoarece se credea că are în conținut și antimoniu nativ. La acea dată, Joseph Muller era unul dintre cei 7 trezorerii ai Transilvaniei, responsabil cu extracția minieră și monetăria. După analize chimice a anunțat că nu conține antimoniu ci sulfat de bismut, iar în anul următor a anunțat că este vorba despre aur și un metal nou, pe care l-a denumit aurum paradoxium, sau metallum problematicum. A fost într-adevăr problematic, pentru că în anul 1784 a izbucnit răscoala lui Horea, iar Joseph Muller a fost în centrul scandalului, deoarece românii cereau de la Viena patentul unui nou model de ștreamp, și procent din aurul spălat. Ca element chimic a fost izolat în anul 1798, prin germanul Martin Heinrich Klaproth, dintr-o mostră de claverit trimisă de la Zlatna. În anul 1920 inginerul american Thomas Midgley Jr. a observat că motoarele cu ardere internă nu se mai înneacă, dacă se adaugă puțin telur în combustibil, iar apoi a inventat și brevetat tetraetilul de plumb. Începând cu anul 1960, telurul a intrat în compoziția oțelurilor prelucrabile prin așchiere (oțel moale). După anul 2000 interesul față de telur a crescut și mai mult prin introducerea în producție a panourilor solare cu cadmiu-telur (CdTe).

DIVERSE: Prezent în zăcămintele aurifere, telurul poate fi uneori confundat cu pirită. De exemplu, în Australia, în timpul "goanei după aur" din anul 1893, minerii din Kalgoorlie au descoperit un zăcământ de calaverit (AuTe₂) dar măsurând doar densitatea au crezut că este pirită și au pavat străzile cu el. Ani mai târziu, în urma unei analize chimice, a început o a doua "goană după aur", de data aceasta pentru a decoperta străzile localității. În SUA, un oraș minier din statul Colorado a fost botezat Telluride, în speranța că zăcămintele polimetalice din zonă vor conține aur și telur. Speranța nu s-a materializat, în schimb se exploatează zinc, plumb, cupru, argint și aur, cam la fel ca la noi la Zlatna. Și acolo, telurul a fost un metal problematic. În anul 1899 o grevă generală a minerilor a condus la scăderea programului de muncă de la 12 la 8 ore/zi și la creșteri salariale de la 1 dolar/zi la 3 dolari/zi.

BIBLIOGRAFIE:

- | | |
|----------------------|---|
| Mary Weeks | The Discovery of Tellurium |
| Kurt Irgolic | Tellurium literature survey covering the years 1972-1974 |
| J. Derek et all | Selenium and Tellurium Chemistry |
| P. Bottcher | Tellurium-Rich Tellurides |
| C. Adenus et all | Reinvestigating of the Structure of Tellurium |
| Zhe Shi et all | Two-Dimensional Tellurium: Progress, Challenges and Prospects |
| E. Piacenza et all | Selenium and tellurium nanomaterials |
| A. Alami et all | Low cost dye sensitized solar cells with ball-milled tellurium-doped graphene |
| M. Kamazani et all | Facile Hydrothermal Synthesis of Tellurium Nanostructures for Solar Cells |
| N. Petragani | Tellurium in Organic Synthesis |
| J. Hoffmann et all | Tellurium and Tellurium Compounds |
| A. Taylor | Biochemistry of tellurium |
| Lars Gerhardson | Tellurium - Handbook of the Toxicology of Metals |
| R. Cunha et all | A glimpse on biological activities of tellurium compounds |
| R. Srivastava et all | Effect of organo-tellurium compounds on the enzymatic alterations in rats |

S. Rathi et all	Zeeman spectroscopy of tellurium
Y. Makdisi et all	Ultraviolet and visible spectra of tellurium
G. Pandey et all	Assessing the environmental impact of tellurium
G. Kavlak et all	Global anthropogenic tellurium cycles for 1940-2010
carlroth.com	Tellurium Safety Data Sheet

53. Iod

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 53, simbol chimic I, grupa 17 (VIIA), perioada 5, bloc (orbital) p, număr CAS (atomic) 7553-56-2, număr EC 231-442-4, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3 p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p⁶, 4d¹⁰, 5s², 5p⁵, are 2, 8, 18, 18, 7 electroni pe stratul de valență.

ATOMUL: masă atomică 126,90 u, rază atomică 140 picometri, rază de covalență 139 (+/- 3) pm, rază van der Waals 198 pm, număr de oxidare -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5, +6, +7, puternic acid, prima energie de ionizare 1008,4 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1845,9 kJ/mol, a treia energie de ionizare 3190 kJ/mol

SPECTRUL ATOMIC: linie spectrală caracteristică amplă la 746,90 nm și prezentă la 393,36 nm. Întregul spectru se întinde de la 206,16 nm la 796,95 nm cu linii ample la: 249,47 nm, 258,28 nm, 280,86 nm, 534,52 nm, 621,31 nm, 669,73 nm, 723,68 nm, 741, 05 nm (NIST). În spectrul vizibil numeroase linii, cele mai intense de culoare verde (zeci de mii de linii spectrale între 500-700 nm).

PROPRIETĂȚI FIZICE: solid, gri, lucios, violet când este lichid sau gazos, punct de topire 113,7 C grade Celsius (386,85 K), punct de fierbere la 184,3 grade Celsius (386,85 K), densitate 4,933 g/cm³, punct triplu la 113 C (386 K) și 12,1 KPa, punct critic la 546 C (819 K) și 11,7 MPa, energia de fuziune 15,52 kJ/mol, energia de evaporare 41,57 kJ/mol, capacitatea termică molară 54,44 J/molK, volum molar 20,449 cm³/mol, viteza sunetului 2610 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la - 13 C (260 K), 10 Pa la 9 C (282 K), 100 Pa la 36 C (309 K), 1000 Pa la 69 C (342 K), 10 000 Pa la 108 C (381 K), 100 000 Pa la 184 C (457 K).

STRUCTURĂ: cristale ortorombice centrate la bază. Iodul molecular gazos formează legături covalente cu lungimea de 266,6 pm, iar iodul molecular solid formează legături covalente de 271,5 pm cu structură asemănătoare clorului și bromului.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Are energii de ionizare înalte, dar mai mici decât pentru brom și clor, este mai puțin reactiv decât alți halogeni. Este un agent oxidant puternic, reactiv cu majoritatea elementelor chimice, dar mai puțin energic decât clorul sau bromul. În absența altor elemente chimice, câte doi atomi se leagă între ei pentru a forma molecule de I₂. Este puțin solubil în apă (mai puțin de 0,3 g/litru). Este solubil în hexan și tetraclorură de carbon. Energia legăturilor covalente formate de iod este mai mică decât cea a compușilor fluorurați, clorurați sau bromurați. Ca urmare, iodul nu dislocuiește oxigenul din grupările CO, NO sau SO₂, iar sărurile metalice sunt mai puțin stabile.



ALTE PROPRIETĂȚI: electronegativitate 2,66 (Pauling), conductivitate termică 0,449 W/(mK), rezistivitate electrică $1,3 \times 10E+7$ Ohmi x m, diamagnetic, susceptibilitate magnetică molară $-88,7 \times 10E-6$ cm³/mol, modul Young N/A, rezistență la compresiune 7,7 GPa, rezistență la tracțiune N/A, duritate Moh 2,25 N/A, duritate Brinell N/A. Iodul solid este semiconductor în planul straturilor cristaline (inter-strat), cu o cădere în bandă de 1,3 eV și este izolator electric în plan perpendicular. Este cel mai greu nemetal, cel mai puțin electronegativ și cel mai polarizabil dintre halogeni.

IZOTOPI: Sunt descriși 37 de izotopi, dintre care I127 (100 %) este stabil, iar I129 are un timp de înjumătățire de peste 15 milioane de ani. Alți trei izotopi, I125, I131 și I124 se înjumătățesc în 59, respectiv 8 și 4 zile, având numeroase aplicații ca agenți de marcaj biochimic. Restul radio-izotopilor se dezintegrează foarte rapid. Toți izotopii au câte 53 de protoni și 55-91 de neutroni, după cum urmează: I108 (55, 36 ms), I109 (56, 103 microsecunde), I110 (57, 650 ms), I111 (58, 2,5 s), I112 (59, 3,4 s), I113 (60,6,6 s), I114 (61, 2,1 s), I115 (62, 1,3 min), I116 (63, 2,91 s), I117 (64, 2,22 min), I118 (65, 13,7 s), I119 (66, 19,1 min), I120 (67, 81,6 min), I121 (68, 2,12 h), I122 (69, 3,6 min), I123 (70, 13,2 ore), I124 (71, 4,1 zile), I125 (72, 59,4 zile), I126 (73, 12,9 zile), I127 (74, stabil), I128 (75, 25 min), I129 (76, 15 milioane de ani), I130 (77, 12,36 ore), I131 (78, 8 zile), I132 (79, 2,3 ore), I133 (80, 20,8 ore), I134 (81, 52,5 min), I135 (82, 6,57 ore), I136 (83, 83,4 ore), I137 (84, 24,1 s), I138 (85, 6,23 s), I139 (86, 2,3 s), I140 (87, 860 ms), I141 (88, 430 ms), I142 (89, 200 ms), I143 (90, 100 ms), I144 (91, 50 ms). Izotopii I108-I112 se dezintegrează atât alfa cât și beta plus (la Te sau Sb). Izotopii I113-I124 se dezintegrează beta plus. Izotopul I126 se dezintegrează beta plus și beta minus, în părți egale (la Te sau Xe). Izotopii I129-I144 se dezintegrează beta minus (spre Xe). Izotopi înrudiți sunt cei ai: stibiului (Sb104-Sb113), telurului (Te108-Te128) și xenonului (Xe126-Xe144). În timpul unei explozii nucleare se produc toți acești izotopi ai iodului, dar pentru evaluarea radioactivității remanente se utilizează doar izotopul I131, cel mai ușor de cuantificat.

COMPUȘI ANORGANICI: ioduri (HI, HI₂, H₂I), săruri metalice (NaI, KI, AgI, AlI₃, ScI₃), compuși halogenați (I₂Cl, IF, ICl, IBr, IF₃, IF₅, I₂Cl₆, IF₇), oxizi (I₂, IO, IO₂, I₂O₄, I₂O₅, I₄O₉), oxiacizi (HIO, HIO₂, HIO₄, H₅IO₆)

COMPUȘI ORGANICI: iodoform (CHI₃), iodură de metilen (Ch₂I₂), iodură de metil (CH₃I), triiodobenzen (C₆H₆I₃), eritrozină, tiroxină (T₄), triiodotironină (T₃), tiroglobulină

ABUNDENȚĂ: Este al 63-lea element chimic ca abundență în scoarța terestră, la o concentrație medie de 0,45 ppm (mg/kg), mult mai puțin decât fluor (544 ppm), clor (126 ppm) sau brom (2,5 ppm). În apa mărilor și oceanelor concentrația medie este de $6 \times 10E-8$ Kg/litru (0,06 ppm sau 60 micrograme/litru). Algele marine (Laminaria) pot concentra iodul până la 0,45 %. În aerul atmosferic iodul molecular este în concentrație medie de 0,01 ppm (0,01 mg/m³). În organismul uman, capitalul total de iod este în jur de 12-25 mg reprezentând circa $2 \times 10E-7$ din masa corporală. În Sistemul Solar, concentrația medie este de $9 \times 10E-7$ kg/litru (0,9 miligrame/kg).

RESURSE MINERALE: În depozite de evaporite, alături de sarea marină, sub formă de iodați de calciu ($\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$), uneori formează minerale rare precum lautarite, dietzeite. Caliche (kankar, calcrete) este o rocă sedimentară deșertică cimentată prin carbonat de calciu, uneori bogată în iod marin.

EXTRACȚIE: Din soluții concentrate de sare marină (brine) în paralel cu purificarea sării și extracția clorului, după digestie cu acid sulfuric. După evaporarea din soluție, iodul este redus cu dioxid de sulf iar din iodura de hidrogen iodul solid este cristalizat prin tratare cu clor.

PRODUCȚIE ANUALĂ: Din zăcămintele de evaporite se extrag anual circa 28 000 tone, principalii producători fiind: Chile (18 000), Japonia (9 000) și Turkmenistan (600). Cele mai mari rezerve de iod mineral sunt în: Japonia (5 000 000), Chile (610 000), SUA (250 000), Azerbaijan (170 000), Rusia (120 000), Indonezia (100 000).

VALOARE ECONOMICĂ: prețul mediu oscilează între 20-30 dolari/kg

UTILIZĂRI: produși organici iodați cu aplicații în medicină (50 %), iod elemental purificat pentru industria chimică (15 %), iodură de potasiu (15 %), compuși anorganici diverși (15 %). Compușii iodului se utilizează ca stabilizatori de reacție, catalizatori, pigmenți, dezinfectanți, antiseptice, reactivi foto, cristale de nucleere pentru precipitații artificiale, tratamentul aerului poluat, analize chimice (iodometrie), fizică nucleară, laseri.

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Iodul este extrem de reactiv cu moleculele organice, având ca rezultat efecte citotoxice și necrotice. În biologia umană este însă esențial în sinteza hormonilor tiroidieni: tiroxină (T4) și tri-iodotironină (T3). Absența iodului din alimentație (din apa potabilă) are ca rezultat o insuficiență tiroidiană cunoscută în literatură sub denumirea de gușă endemică. În absența hormonilor tiroidieni, metabolismul bazal se reduce cu 50 %, scade absorbția carbohidraților și eliberarea acizilor grași din grăsimi astfel că țesutul subcutanat se împăstează cu grăsimi nereciclabile. Doza recomandabilă pentru aportul zilnic este de 150-300 micrograme/zi. Doza maximă administrată nu trebuie însă să depășească 1 100 micrograme/zi. Principalele surse de iod sunt: fructele de mare (creveți, sushi, alge marine) și plantele dezvoltate pe sol bogat în iod. Pentru majoritatea populației, necesarul este acoperit de sarea iodată și toate produsele alimentare preparate cu sare iodată. Iodura de potasiu în concentrații mici are efect stimulat pentru creșterea plantelor, deci ploaia artificială are un dublu efect regenerativ.

TOXICITATE: Iodul solid este iritant, caustic în contact cu pielea sau mucoasele. Soluțiile de tinctură de iod sunt toxice la concentrații mai mari de 10 %, sau dacă sunt aplicate repetat, sistematic. Dacă este ingerat, iodul elemental este toxic începând de la doze de 3 mg/zi și letal la doze de peste 2-3 grame (peste 14 mg/kg corp). Iodura de potasiu este însă mult mai puțin toxică, doza letală fiind de 10 g/kg corp (asemănător cu sarea de bucătărie). Tipic, iodul se elimină din organism prin urină, circa 100-200 micrograme/litru, dar eliminarea crește în condiții de aport crescut. Vaporii de iod sunt extrem de iritanți pentru ochi și mucoasa nazală, asemănător cu clorul. Există alergii la iod ce pot merge până la șoc anafilactic în timpul unei proceduri chirurgicale banale. Aplicațiile repetate pe piele favorizează apariția eczemelor și a epitelioamelor. Iodura de potasiu are parțial efecte superpozabile cu bromura de potasiu.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Salopetă, bonetă, mănuși, ochelari, mască respiratorie. Suprafețele contaminate se spală cu multă apă. Nu arde, nu explodează, dar vaporii toxici sunt mai grei decât aerul și se dispersează la baza incendiului. Se pot utiliza mijloace convenționale de stingere a incendiilor, inclusiv apa, dar apa uzată nu trebuie să contamineze canalizarea. Izotopii radioactivi se manevrează doar în nișă special amenajată cu hotă extractoare și echipament de protecție (șorț și ecrane din plumb). În aerul inhalat vaporii de iod nu trebuie să depășească concentrații de 0,07 mg/m³ în expuneri acute sau 0,01 mg/m³ în cazul expunerilor cronice. În apa potabilă, este toxic pentru viețuitoare începând de la 18 micrograme/litru. Doza

letală pentru pești începe de la 1,6 mg/kg corp. Doza letală pentru mamifere începe de la 14 mg/kg corp. În sedimente poate atinge concentrații de 4-22 mg/kg, iar în soluri contaminate iodul poate atinge 4 mg/kg.

PROTECȚIA MEDIULUI: O parte din iodul ce contaminează solurile sărate se concentrează în plante, de unde ajunge în organismul ierbivorelor. Circa 70 % din iodul terestru este însă dizolvat în apa mărilor, de unde se concentrează în sedimente și în algele marine. Japonezii, mari consumatori de fructe de mare, consumă de 5 ori mai mult iod decât media globală. Deficitul de iod este însă mult mai frecvent și interesează până la 2 miliarde de oameni. Sarea de bucătărie iodată (cu iodură de potasiu) este principalul remediu, iar în lipsă se administrează tablete de iodură de potasiu. Iodul este unul dintre produșii reacțiilor de fisiune nucleară, martor al dezintegrării controlate sau necontrolate a uraniului.

ISTORIC: A fost descoperit în anul 1811, când chimistul francez Bernard Courtois a izolat nitrat de potasiu din alge marine utilizând acid sulfuric. Denumirea a fost aleasă de la cuvântul grecesc ioeides pentru culoarea violet, deoarece vaporii emanați erau de culoare violet. Sir Humphry Davis a observat asemănările cu clorul și a prezentat noul element la Royal Society of London. În anul 1819, elvețianul J.F. Coindet a testat cu succes tinctura de iod în tratamentul gușei tiroidiene. Proprietățile anti-septice au fost observate în anul 1873, de Casimir Joseph Davain, un medic francez pasionat de microbiologie. Primul chirurg care a utilizat iod pentru a steriliza pielea înaintea unei intervenții chirurgicale a fost italianul Antonio Grossich, în anul 1908. La începutul secolului XX iodura de potasiu a fost un fel de panaceu universal, testată în tratamentul arteriosclerozei sau sifilisului terțiar, intoxicații cu mercur, astm bronșic, angină pectorală sau hemofilie. Radioizotopii iodului au început să fie studiați și utilizați după anul 1940. Laserul produs prin fotodisocierea iodului a fost descoperit în anul 1964 de Kasper și Pimentel.

DIVERSE: Iodometria este o analiză chimică volumetrică utilizată pentru a determina concentrația agenților oxidanți dintr-o probă. De exemplu, se poate determina saturația în oxigen a unui lichid sau cât clor este activ în apa din piscine. Identificarea iodului se face cu amidon, ce colorează soluția în albastru. Apoi se titrează cu soluție de tiosulfat de sodiu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) până când din albastru închis soluția se colorează în galben. Eventual, citirea se face spectrofotometric. Din cantitatea de tiosulfat utilizată se calculează cantitatea de iod din soluție. Iodometria se utilizează și pentru a determina cantitatea de clor eliberată din hipocloritul prezent într-un înălbitor. În sens invers, iodul se poate utiliza pentru a identifica prezența amidonului într-o probă (de exemplu în smântâna îngroșată cu făină).

BIBLIOGRAFIE:

- V. Preedy et all Comprehensive Handbook of Iodine
V. Zhadankin Hypervalent Iodine Chemistry
K. Ishihara et all Iodine Catalysis in Organic Synthesis
J. Lazarus The importance of iodine in public health
Tatsuo Kaiho Iodine Chemistry and Applications
J. Medrano-Macias Use of Iodine to Biofortify and Promote Growth and Stress Tolerance in Crops
A. Mazeed et all Artificial Rain Making
A. Chernikov Artificial Rainfall - Hydrological Cycle
G. Brederlow et all The High-Power Iodine Laser
A. Chamberlain et all Behaviour of Iodine Vapour in Air
S. Dickinson et all Advances on Containment Iodine Chemistry
Guy Abraham The History of Iodine in Medicine
E. Regoeczi Iodine-Labeled Plasma Proteins
Elisabeth Pearce Iodine Deficiency Disorders and Their Elimination
M. Haldimann et all Iodine content of food groups
L. Carpenter et all Marine iodine emissions in a changing world
A. Saiz-Lopez et all Atmospheric Chemistry of Iodide

Ron Fuge et all
Ethan Cox et all
pubs.usgs.gov
carlroth.com

Iodine and human health, the role of environmental geochemistry and diet
Environmental Chemistry and Toxicology of Iodine
Iodine Data Sheet
Iodine Safety Data Sheet

54. Xenon

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 54, simbol chimic Xe, grupa 18 (VIIIA), perioada 5, bloc (orbital) p, număr CAS (atomic) 7440-63-3, număr EC 231-172-7, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p⁶, 4d¹⁰, 5s², 5p⁶, are 2, 8, 18, 18, 8 electroni pe stratul de valență.

ATOMUL: masă atomică 131,29 u, rază atomică 108 picometri, rază de covalență 140 (+/- 9) pm, rază van der Waals 216 pm, număr de oxidare 0, +2, +4, +6, +8, inert, prima energie de ionizare 1170,4 kJ/mol, a doua energie de ionizare 2046,4 kJ/mol, a treia energie de ionizare 3099,4 kJ/mol

SPECTRUL ATOMIC: Linii spectrale ample (necaracteristice) la: 247,02 nm, 284,06 nm, 465,53 nm, 472,10 nm, 483, 54 nm, 490,52 nm, 506,98 nm, 529,46 nm, 557,09 nm, 583,55 nm și 714,75 nm. Spectrul integral se întinde de la 202,11 nm la 799,15 nm (NIST). În spectrul vizual emite o bandă întregă de linii de emisie, în toate culorile, dar cele mai intense sunt de culoare albastră.

PROPRIETĂȚI FIZICE: gaz, incolor, iodur, nobil, punct de topire -111,75 C grade Celsius (161,40 K), punct de fierbere la -108,09 grade Celsius (165,05 K), densitate 5,894 g/litru, densitate lichid 2,942 g/cm³, punct triplu la -111,6 C (161,4 K) și 81,77 KPa, punct critic la 16,7 C (289,7 K) și 5,84 MPa, energia de fuziune 2,27 kJ/mol, energia de evaporare 12,64 kJ/mol, capacitatea termică molară 21,01 J/molK, volum molar 22,26 dm³/mol, viteza sunetului în gaz 178 m/s, viteza sunetului în lichid 1090 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la -190 C (83 K), 10 Pa la -181 C (92 K), 100 Pa la -170 C (103 K), 1000 Pa la -156 C (117 K), 10 000 Pa la -136 C (137 K), 100 000 Pa la -108 C (165 K).

STRUCTURĂ: cristale cubice cu fețe centrate, la presiuni de peste 140 GPa formează cristale hexagonale strâns împachetate, iar la presiuni de peste 155 GPa formează o rețea metalică.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: este practic inert, dar au fost descriși până în prezent mai mult de 80 de compuși experimentali. Tipic are valența zero, adică este un gaz nobil, nu arde, nu întreține arderea.



ALTE PROPRIETĂȚI: electronegativitate 2,60 (Pauling), conductivitate termică 6,65 x 10E-3 W/(mK),

diamagnetic, susceptibilitate magnetică molară $-43,9 \times 10E-6 \text{ cm}^3/\text{mol}$, gazul este de 4,5 ori mai greu decât aerul, lichidul este de trei ori mai greu decât apa, solid este de trei ori mai dens decât granitul. Este intens polarizabil și un excelent solvent pentru hidrocarburi, molecule biologice sau apă. La presiuni de câțiva gigapascali trece în fază metalică. Xenonul metalic absoarbe lumina roșie și pare colorat în albastru. Dacă este ionizat prin descărcări electrice, emite o lumină albastră.

IZOTOPI: Au fost descriși 41 de izotopi ai xenonului, dintre care 7 sunt stabili: Xe126 (0,089 %), Xe128 (1,91 %), Xe129 (26,4 %), Xe130 (4,97 %), Xe131 (21,2 %), Xe132 (26,9 %), Xe134 (10,4 %), iar alți doi sunt practic stabili Xe124 (0,095 %), Xe136 (8,86 %). Alți 5 izotopi au un timp de înjumătățire măsurat în zile: Xe127 (36), Xe129m (9), Xe131m (12), Xe133 (5), Xe133m (2). Toți izotopii au 54 de protoni și 54-93 de neutroni, după cum urmează: Xe108 (54, 58 microsecunde), Xe109 (55, 13 ms), Xe110 (56, 310 ms), Xe111 (57, 740 ms), Xe112 (58, 2,7 s), Xe113 (59, 2,7 s), Xe114 (60, 10 s), Xe115 (61, 18 s), Xe116 (62, 59 s), Xe117 (63, 61 s), Xe118 (64, 3,8 min), Xe119 (65, 5,8 min), Xe120 (66, 40 min), Xe121 (67, 40 min), Xe122 (68, 20 ore), Xe123 (69,2 ore), Xe124 (70, 10E+22 ani), Xe125 (71, 17 ore), Xe126 (72, stabil), Xe127 (73, 36 zile), Xe128 (74, stabil), Xe129 (75, stabil), Xe130 (76, stabil), Xe131 (77, stabil), Xe132 (78, stabil), Xe133 (79, 5,2 zile), Xe134 (80, stabil), Xe135 (81, 9,1 ore), Xe136 (82, 10E+21 ani), Xe137 (83, 3,8 min), Xe138 (84, 14 min), Xe139 (85, 39,69 s), Xe140 (86, 13,6 s), Xe141 (87, 1,73 s), Xe142 (88, 1,22 s), Xe143 (89, 500 ms), Xe144 (90, 388 ms), Xe145 (91, 188 ms), Xe146 (92, 146 ms), Xe147 (93, 130 ms). Izotopii Xe108-Xe112 se dezintegrează alfa și beta (la Te și I). Izotopii Xe113-Xe125 se dezintegrează beta plus (la Iod). Izotopii Xe133-Xe147 se dezintegrează beta minus (la Cs). Izotopi înrudiți sunt cei ai: telurului (Te104-Te116), iodului (I110-I127) și cesiului (Cs133-Cs146).

COMPUȘI ANORGANICI: hexafluoroplatinat (Xe(PtF₆)), compuși halogenați (XeF₂, XeF₄, XeF₆), oxizi (XeO₃, XeO₄, XeO₂), compuși carbofluorurați (C₆F₅-Xe, C₆F₅-Xe-CN, C₆F₅-Xe-Cl, C₆F₅-XeF₂), clatrați (XeH₂O, XeH₂)

COMPUȘI ORGANICI: nu se cunosc

ABUNDENȚĂ: În scoarța terestră xenonul este al 83-lea element ca abundență, la o concentrație medie de 0,00003 ppm (30 nanograme/kilogram), ca produs de dezintegrare a uraniului. În apa mărilor și oceanelor, xenonul se găsește la o concentrație medie de $5 \times 10E-11 \text{ Kg/litru}$, adică 0,05 ppb (părți la un miliard), comparabil cu germaniu, seleniu sau zirconiu. În aerul atmosferic xenonul reprezintă 87 ppb (părți per miliard) adică 87 nanograme/litru sau 1 parte la 11,5 milioane.

RESURSE MINERALE: este prezent în gazele emise de unele izvoare minerale (în cantități detectabile) dar principala sursă o reprezintă aerul atmosferic, unde este prezent în proporție de 1/11,5 milioane (sau 87 ppb (părți per miliard), reprezentând în total circa 2 miliarde de tone.

EXTRACȚIE: Prin distilare fracționată a aerului atmosferic. Pentru un litru de xenon se consumă 220 W/h.

PRODUCȚIE ANUALĂ: 5 000-7 000 m³.

VALOARE ECONOMICĂ: în jur de 10 Euro/litru, față de krypton 1 Euro/litru sau neon 0,20 Euro/litru.

UTILIZĂRI: lămpi incandescente, lămpi cu arc electric, lămpi cu radiație ultravioletă, ecrane pentru afișaj cu plasmă, ca anestezie general, instalații laser, în motoare cu propulsie ionică, pentru absorbția de neutroni în reactoare nucleare, ca indicatori ai proceselor de fisiune a uraniului și plutoniului, pentru contorizarea radiațiilor de tip gama (în calorimetre), în medicină pentru explorări radio-izotopice (Xeneisol) sau RMN.

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Xenonul nu interacționează cu moleculele organice și nu ajunge în organism

decât în mod accidental. La concentrațiile din aerul atmosferic este complet ionofensiv. În concentrații crescute însă (72 %), prin inhalare, produce anestezie generală prin inhibarea directă a receptorilor sinaptici (se fixează fizic în porii hidrofobi împiedicând fluxul ionilor de calciu). La concentrații mai mari este asfixiant. În accidente vasculare sau infarct miocardic, are un ușor rol protector prin diminuarea stress-ului. Prin expunere cornică poate stimula producția de eritropoetină, prin mecanism hipoxic.

TOXICITATE: Nu este toxic, nu arde, nu explodează, nu reprezintă un hazard pentru viața normală. Xenonul lichid produce arsuri grave (degerături) în contact cu țesuturile organice. Poate fi păstrat în containere obișnuite din metal, dar cele sub presiune pot exploda la temperaturi înalte. La concentrații de peste 80 % este asfixiant (prin lipsa oxigenului). La concentrații mai mici poate produce amețală, greață, vărsături, pierderea cunoștinței, anestezie generală, stop respirator. Nu întreține arderea, apariția scânteilor poate fi prevenită în atmosferă de xenon. Izotopii radioactivi prezintă riscurile generale ale materialului radioactiv.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Echipament de protecție standard: salopetă, bonetă, mănuși, ochelari. Nu trebuie să fie la îndemâna copiilor. Containerele nu trebuiesc expuse la temperaturi înalte sau la iradiere solară. Se manevrează doar prin personal specializat. Suprafețele expuse accidental se spală cu multă apă. În caz de stop respirator este necesară ventilație mecanică sau respirație asistată.

PROTECȚIA MEDIULUI: Xenonul ca atare este un gaz nobil și nu are impact semnificativ asupra mediului, însă dacă este expus la radiații sau surse puternice de energie se ionizează iar izotopii săi prin dezintegrare beta minus formează izotopi ai cesiului, cu un timp lung de înjumătățire. De exemplu Xe134 la Cs 134 (t1/2 de 2 ani), Xe135 la Cs135 (t1/2 de 2 milioane ani), sau Xe137 la Cs137 (T1/2 de 30 ani). Dintre aceștia, Xe135 se produce în cantități semnificative în reactoarele nucleare, unde acționează ca absorbant de neutroni (inhibă reacția în lanț).

ISTORIC: A fost identificat în anul 1898 de Sir William Ramsay împreună cu Morris Travers, ca produs fracționat după evaporarea aerului lichid, la puțin timp după ce au izolat krypton și neon. Denumirea a fost sugerată de Sir Ramsey de la cuvântul grecesc xenon, pentru străin (necunoscut). După anul 1930, inginerul american Harold Edgerton a utilizat xenon în fotografie, pentru lămpi stroboscopice (blitz). Începând cu anul 1939, medicul american Albert Behnke a studiat tulburările de conștiință ce survin la scufundării de mare adâncime și a constatat că prezența xenonului se corelează cu adâncimea, respectiv cu presiunea crescută și a suspectat efectele anestezice ale acestui gaz. Anestezia cu xenon a fost introdusă în practica medicală începând cu anul 1951, prin medicul american Stuart Cullen. Primul compus chimic al xenonului, hexafluoroplatinatul, a fost descoperit în anul 1962 de către Neil Bartlett, de la University of British Columbia.

DIVERSE: Una dintre principalele aplicații ale xenonului o reprezintă lămpile cu incandescență prin ionizare în câmp electromagnetic. De la lămpi cu lumină albă-albăstruie de tip neon și lămpi cu radiație ultravioletă, s-a trecut la lămpi cu emisie a întregului spectru de radiații, pentru simularea radiației solare în experimente de laborator. În esență, lămpile cu xenon pot fi de tip blitz, cu un arc electric de scurtă durată, răcit în aerul ambiental, sau de tip lumină continuă, cu un arc electric de lungă durată, răcit cu apă sau alt agent de răcire. Principala aplicație o reprezintă proiectoarele pentru instalații cinematografice sau pentru detectarea unor obiecte zburătoare pe timp de noapte.

BIBLIOGRAFIE:

- | | |
|---------------------|--|
| J. Malm et all | The Chemistry of Xenon |
| J. Haner et all | The Chemistry of Xenon |
| Daniel Raftery | Xenon NMR Spectroscopy |
| G. Voronov et all | Many-Photon Ionization of the Xenon Atom by Ruby Laser Radiation |
| P. Berthault et all | Biosensing using laser-polarized xenon NMR/MRI |

G. Leary et all	Comparison of xenon lamp-based and led-based solar simulators
M. Rehmert	Xenon Lamps
M. Wendt et all	Breakdown characteristics of high pressure xenon lamps
Y. Chang et all	Design of electronic ballast for short-arc xenon lamps
Li Bo et all	Design of high reliability pulse xenon lamp power supply
J. Meunier et all	Numerical model of an arc plasma display panel cell in neon-xenon mixtures
Daniela Rupp	Ionization and Plasma Dynamics of Single Large Xenon Clusters
A. Oros et all	Hyperpolarized xenon in NMR and MRI
A. Cherubini et all	Hyperpolarized xenon in biology
A. Hayes et all	Determining reactor flux from xenon-136 and cesium-135 in spent fuel
E. Aprilie et all	Liquid xenon detectors for particle physics and astrophysics
J. Beattie et all	Xenon ion sources for space applications
M. Patterson et all	Evolutionary Xenon Thruster
T. Bajaj et all	Xenon
T. Aziz et all	Xenon in Anesthesia
airgas.com	Xenon Safety Data Sheet

85. Astatin

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 85, simbol chimic At, grupa 17 (VIIA), perioada 6, bloc (orbital) p, număr CAS (atomic) 7440-68-8, configurație electronică $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 4f^{14}, 5s^2, 5p^6, 5d^{10}, 6s^2, 6p^5$, are 2, 8, 18, 32, 18, 7 electroni pe stratul de valență.

ATOMUL: masă atomică 210 u, rază atomică 127 picometri, rază de covalență 150 pm, rază van der Waals 202 pm, număr de oxidare -1, +1, +3, +5, +7, acid puternic, prima energie de ionizare 899 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: linii caracteristice în domeniul ultraviolet, la 224,40 nm și la 216,225 nm.

PROPRIETĂȚI FIZICE: solid, gri închis, luciu metalic, punct de topire 300 C grade Celsius (573 K), punct de fierbere la 350 grade Celsius (623 K), densitate At metalic 8,91 g/cm³, energia de evaporare 54,39 kJ/mol, volum molar 23,6 cm³/mol.

STRUCTURĂ: cristalină cubică cu fețe centrate

PROPRIETĂȚI CHIMICE: extrem de radioactiv, reacționează chimic asemănător cu iodul, dar cu afinitate pentru electroni (233 kJ/mol) cu 21 % mai mică decât iodul. Are cea mai mică energie de ionizare dintre halogeni.



ALTE PROPRIETĂȚI: electronegativitate 2,2 (Pauling), prezintă unele proprietăți metalice (se depune pe catod, coprecipită cu metalele în HCl, formează complexe cu EDTA), semiconductor cu o cădere în bandă de 0,7 eV, în forma sa metalică poate fi superconductor (la temperaturi foarte joase)

IZOTOPI: Toți cei 41 de izotopi descriși sunt radioactivi, produși sintetic. Cinci dintre aceștia au un timp de înjumătățire cuantificabil în ore: At207 (1,8 ore), At208 (1,63 h), At209 (5,41 h), At210 (8,1 h) și At211 (7,21 h). Toți izotopii au 85 de protoni și 103-144 neutroni, după cum urmează: At188 (103, 190 microsecunde), At190 (105, 1 ms), At191 (106, 1,7 ms), At192 (107, 11,5 ms), At193 (108, 28 ms), At194 (109, 286 ms), At195 (110, 290 ms), At196, (111, 377 ms), At197 (112, 388 ms), At198 (113, 4,2 s), At199 (114, 6,92 s), At200 (115, 43,2 s), At201 (116, 85 s), At202 (117, 184 s), At203 (118, 7,37 min), At204 (119, 9,2 min), At205 (120, 26,2 min), At206 (121, 30,6 min), At207 (122, 1,80 ore), At208 (123, 1,63 ore), At209 (124, 5,41 ore), At210 (125, 8,1 ore), At211 (126, 7,21 ore), At212 (127, 314 ms), At213 (128, 125 ns), At214 (129, 558 ns), At215 (130, 100 ns), At216 (131, 300 ns), At217 (132, 32,3 ms), At218 (133, 1,27 s), At219 (134, 56 s), At220 (135, 3,7 min), At221 (136, 2,3 min), At222 (137, 54 s), At223 (138, 50 s), At224 (139, 2,5 min), At225 (140, 3 s), At226 (141, 7 min), At227 (142, 5 s), At228 (143, 1 min), At229 (144, 1 s). Toți izotopii At188-At220 se dezintegrează atât alfa (la Bi) cât și beta plus (la Po). Izotopii At216-At229 se dezintegrează beta minus (la Rn). Izotopi înrudiți sunt cei ai: bismutului (Bi184-Bi216), poloniului (Po187-Po216), și radonului (Rn216-Rn229). Astatinul are și 23 de stări intermediare izomere (metastări de excitație) cu energii atomice mai mari decât ale izotopului respectiv.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (AtO₂, AtO₃, AtO₄), hidroxizi (H₂AtO, AO(OH)₂, AtOOH), sulfuri (S7At), halogenuri (AtI, AtBr, AtCl, AtBr₂, AtCl₂), hidruri (AtH), săruri metalice polihalogenate (PdAtI₂, CsAtI₂, TlAtI₂, PbAtI).

COMPUȘI ORGANICI: astatobenzeni (C₆H₅At, C₆H₅AtCl₂, C₆H₅AtO₂), dipiridin astatin (At(C₅H₅N)₂)

ABUNDENȚĂ: Este cel mai puțin abundent element chimic existent în natură, al 94-lea ca abundență, la o concentrație medie de 3×10^{-24} %, adică în jur de 30 de grame din întreaga masă a planetei, de 100 de ori mai puțin abundent decât francium și de un miliard de ori mai puțin abundent decât polonium. Ca urmare a timpului de înjumătățire extrem de scurt, aceste estimări sunt însă doar relative. Cert este că prin dezintegrarea uraniului și thoriului se produc constant și cantități infime de astatin, însă cu existență efemeră. Ca specie atomică însă, doar zăcămintul de uraniu din Africa de Sud se estimează că produce în permanență circa 1000 de miliarde de atomi de astatin (adică circa 100 nanograme). Izotopii bismutului și poloniului pot oferi eventual o evaluare mai exactă a numărului de dezintegrări.

RESURSE MINERALE: Cantitatea totală existentă în natură la un moment dat nu depășește 30 de grame.

EXTRACȚIE: Ca produs de dezintegrare al unor elemente mai grele, este extrem de instabil, radioactiv, cel mai longeviv izotop fiind At210 cu un timp de înjumătățire de 8,1 ore. Inițial a fost produs în ciclotron, prin

bombardarea Bi209 cu particule alfa pentru a produce izotopi At209-At211 (circa 80 nanograme). Din uraniu sau thoriu se poate produce prin dezintegrarea radonului-211 la astatin 211.

PRODUCȚIE ANUALĂ: câteva miligrame, în scop experimental

VALOARE ECONOMICĂ: nu are valoare comercială

UTILIZĂRI: exclusiv în stadiu experimental (în tratamentul cancerului)

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Este produs doar în cantități infime, experimentale.

TOXICITATE: Practic nu există riscul de a fi ingerat sau inhalat, prezența sa fiind observabilă doar în condiții de laborator, cuantificabile doar prin contorizarea radiațiilor de tip alfa. Cu o putere de penetrare de circa 70 micrometri, particulele alfa emise de astatin au efect doar la nivel celular, fără necroza țesuturilor adiacente, motiv pentru care sunt preferate în radio-terapia cancerului. Experimental s-a determinat că sunt necesari 1-10 atomi de astatin 211 pentru a distruge o celulă canceroasă, deci se pretează foarte bine pentru tratament radio-imun. Principalul obstacol îl prezintă molecula purtătoare, pentru a evita contactul cu orice alt tip de celulă (radiația alfa nu este selectivă). În medicină este utilizat la fel ca Iodul 131, efectul necrozant fiind însă mult mai puternic și mai bine delimitat.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Nu se lucrează cu astatin decât în laboratoare specializate, sub nișă, respectând mijloacele de protecție destinate substanțelor radioactive: salopetă, bonetă, mănuși, ochelari, mască respiratorie, șorț din pulmb, ecrane de protecție, monitorizarea atentă a sursei de radiație

PROTECȚIA MEDIULUI: Nu este cazul, cantitățile utilizate fiind infime.

ISTORIC: Existența sa a fost presupusă încă din anul 1869, când Dmitri Mendeleev a alcătuit tabelul periodic, dar prima semnalare științifică a fost făcută în anul 1931, prin fizicianul Fred Allison de la Institutul Politehnic Alabama, din Alburn. În anul 1936 fizicianul român Horia Hulubei împreună cu Yvette Chaucois au semnalat pentru prima oară liniile de emisie spectrală ale atomului de astatin. Astatin sintetic a fost produs pentru prima oară în anul 1940 de către un colectiv de la University of California, Berkeley, prin bombardarea bismutului 209 cu particule alfa. Ca produs al dezintegrării naturale a uraniului a fost identificat în anul 1943, prin Berta Karlik, de la Universitatea Viena. Denumirea de Astatin a fost propusă în anul 1947, într-un articol din revista Nature, de la cuvântul grecesc astatos (instabil). Inițial a fost clasificat de chimiști în rândul metalelor radioactive, apoi au fost identificate proprietăți asemănătoare celorlalți halogeni.

DIVERSE: Existența efemeră a astatinului în natură nu face ca acest element să fie mai puțin interesant decât rudele lui din grupa halogenilor, cu atât mai mult cu cât proprietățile acestui element sunt mai apropiate de gazele nobile și de metalele de tranziție decât de halogeni. Pentru studii de fizică atomică, în ciclotron, timpii de înjumătățire pentru majoritatea izotopilor de astatin sunt suficient de lungi pentru studii referitoare la fuziune nucleară, respectiv la dezintegrarea de tip alfa. Astatin 211 este una dintre cele mai proeminente surse de radiație alfa din practica medicală.

BIBLIOGRAFIE:

- D. Corson et all Astatine: The Element of Atomic Number 85 (Nature 159, 24/ January 1947)
K. Berei et all At Astatine - Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry
D. Leimbach et all The electron affinity of astatine
Geerd-Meyer Astatine
Janis Dairiki Decay Studies of Neutron-Deficient Isotopes of Astatine, Polonium and Bismuth
R. Lambrecht et all Cyclotron isotopes and radiopharmaceuticals - XXXV astatine-211

G. Johnson et all	Chemical Properties of Astatine
M. Zalutsky et all	Astatine-211: production and availability
M. Zalutsky et all	Astatine Radiopharmaceuticals: Prospects and Problems
I. Brown	Astatine-211: Its possible applications in cancer therapy
C. Aaij et all	The preparation of astatine labeled proteins
F. Guerard et all	Advances in the Chemistry of Astatine
D. Woen et all	A Solid-State Support for Separating Astatine-211 from Bismuth
E. Tereshatov et all	Ion exchange behavior of astatine and bismuth
S. Rothe et all	Determination of electron affinity of polonium and astatine by laser photodetachment

86. Radon

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 86, simbol chimic Rn, grupa 18 (VIIIA), perioada 6, bloc (orbital) p, număr CAS (atomic) 10043-92-2, configurație electronică $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 4f^{14}, 5s^2, 5p^6, 5d^{10}, 6s^2, 6p^6$, are 2, 8, 18, 32, 18, 8 electroni pe stratul de valență.

ATOMUL: masă atomică 222 u, rază atomică 120 picometri, rază de covalență 150 pm, rază van der Waals 220 pm, număr de oxidare 0,+2,+6, inert, prima energie de ionizare 1037 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: spectrul de emisie al radonului se întinde de la 375,36 nm la 932,7 nm cu linii de intensitate mare la 745 nm, 705,5 nm, 434,9 nm, 726,8 nm, 780,9 nm, 809,9 nm, 827 nm, 860 nm (NIST). La temperaturi mai mici de -71 C este radioluminescent în culorile portocaliu și roșu.

PROPRIETĂȚI FIZICE: gaz, incolor, inodor, radioactiv, punct de topire -71 C grade Celsius (202 K), punct de fierbere la -61,7 grade Celsius (211,5), densitate 9,73 g/litru, densitate lichid 4,4 g/cm³, energia de fuziune 3,247 kJ/mol, energia de evaporare 18,10 kJ/mol, volum molar 22,818 dm³/mol, capacitate termică molară 20,786 J/(molK), presiunea vaporilor 1 Pa la -163 C (110 K), 10 Pa la -152 C (121 K), 100 Pa la -139 C (134 K), 1000 Pa la -121 C (152 K), 10 000 Pa la -97 C (176 K), 100 000 Pa la -62 C (211 K).

STRUCTURĂ: cristalină cubică cu fețe centrate

PROPRIETĂȚI CHIMICE: puțin solubil în apă și soluții organice, dar mai solubil decât restul gazelor nobile. Este aproape inert chimic, dar mai reactiv decât restul gazelor nobile. Principalii compuși sunt oxigenați sau halogenați, iar legăturile se rup ușor la temperaturi înalte.



ALTE PROPRIETĂȚI: electronegativitate 2,2 (Pauling), conductivitate termică $3,61 \times 10E-3$ W/(mK),

non-magnetic

IZOTOPI: Sunt descriși 39 de radioizotopi, dintre care Rn222 are $t_{1/2}$ de 3,8 zile, iar Rn211 are $t_{1/2}$ de 14,6 ore. Izotopii Rn204-Rn209 și Rn221-Rn 228 se înjumătățesc în câteva minute. Șase dintre izotopi, Rn217-Rn222 apar în natură ca produși reziduali ai dezintegrării radiului sau astatinului. Toți izotopii au 86 de protoni și 107-143 neutroni, după cum urmează: Rn193 (107, 1,1 ms), Rn194 (108, 0,78 ms), Rn 195 (109, 6 ms), Rn196 (110, 4,7 ms), Rn197 (111, 66 ms), Rn198 (112, 65 ms), Rn199 (113, 620 ms), Rn200 (114, 960 ms), Rn201 (115, 7 s), Rn202 (116, 10 s), Rn203 (117, 44,2 s), Rn204 (118, 77 s), Rn205 (119, 170 s), Rn206 (120, 6,67 s), Rn207 (121, 9,25 min), Rn208 (122, 24,3 min), Rn209 (123, 28,5 min), Rn210 (124, 2,4 ore), Rn211 (125, 14,5 ore), Rn212 (126, 23,9 min), Rn213 (127, 19,5 ms), Rn214 (128, 0,27 microsecunde), Rn215 (129, 2,3 microsecunde), Rn216 (130, 45 microsecunde), Rn217 (131, 0,54 ms), Rn218 (132, 35 ms), Rn219 (133, 3,96 s), Rn220 (134, 55,6 s), Rn221 (135, 25,7 min), Rn222 (136, 3,8 zile), Rn223 (137, 24,3 min), Rn224 (138, 107 min), Rn225 (139, 4,66 min), Rn226 (140, 7,4 min), Rn227 (141, 20,8 s), Rn 228 (142, 65 s), Rn229 (143, 12 s). Izotopii Rn193-Rn211 se dezintegrează alfa (la Po) și beta plus (la At). Izotopii Rn212-Rn220 se dezintegrează doar alfa (la Po), iar izotopii Rn223-Rn229 se dezintegrează beta minus (la Fr). Izotopi înrudiți sunt cei ai: poloniului (Po192-Po218), astatinului (At196-At211) și franciului (Fr221-Fr229). Izotopul Rn222 face parte din seria de dezintegrare a uraniului, în secvența: U-Th-Ra-Rn-Po-Bi-Pb.

COMPUȘI ANORGANICI: halogenați (RnF₂, RnF₄, RnF₆), oxizi (RnO₃, Ba₂RnO₆), carbonați (RnCO)

COMPUȘI ORGANICI: nu sunt descriși

ABUNDENȚĂ: Este al 91-lea element ca abundență în scoarta terestră, la o concentrație medie de 4×10^{-17} %, asemănător cu actinium, de o sută de ori mai puțin decât plutoniu și de o mie de ori mai puțin decât poloniu. În apa mărilor și oceanelor radonul realizează concentrații de 6×10^{-22} Kg/litru, fiind elementul cel mai rar dintre cele parțial solubile. În aerul inspirat concentrația medie se exprimă prin numărul de dezintegrări pe secundă, ca fiind între 1-100 Bq/m³. Depozitele naturale de petrol și gaze conțin frecvent și radon (respectiv plumb). Concentrații crescute se înregistrează în minele de plumb și uraniu (400-1000 Bq/m³), dar în spațiile neventilate se pot atinge concentrații de până la 1 000 000 Bq/m³ (27 000 pCi/litru).

RESURSE MINERALE: În zăcămintele de uraniu și thoriu ca produs de dezintegrare a radiului. Gazele naturale conțin cantități variabile de radon, acumulate din sol împreună cu gazul metan.

EXTRACȚIE: Se produce industrial ca produs secundar al purificării zăcămintelor de uraniu. După precipitarea vaporilor de apă și acid carbonic, radonul se condensează în azot lichid, apoi se purifică de heliu și alți contaminanți prin sublimare. Pentru uz practic se produce instantaneu prin dezintegrarea radiului.

PRODUCȚIE ANUALĂ: nu există date publicate. Prin dezintegrarea naturală a radiului, în sol se produc în medie 10-100 Bq/kg, similar cu concentrația medie din aerul atmosferic (radioactivitatea naturală).

VALOARE ECONOMICĂ: Pentru calibrarea detectoarelor de radiații, radonul se comercializează la prețuri de 6 000-10 000 dolari/mililitru (15 picograme/secundă), produs de o soluție de radiu226 (cu $t_{1/2}$ de 1600 ani) din care se produce în jur de 1 mm³ de radon per zi, pentru fiecare gram de radiu., respectiv un flux continuu de 50 Bq.

UTILIZĂRI: În medicină, pentru tratamentul tumorilor maligne, încapsulat în aur coloidal, sau pentru tratamentul metastazelor osoase ca produs de dezintegrare al radiului223. Emisiile crescute de radon din sol se asociază pozitiv cu mișcările tectonice.

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu a fost identificat nici un rol fiziologic în biologia animală sau vegetală. Este toxic pentru orice formă de viață prin radiația alfa și beta emisă.

TOXICITATE: Prezent în atmosferă, este inhalat și formează cea mai mare parte din radioactivitatea naturală a organismului. De opt ori mai greu decât aerul, se acumulează la baza spațiilor neventilate. La o concentrație de 300 Bq/m³ (300 dezintegrări/secundă/m³) este echivalent cu 150 de radiografii pulmonare/an și este un factor de risc pentru apariția cancerului bronho-pulmonar. Fumul de țigară conține de 3-4 ori mai mult radon decât aerul inspirat. În mod normal, concentrația în aerul ambiental din locuințe nu depășește 150 Bq/m³, dar în spații aglomerate, neventilate, poate să depășească 1000 Bq/m³. Principalele surse de radon, în paralel cu monoxidul de carbon și plumbul, sunt reprezentate de arderile incomplete din motoarele cu ardere internă. Expunerea maximă este în cazul locuințelor urbane, situate la demisol sau subsol, sub planul de circulație al autovehiculelor rutiere. Cauzează leziuni necrotice prin denaturarea nucleoproteinelor sub acțiunea radiațiilor alfa și beta emise. Radioactivitatea remanentă a radonului se exprimă prin produșii săi de dezintegrare Po și Pb.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Maska simplă de față reduce expunerea prin inhalare cu până la 90 %. Pentru a reduce expunerea corpului se utilizează salopete, bonetă, mănuși, ochelari, ecrane de protecție. Fumatul trebuie interzis în orice zonă contaminată, împreună cu orice tip de ardere incompletă sau sursă de poulare prin ardere. Pentru expunerea profesională se utilizează ca unitate WLM (working level month), echivalentă cu 3,7 kBq sau 5,5 mSv sau 0,5 rem. Riscul apariției cancerului pulmonar începe de la 100 WML (peste 9 ani de muncă în subteran). Spre comparație, în casele vechi, radonul poate atinge concentrații de 400 Bq/m³ (comparabile cu aerul din mină), față de 50 Bq/m³ în locuințele moderne bine ventilate (sau 2 pCi/litru) și 15 Bq/m³ în aerul proaspăt. Contorizarea Geiger este esențială atunci când în mediu există surse cunoscute de radon (uraniu, radium, arderi intense).

PROTECȚIA MEDIULUI: Agenția pentru protecția mediului din SUA recomandă instalarea unor măsuri de ventilare activă în orice locuință cu o concentrație în radon de peste 150 Bq/m³, adică circa 1/15 din locuințele americanilor. Sunt vizate în primul rând spațiile de la subsol și demisol. Măsurile radicale vizează însă reducerea globală a poluării, reducerea proceselor industriale și a instalațiilor termoelectrice bazate pe arderea de combustibili fosili. În cazul termocentralelor pe gaz natural, concentrația maximă admisă a radonului în gazele arse este de 13 700 Bq/m³ (370 pCi/litru).

ISTORIC: A fost descoperit în anul 1899 de un grup de fizicieni de la University of Montreal în frunte cu Ernest Rutherford, după soții Pierre și Marie Curie au observat că gazul emis de elementul radium rămâne radiocativ timp de o lună. A fost al cincilea element chimic radioactiv descoperit, după uraniu, thoriu, radium și poloniu. Numit inițial ca emanație a radiului, sau exradio, a fost apoi denumit thoron sau actinon, pentru că în final să se accepte denumirea de radon. Începând cu anul 1904 a fost încadrat ca gaz nobil, iar în anul 1910 Sir William Ramsay a determinat densitatea radonului pentru a constata că este cel mai greu dintre gazele naturale (vapori metalici). Primul produs sintetic, fluorura de radon, s-a obținut în anul 1962. Primele studii sistematice privitor la toxicitatea acestui gaz s-au făcut la minele de uraniu din Sud-Vestul SUA, iar primele standarde de igienă a mediului au fost introduse în anul 1971. Începând cu anul 1970 s-au făcut și studii sistematice cu privire la prezența radonului în aerul ambiental, sau în gazele arse și de eșapament, iar în anul 1984 a fost publicat primul accident mortal, la o centrală nucleară din Pennsylvania. Tot în anul 1971, misiunea Apollo 15 a detectat prezența radonului pe Lună, în craterul Aristachus.

DIVERSE: Imediat după descoperirea radioactivității, la începutul secolului XX, a existat un mare entuziasm medical cu privire la tratamentul diferitelor afecțiuni medicale prin iradiere, mai ales după ce s-a stabilit că radiațiile au efect citostatic și antibacterian. Asemănător cu medicina homeopatică, pornind de la ideea că în cantități mici radiațiile vor avea un efect stimulator, s-a dezvoltat conceptul de "hormesis" (stimulare hormonală). Susținătorii au presupus că la doze nu cu mult mai mari decât radioactivitatea naturală, radiațiile

stimulează răspunsul imun (prin producția de antigene) și contribuie la prevenirea cancerului sau la tratamentul bolilor autoimune. Ca urmare s-au organizat săli de tratament în minele de uraniu dezafectate, stațiuni balneare cu ape radioactive (Cehia, Austria) sau cu aerosoli radioactivi (Polonia, SUA, România). Studiile sistematice au demonstrat însă că deși dozele mici de radiații nu cresc incidența cancerului se asociază totuși cu îmbătrânire precoce și distrucții neuronale ireversibile manifestate prin scăderea performanței intelectuale și a acuității organelor de simț. Nici un fel de iradiere, nici chiar cea naturală, nu este benefică organismului nostru.

BIBLIOGRAFIE:

Feriz Adrovic	Radon
R. Cothorn et all	Environmental Radon
M. Wilkening	Radon in the Environment
E. Rowan et all	Radon-222 Content of Natural gas Samples in Sandstone and Shale Reservoirs
R. Johnson et all	Assessment of Potential Radiological Health Effects from Radon in Natural Gas
D. Dixon	Radon Exposures from the Use of Natural Gas in Buildings
S. Chanyotha et all	Determination of radon in natural gas pipelines
S. Durrani, R. Ilic	Radon measurements by Etched Track Detectors
A. Nero Jr.	Radon and its decay products in indoor air
Gavin Mudd	Radon sources and impacts: a review of mining and non-mining issues
F. Ruckerbauer et all	Radon concentration in soil gas: a comparison of methods
Lynn Chyi et all	Soil Gas Radon Spectra and Earthquakes
Mark Baskaran	Radon: A Tracer for Geological, Geophysical and Geochemical Studies
M. Jassim et all	A review on the sources and impacts of radon indoor air pollution
L. Felicioni et all	Environmental impacts of waterproof membranes, their radon resistance
A. Ababii	Riscul pentru sănătate al expunerii la radon
C. Richard et all	Radon, Radium and Uranium in Drinking Water
B. Clavensjoe et all	The Radon Book. Preventive measures in new buildings
J. Appleton	Radon: Sources, Health Risks and Hazard Mapping
ncbi.nlm.nih.gov	Toxicological Profile for Radon
iris.who.int	International Radon Project

Prezentare generală

Metalele reprezintă un permanent hazard pentru viața și sănătatea noastră. Metalele ne rănesc, ne strivesc, ne ard, ne otrăvesc, ne iradiază, ne electrocutează. Orice interacțiune cu metalele trebuie făcută cu prudență și înțelepciune. Utilizate corect însă, metalele ne fac viața confortabilă, civilizată.

Majoritatea elementelor chimice din tabelul periodic sunt metale, definite astfel deoarece în stare pură prezintă o serie de proprietăți comune: luciul metalic, bun conducător de temperatură și electricitate, maleabil și ductil, solid la temperatura ambientală. Toate aceste proprietăți decurg din legătura chimică de tip metalic ce se formează între atomi, dispuși într-o rețea ordonată astfel încât ionii metalici să partajeze simetric electronii liberi din compoziție. Ca rezultat, acești electroni liberi se pot deplasa cu relativă ușurință de la un capăt la altul al masei metalice atunci când sunt sub acțiunea unui câmp electrostatic, sau al unei alte forme de energie (termică, magnetică, mecanică). În condiții extreme, chiar și nemetalele pot dobândi proprietăți fizice asemănătoare, dar caracterizarea elementelor chimice se face doar pentru condițiile ambientale.

Astfel, dintre cele 118 elemente chimice din tabelul periodic, 95 sunt metale sau semi-metale (metale de tranziție). Deși atât de numeroase, doar 25 % din scoarța terestră se compune din metale, cele mai bine reprezentate fiind: Al (8,1 %), Fe (5 %), Ca (3,7 %), Na (2,7 %), K (2,6 %) și Mg (1,5 %). Toate celelalte

metale la un loc formează mai puțin de 2,5 % din scoarță, principalele elemente din lumea minerală fiind O (46,6 %) și Si (27,7 %).

Tradițional, metalele se formează în stele, prin fuziune, începând de la hidrogen și heliu. Practic, procesele de fuziune sunt permanente, în orice zonă materială a universului, dar timpul de transformare este atât de îndelungat încât aceste procese nu sunt observabile decât matematic. Orice element chimic este în permanentă transformare, în funcție de interacțiunile energetice la care este supus, dar metalele sunt mult mai sensibile la astfel de transformări, decât nemetalele. Ca urmare, în laboratoarele de fuziune din stele se concentrează elementele chimice cele mai stabile (H, He, C, O, N, Ne) etichetate fizic drept nemetale. Aceste elemente stabile sunt "cărămizile" de construcție din care se formează prin fuziune toate celelalte elemente chimice. Diferența constă din faptul că în stele presiunile și temperaturile foarte mari accelerează procesul. Procesele de fuziune au însă o limită. Elementele foarte mari, sunt extrem de labile, emit permanent energie, sub formă de radiații, și în cele din urmă se descompun în elemente chimice mai mici, prin fisiune. Tot în sens invers, sub acțiunea unor energii disruptive foarte înalte, orice element chimic poate fi descompus în electroni, neutroni, protoni și particule cuantice (plasmă). În esență, se poate spune că metalele sunt elemente chimice cu reactivitate mare față de interacțiunile energetice.

Organizarea atomilor sub formă de rețea, face ca densitatea să fie mult mai mare decât a elementelor chimice nemetalice din vecinătate. Orice defect de simetrie al rețelei metalice afectează proprietățile de ansamblu ale metalului, fenomen denumit ca "îmbătrânire". Aceste defecte de structură încep de la absența unui singur atom (point vacancies) sau dislocări în linie (line dislocations) și merg până la dezorganizări tridimensionale (stacking faults). Defectele mici pot fi observate doar prin microscopie electronică, iar cele mai mari pot fi depistate prin radiografie industrială cu raze X, în incidente 2 D, 3 D sau prin tomografie computerizată. Inspecția non-destructivă a metalelor se face conform standardelor internaționale specificate prin documente: ISO (International Organization for Standardization), EN (European Committee for Standardization) și ASTM (American Society for Testing Materials).

Majoritatea metalelor moderne însă nu sunt în stare pură, ci sunt aliaje sau materiale compozite. Identificarea elementelor din compoziție se face prin spectrometrie de emisie, cu aparate specializate, cum sunt: SPECTROMAXx, LyBS Analyzer, Raman, Delta Environmental, TY-9000, StellarNet, Blue-Wave, Silver Nova, HR-X, Red Wave Extended Range NIR Series, Hyper-Nova. Cu un spectru de analiză pentru radiații cu lungimea de undă cuprinsă între 140 și 1100 de nanometri, portabile sau fixe, aceste analize fac viața inginerului mult mai ușoară.

Spectrometrele portabile sunt instrumentul de bază și pentru prospecțiunea geologică a zăcămintelor minerale exploatabile. Dată fiind bogăția resurselor, se preferă mineralele cu conținut în metale de peste 50 %, pentru maximizarea profiturilor. Când este posibil, se utilizează și sterilul silicios, pentru materiale de construcție sau materiale ceramice. Principalele zăcăminte, dar mai greu de exploatat, sunt cele primare, din roci vulcanice sau depozite subterane de tip magmatic. Mai ușor de exploatat sunt zăcămintele secundare, aluvionare sau marine, rezultate prin depunerea de sediment spălat și transportat de apa râurilor.

În funcție de afinitatea lor față de alte elemente chimice clasificarea Goldschmidt denumesc metalele drept lithophile (Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Mg, Al, B, Sr, Ba, Sc, Y, Lu, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Th, U) sau "iubitoare de roci" (metale alcaline), siderophile (Fe, Mn, Co, Ni, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, W, Re, Os, Ir, Pt, Au) sau "iubitoare de fier" (feroase), și chalcophile (Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Hg, Tl, Pb, Bi) sau "iubitoare de sulf" (neferoase). Metalele lithofile sunt situate aproape de suprafață și se combină foarte ușor cu oxigenul, în timp ce metalele siderofile, mai grele, sunt situate sub cele lithofile sau la adâncimi mai mari, având o afinitate pentru oxigen mult mai scăzută sau chiar nulă (metalele prețioase). Metalele calcophile se combină ușor cu sulful și au tendința de a rămâne la suprafață în timpul erupțiilor vulcanice, afinitatea lor pentru oxigen fiind ceva mai redusă (bronzuri).

Metalele sunt extrase din depozitele naturale printr-o serie de procese tehnologice denumite generic metalurgie extractivă. Cel mai vechi procedeu, pirometalurgia, separă metalele prin topire secvențială, la temperaturi înalte, cu consum mare de energie și mult material steril. Mult mai eficiente sunt metodele chimice, prin care metalele sunt inițial dizolvate în apă și decantate (hidrometalurgia), apoi sunt precipitate și topite selectiv. Alternativ, din soluție, metalele pot fi separate electric (electrometalurgie) prin electroliză,

electrodepozitare sau electrorafinare. O metodă alternativă este ionometalurgia, prin care metalele sunt dizolvate în solvenți ionici, fără apă sau acizi. Microundele și aplicațiile de tip laser se utilizează pentru tăierea, gravarea sau chiar topirea și extracția metaleor. La scară bio-chimică există și metode experimentale bio-hidro-metalurgie prin care metalele sunt extrase dintr-o soluție cu ajutorul bacteriilor, fungilor sau celulelor macrofage.

Pentru metalele comune, producția mondială se măsoară în milioane de tone/an: fier (2500), sodiu (255), aluminiu (64), magneziu (27), crom (26), cupru (19,4), mangan (16), zinc (13), boron (9,4), titan (6), plumb (4,8), nichel (2), zirconiu (1,6). Pentru metalele rare, producția mondială se estimează în tone: aur (3 100), argint (27 000), litiu (150 000), platină (172), uraniu (74 000). O mare parte din energia consumată pentru extracție se economisește atunci când metalele sunt reciclate. De exemplu, pentru aluminiu, prin reciclare se economisește 95 % din energia consumată. Principalele metale reciclate sunt: fierul, aluminiul și cuprul.

Metalele pure se pot amesteca în diverse proporții, pentru a forma aliaje. Materialul astfel obținut are proprietăți de metal, cu valori intermediare în cele ale componentelor, dar poate avea și proprietăți net augmentate, de exemplu în ce privește duritatea sau rezistența mecanică. Unele metale sunt complementare și se pot combina în orice proporții. De exemplu, aurul cu argintul, pentru a forma aur alb, aurul cu cuprul pentru a forma aur roșu, argintul cu cupru pentru a forma argint sterling, cuprul cu zincul pentru a forma alamă, cuprul cu plumb sau alte metale pentru a forma bronz, mercurul cu orice alt metal pentru a forma amalgam. În alte situații, metalul se combină cu un nemetal pentru a forma aliaje: fierul cu carbon pentru a forma oțel sau aluminiul cu siliciu pentru a forma duraluminiu.

Viitorul metalelor constă însă din materiale compozite, materialele viitorului, alcătuite din combinații complexe de elemente chimice, dominate de elemente nemetalice. În prezent, un material de construcție ce poate substitui metalul cu succes este fibra minerală, consolidată cu rezine și polimeri. Astfel de fibre bazaltice au greutatea mult mai mică decât oțelul, cu rezistență mecanică la tracțiune net sporită. Dar și aceste fibre bazaltice conțin oxizi metalici pe post de liant.

Principalele limitări legate de orice activitate în care sunt implicate metale sunt legate de toxicitate. Toate metalele sunt toxice pentru organismul uman și pentru întregul ecosistem biologic, atât în forma lor nativă, naturală, cât și în forma lor finală, prelucrată. Pentru România, normele de protecție și securitate a muncii sunt reglementate prin documente de tip NSSM (norme specifice de securitatea muncii) și prin documente de tip STAS (standard de stat). Reglementări specifice sunt în cazul aplicațiilor biomedicale privind biocompatibilitatea materialelor protetice și a implanturilor.

BIBLIOGRAFIE:

- | | |
|---------------------|---|
| Georgius Agricola | De Re Metallica |
| C.J. Smithells | Metals - Reference Book |
| R. Parish | The metallic elements |
| R. Tylecote et all | A History of Metallurgy |
| Gupta, Leong | Microwaves and Metals |
| A.M. Russell et all | Structure-Property Relations in Nonferrous Metals |
| M. John et all | What we learn from a star's content |
| C. Woodford et all | Non-Destructive Testing and Radiation Industry |
| R. Hristu et all | Identification of stacking faults in silicon carbide by microscopy |
| E. Koren et all | Direct experimental observation of stacking fault in pyrolytic graphite |
| J. D. Gilchrist | Extraction Metallurgy |
| Salomons, Forstner | Metals in the Hydrocycle |
| Minerals Yearbook | List of countries by mineral production |
| ASM International | Metals Handbook |
| Bibudhendra Sarkar | Heavy Metals in the Environment |
| K. Lu | The Future of Metals |
| J. Dabrowiak | Metals in Medicine |

Jef Helsen et all Metals as Biomaterials
Goyer, Clarkson Toxic Effects of Metals

Cronologie în România

Epoca Neolitică - primele picături de metal au fost observate pe rocile din jurul focului, apoi în cuptoarele pentru ars ceramica de calitate

Secolul XX-XIII îen - primele obiecte din cositor (232 C), bismut (271 C), plumb (320 C) și zinc (419 C) au apărut în Transilvania, în Epoca neolitică ca parte a culturilor materiale: Vinca Turdaș, Starcevo Criș, Tisa, Decea Mureșului, Petrești, Coțofeni. Neoliticii nu făceau nici o deosebire între elementele chimice și nici nu aveau denumiri pentru ele. În Valahia cea mai reprezentativă (topoare) a fost cultura Gumelnița iar în Moldova culturile Cucuteni și Horodiștea Cernavodă Foltești. Existau și mici obiecte din aur, ciocănite din aur nativ (pepите descoperite întâmplător).

Secolul XII-X îen - perioada Hallstat A, au fost identificate 120 depozite de bronzuri cu peste 20 000 de piese, cele mai mari fiind cele de șa Aiud, Uioara, Spălanca, Cincu, Cioclovina, Gușterișă, Dipșa, Domănești, Giula. Cuptoarele pentru ceramică s-au perfecționat pentru a atinge temperaturi de 1100 grade Celsius. La aceste temperaturi, din pasta ceramică se separau uneori metale. Au apărut astfel primele obiecte turnate cu conținut în: stibiu (600 C), magneziu (650 C), stronțiu (770 C), argint (961 C), aur (1064) și cupru (1084 C). Primele obiecte aveau o compoziție absolut variabilă, lutul ceramic fiind ales la întâmplare, după calitatea pastei. Oamenii primitivi nu deosebeau decât două feluri de metal: alb sau galben. Aurul și bronzul sau alama erau prețuite la fel.

Secolul X-VIII îen - Hallstat B, au fost identificate 70 de depozite de bronzuri cu peste 1200 de piese. Metalele erau deja extrase din zăcămintele minerale special alese, cu peste 50 % metal în compoziție. Fără a fi standardizate, topoarele din bronz aveau o calitate net sporită.

Secolul VIII-VII îen - Hallstat C, au fost identificate 18 depozite de bronzuri cu peste 200 de piese în inventar. Metalele se extrăgeau deja separat, la temperaturi ce creșteau progresiv, iar aliajele se formau după rețete fixe. Numeroase obiecte erau turnate din obiecte vechi, retopite. În continuare, tehnologia s-a perfecționat continuu, până în zilele noastre.

Secolul VII îen - după ce au observat că vântul înteește focul, turnătorii au inventat primele foale din piele de bou, respectiv primele cuptoare cu tiraj forțat, în care s-au turnat primele obiecte rudimentare din fier sau fontă. Aceste obiecte puteau avea în compoziție: mangan (1246 C), siliciu (1414 C), nichel (1455 C), cobalt (1495 C), fier (1538 C) sau titan (1667 C). Dintre acestea doar fierul și manganul erau cunoscute, restul fiind prezențe accidentale.

Secolul VI îen - existau idoli și zei pentru fiecare tip de activitate umană, iar pentru a se proteja de rele, geții purtau la gât amulete și vârfuri de săgeată, sau trîneau cu săgeata spre cer pentru a alunga norii

Secolul V îen - celții migratori au adus cu ei tehnologia și tiparele lor pentru turnarea metalelor, exemple reprezentative fiind monedele cu un cal pe revers, fibulele spiralate, vasul de argint de la Rădeni

Secolul IV îen - pe teritoriul nostru au pătruns monedele Macedoniei emise de regii Filip II și Alexandru Macedon. La Histria și Olbia s-au turnat monede din bronz în formă de delfin, și monede din argint cu chipul Meduzei

Secolul III îen - expediția lui Lisimah a adus pe teritoriul nostru falanga macedoniană, respectiv lăncile mai lungi de 3 metri și tehnica de luptă în formație, dar și numeroase obiecte de podoabă sau care împodobite cu bronz și aur. În Nordul Transilvaniei un obiect reprezentativ este coiful cu pasăre de la Ciumești. În Dobrogea s-au turnat monede inscripționate: Sabazios, Ailios, Sariakes, Akrosas, Charaspes, Kanites

Secolul II îen - geto-dacii purtau în luptă coifuri din bronz, fier, argint sau aur, cu ornamente zoo și antropo-morfe, exemple tiopice fiind coifurile de la Agighiol, Pereteu, Porțile de Fier, Coțofenești, Băiceni

Secolul I îen - cetatea de scaun a regelui Burebista era la Argedava, unde s-au descoperit numeroase obiecte din bronz, fier, aur sau argint, cele mai impresionante fiind vase de tip ceaun (situla) cu capacitate de până la 20 de litri

Secolul I en - primele relații comerciale cu Imperiul Roman au pus în evidență tezaurul regilor daci format din numeroase obiecte din metal prețios, printre care brățările de la Sarmizegetusa, castronul din argint sau rhytonul de la Poroina. Pentru schimburi între ofițeri circulau deja primele monede scitice, cosonii de la Sarmizegetusa sau monedele romane emise de Împăratul Octavian Augustus

Secolul II en - după cucerirea Daciei, trupele romane au transportat la Roma 220 000 kg de metale, în mare parte din bronz, dar și multe obiecte din aur sau argint, au intrat în circulație monedele cu Împăratul Traian pe efigie și Columna pe revers, apoi cele emise de Împăratul Septimius Sever

Secolul III en - în Dacia s-au ridicat circa 120 de castre romane și circa 70 de așezări urbane, dintre care 10 au primit rang de municipiu: Ampelum (Zlatna), Apulum (Alba Iulia), Dierna (Orșova), Drobeta (Turnu Severin), Napoca (Cluj), Porolisum (Moigrad), Potaissa (Turda), Romula (Reșca), Ulpia Traiana (Subcetate), Tibiscum (Jupa). Numeroase obiecte de factură romană (coliere și lanțuri pentru sclavi).

Secolul IV - sub presiunea Ostrogoților, romanii s-au retras la Sud de Dunăre, cel mai reprezentativ tezaur din epocă fiind cel de la Pietroasele, atribuit regelui Athanaric

Secolul V - Marea epopee a hunilor (junilor) conduși de regele Attila a adus pe teritoriul nostru numeroase piese de harnașament de tip scitic, dar și obiecte de tezaur precum cele de la Sânnicolau Mare și Apahida

Secolul VI en - goții au invadat întregul teritoriu al Imperiului Roman, teritoriul nostru fiind dominat de gepizi (gerizi), cu o cultură materială limitată la topoare din bronz și rare obiecte metalice

Secolul VII en - avarii și slavii au dominat teritoriul nostru, obiecte caracteristice fiind unelte agricole, piese de harnașament, arme dar și inele cu pecete sau obiecte de cult paleocreștine

Secolul VIII en - pe teritoriul nostru luat naștere primul Imperiu al Bulgarilor și Valahilor, unde învingătorii au colonizat peste 270 000 de prizonieri bizantini. În Transilvania, în cele peste 200 de așezări și 65 de necropole cercetate s-au identificat numeroase obiecte de cult creștin, exemple tipice fiind în tezaurele de la Someșeni sau Șimleul Silvaniei. Erau deja exploatate peste 120 de zăcăminte minerale și spălătorii de aur, 64 zăcăminte de fier și cupru, 62 de ocne de sare.

Secolul IX en - cu titlul de țar, conducătorii imperiului cunoșteau deja taina scrisului și utilizau un sigiliu din bronz pentru marcarea documentelor imperiale. Ungurii, erau conduși de o căpetenie cu titlul de gyula (purtător de ghiul) și aveau o sabie din argint încrustată cu perle.

Secolul X en - ungurii s-au stabilit în Transilvania, unde s-au creștinat și au format căsătorii mixte cu liderii

triburilor autohtone. Moldova și Valahia au fost sub dominația pecenegilor și cumanilor urmele materiale metalice fiind în majoritate de tip slav. Pe teritoriul nostru au fost descoperite 136 de monede, dintre care 64 bizantine, 51 islamice și 21 vest-europene.

Secolul XI en - Regele Ștefan cel Sfânt a fost încoronat în ziua de Crăciun a anului 1000 de către Împăratul Oto III, cu o coroană și o bulă din aur primite în dar de la Papa Silvestru al III-lea.

Secolul XII en - Bulgarii au format Cel de al Doilea Imperiu al Bulgarilor și Valahilor. Împăratul Bizanțului, Isaac Angelos, căsătorit cu Margareta, fiica Regelui Bela II, a cerut ajutor de la unguri, plătind 1 500 livre de aur și 6 000 livre de argint.

Secolul XIII en - În anul 1211, Regele Andrei Arpad a oferit Cavalerilor Teutoni Țara Bârsei, spre a fi scut împotriva Cumanilor. În următorii 7 ani a ridicat o armată complet echipată, formată din 20 000 de cavaleri în armură și 12 000 de infanteriști. Transportați de venețieni, cruciații au defilat prin Palestina și au ocupat fără luptă Ierusalimul, regele luându-și titlul de Ierosolimitanul.

Secolul XIV en - În Voievodatele Țării Românești și Moldovei, nou constituite, s-au bătut monede cu blazonul angevin pe revers. Regele Carol Robert de Anjou, a fost învins la Posada, în anul 1330, după ce a refuzat o ofertă de pace din partea Ducelui Basarab I și un tribut de 7 000 de mărci din argint. Soția sa, Regina Elisabeta, a căsătorit pe fiul ei Andrei cu Ioana, nepoata Regelui de Neapole, împărțind la Roma cadouri în valoare de 5 000 kg din aur.

Secolul XV en - Domnitorul Mircea cel Bătrân a căsătorit pe fiica sa Arina cu Musa Celebi, fiul lui Baiazid, moneda în circulației devenind astfel asprul turcesc. Vlad Dracul a înființat la Sighișoara o monetărie, unde a bătut monede cu blazonul imperial german. Ștefan cel Mare a turnat clopote din argint pentru cele 52 de biserici și mănăstiri ridicate în timpul său. Un turnător din Brașov, pe nume Urban, a turnat pentru sultanul Mehmet al II-lea un tun din bronz lung de 5,19 metri, cântărind 16,8 tone, pentru ghiulele cu diametrul de 63 cm și greutatea de 1 027 kg.

Secolul XVI en - În Moldova, Domnitorul Ioan Vodă a format un detașament de artilerie cu 200 de tunuri, apoi a înlocuit monedele din aur și argint cu monede din aramă, inscripționate "Țara Moldovei". La Cristești (Kerestes) s-au ciocnit armatele conduse de Sultanul Mehmed III și Arhiducele Maximilian de Austria, lăsând pe câmpul de luptă armele a peste 30 000 de turci și 30 000 de creștini. Ștefan Bathory, urcat pe tronul Poloniei, a bătut din argintul Transilvaniei monedă pentru Polonia, Ungaria și Transilvania.

Secolul XVII en - Domnitorul Mihai Viteazul a primit de la Împăratul Rudolf de Habsburg suma de 100 000 de taleri pentru a lupta în Liga Creștină. Domnitorul Ieremia Movilă a primit de la Înalta Poartă un ajutor bănesc de 40 000 de galbeni pentru a ridica o oaste formată din 30 000 de polonezi. Matei Basarab a înființat două tipografii, una la Govora și una la Snagov. Fiica Domnitorului Vasile Lupu, Ruxandra, a primit o zestre de 600 000 taleri pentru căsătoria cu Timuș, fiul Hatmanului Bogdan Hmelinski. În Transilvania, Voievodul Mihail Apafi a emis în anul 1674 moneda din aur de 100 de ducăți, cea mai mare monedă din aur din istoria Europei.

Secolul XVIII en - Soldații transilvăneni erau dotați cu puști, flinte și pușcoace, arcebuze și tunuri de calibru diferit: bombarde, cu rază de acțiune sub 700 de metri, falconete cu calibrul de 5-13 cm, tunul de Styria cu calibrul de 80 cm, pentru ghiulele din piatră de 690 kg, cu rază de până la 800 metri. Comerțul exterior era evaluat la circa 40 000 galbeni pe an. Domnitorul Constantin Cantacuzino a depus la Banca Publică din Veneția peste 500 000 de taleri cu interes de 3-4 % pe an. Țăranii plăteau un bir de 100 parale de familie. La Mănăstirea Bogdana din Suceava s-a tipărit Ceaslovul, la tipografia fondată de Episcopul Varlaam. La 1769 rușii au bătut la Iași monede de 1 și 2 parale, din cele 300 de tunuri de bronz capturate de la turci. Monedele

s-au bătut în Bucovina, la Sadagura.

Secolul XIX en - Ansamblul Atelierelor din Anina a fost inaugurat în anul 1800. Furnalul Gojvădia din Hunedoara a fost inaugurat în anul 1806, iar cel de Herculean în anul 1831. Generalul rus Alexander Prozorovski a format la anul 1808 prima miliție națională și prima armată națională, cu uniforme ale dragonilor ruși. Boierii au primit dreptul să exploateze minele locale contra unei taxe de 10 % din profit. În anul 1834 a luat ființă la Iași Școala de Arte și Meserii cu 6 ateliere: lăcătușerie, fierărie, strungărie, rotărie, stolerie și saidacărie. În anul 1810 a intrat în funcție flotația de metale neferoase de la Cavnic. În anul 1864 a luat ființă la Târgoviște o turnătorie pentru tunuri și afeturi, transformată apoi în Arsenalul Armatei. Prima cale ferată s-a construit între anii 1846-1854 pe tronsonul Oravița-Buziaș, urmată în 1863 de calea ferată Oravița Anina. În anul 1858 au intrat în funcție Uzinele de Fier Anina și Uzina Metalurgică Dognecea. În anul 1868 s-a deschis Fabrica de Șuruburi și Laminoare Anina. Linia ferată București Giurgiu a fost inaugurată în anul 1869, iar gara de Nord în anul 1872. În același an s-a finalizat calea ferată Iași Ungheni. Furnalul nr 1 de la Uzinele Călan a intrat în funcție în anul 1871. Între anii 1879-1895 s-a finalizat calea ferată București Fetești și Podul Anghel Saligni de la Cernavodă. primele instalații electrice au fost: Uzina Electrică Borsec (1880), Centrala Termoelectrică Anina (1897), Hidrocentrala Strei Sângeorgiu (sf. sec). Primul tramvai a fost la Timișoara (1899). Uzinele Astra din Arad au intrat în funcție în anul 1891 pentru a produce automobile și vagoane.

Secolul XX - Linii de tramvai la Satu Mare (1900) și Oradea (1906). Fabrica de autobuze Matra s-a deschis la Arad în anul 1909. În 1910, calea ferată Pâncota Arad a fost prima linie electrificată din Sud-Estul Europei. În același an s-a finalizat calea ferată Sibiu Agnita Sighișoara. Alte investiții în industria metalelor au fost: Hidrocentrala Breazova, Turnătoria de Fontă Petroșani, Stația de Electrificare Odorheiul Secuiesc, Uzina Electrică Târgu Mureș, Sonda de foraj Sărmășel, Turnătoria de Fier și Fabrica de Mașini Satu Mare, Centrala Hidroelectrică Satu Mare. Uzina de Fier și Domeniile Reșița s-au finalizat în anul 1923. Erau formate din: forjerie, turnătorie, laminoare, fabrică de produse refractare, construcții de mașini și poduri, mașini electrice, fabrică de locomotive, sculărie. Uzinele de Fier Hunedoara produceau 88 000 tone de fontă anual. În anul 1925 s-a fondat Întreprinderea Aeronautică Brașov cu o producție de 100 aeroplane pe an. Pentru deceniul 1930-1940 obiective industriale au fost: Uzina Tehnică Arad, Gara Maritimă Constanța, Societățile Miniere Petroșani și Lupeni, Preparația Petrila, Hidrocentrala Dobrești Moroeni, Întreprinderea Steaua Electrică Fieni, Rafinăria Petrobrazii, Fabrica de cântare Sibiu. După anul 1945 industria a fost organizată prin sovromuri: Sovromtransport, Sovromgaz, Sovrommetal, Sovromnaval. Unități fruntașe au fost: Semănătoarea București, Tractorul Brașov, Fabrica de camioane Steagu Roșu, Șantierul Naval Galați, Întreprinderea de Rulmenți Bârlad. Pentru epoca 1960-1990, câteva momente de glorie au fost: Uzinele Rocar București, Termocentrala Paroșeni, Institutul de Fizică Atomică Măgurele, Combinatul Siderurgic Hunedoara, Compania Remin Baia Mare, Platforma Industrială Săvinești, Uzina Mecanică Mârșa, Întreprinderea Marmosim Simeria, Barajul Bicaz, Barajul Vidraru, Hidrocentrala Porțile de Fier, Rafinăria Onești, Termocentrala Borzești, Uzina de Alumină Oradea, Platforma Industrială Buzău, Combinatul Siderurgic Galați, Uzina Metalurgică Iași, Hidrocentrala Lotru, Uzina de Autoturisme Dacia Mioveni, Uzinele Aro Câmpulung, Combinatul Petrochimic Pitești, Combinatul Chimic Râmnicu Vâlcea, Electroargeș, Tehnofrig Cluj, Arctic Găiești, Tehnoton Iași, Uzina de Aluminiu Slatina, Alum Tulcea, Fabrica de Material Rulant Alexandria, Întreprinderea Mecanică Vaslui, Automatizări Bârlad, Electroputere Craiova, Șantierul Naval Galați, Metroul București, Canalul Dunăre Marea Neagră, Combinatul Utilaj Greu Cluj, Combinatul Utilaj Greu Iași, Centrala Nucleară Cernavodă.

3. Litiu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 3, simbol chimic Li, grupa 1 (IA), perioada 2, bloc (orbital) s, număr CAS 7439-93-2, configurație electronică $1s^2, 2s^1$

ATOMUL: masă atomică 6,941 u, rază atomică 145 (167) picometri, rază de covalență 134 pm, rază van der Waals 182 pm, număr de oxidare +1, bază tare, prima energie de ionizare 520,2 kJ/mol, a doua energie de ionizare 7298,1 kJ/mol, a treia energie de ionizare 11815 kJ/mol

SPECTRUL ATOMIC: Liniile de emisie ale atomului de litiu sunt la: 323,26 nanometri, 460,300 nanometri, 610,36 nanometri și 670,78 nanometri

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare alb argintiu, gri, solid, punct de topire 180,5 grade Celsius (453,69 K), punct de fierbere 1330 grade Celsius (1603 K), densitate 0,534 g/cm³ (lichid 0,512 g/cm³), punct critic la 2947 grade Celsius (3220 K), energia de fuziune 3 kJ/mol, energia de vaporizare 136 kJ/mol, capacitatea termică molară 24,86 kJ/mol, volum molar 13,02 10^{-6} m³/kmol, presiunea vaporilor 1 Pa la 520 C (793 K), 10 Pa la 612 C (885 K), 100 Pa la 722 C (995 K), 1000 Pa la 871 C (1144 K), 10 000 Pa la 1064 C (1337 K), 100 000 Pa la 1337 C (1610 K), expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 46 micrometri/(m-K), viteza sunetului 6 000 m/s.

STRUCTURĂ: Rețea de cristalizare cubică centrală (bcc - body centred cubic), cunoscută și sub denumirea de beta-Li, cu un atom în centrul de intersecție a axelor și 8 atomi în fiecare colț al cubului. Distanța cea mai mică dintre doi atomi este de 304 nanometri. La temperaturi scăzute, există o variantă mai stabilă de cristalizare cubică denumită alfa-Li și o formă intermediară, denumită gama-Li. Rețeaua cristalină se evaluează prin tehnici de difracție a razelor X. La temperaturi scăzute rețeaua este cubică cu atomi centrali pe fiecare latură. La temperaturi de -270 grade Celsius (4 K) cristalizează romboherdal, iar la -273 grade Celsius (0 K) devine superconductor.

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 92,8 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de $1,1 \cdot 10^7$ S/m (11 față de argint 63 sau cupru 60), este paramagnetic, susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de $14,2 \cdot 10^{-6}$ cm³/mol, prima energie de ionizare este la 520,2 kJ/mol (primul electron cedat), a doua energie de ionizare este la 7298,1 kJ/mol (al doilea electron cedat), conductivitatea termică este de 84,8 W/(m-K), căldura specifică este de 3582 J/(kg-K).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 11 GPa, rezistență la torsiune 4,2 GPa, duritate Moh 0,6 (se zgârie cu unghia, se taie cu cuțitul), duritate Brinell 5 MPa, modul de elasticitate Young 4,9 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: Este extrem de reactiv, inflamabil, trebuie menținut în vid, atmosferă inertă sau în lichide inerte (kerosen, ulei mineral). În aer se oxidează rapid spre gri argintiu, apoi spre gri închis și negru. Este însă mai puțin reactiv decât sodiul sau potasiul. Plutește pe apă sau ulei, este cel mai ușor solid cu densitatea comparabilă cu lemnul de brad.

IZOTOPI: Izotopi stabili sunt Li6 și Li7, cu energie nucleară mai mică decât deuteriul, motiv pentru care pot fi utilizați în reactoare cu fisiune nucleară. Prin bombardare cu neutroni, din litiu se produce tritiu. Sunt descriși alți 9 izotopi cu 0-10 neutroni în nucleu (nr neutroni): Li3(0, p instabil), Li4 (1, 91 ys), Li5 (2, 370 ys), Li6 (3, stabil), Li7(4, stabil), Li8(5, 838 ms), Li9(6, 178 ms), Li10(7, 2 zs), Li11(8, 9 ms), Li12(9, n instabil), Li13(10, 3 zs). Cel mai răspândit este Li7, între 92 și 98 %, urmat de Li6, circa 3 %, esențial pentru producția de tritiu. Izotopii grei de litiu, Li8-Li12 au un timp de înjumătățire între 8 și 800 de milisecunde.

ABUNDENȚĂ: În scoarța terestră concentrația medie în litiu este de 20-70 ppm, adică 0,002 %. Circa 230 miliarde de tone de litiu sunt dizolvate în apa oceanelor, la o concentrație de 0,14-0,25 ppm (părți per milion). Este al 25-lea element chimic ca abundență. Rezerve importante sunt în: Chile (9,2 milioane tone), Bolivia (5,4 milioane tone), Australia (4,7 milioane tone), Argentina (1,9 milioane tone), China (1,5 milioane tone), SUA (800 000 tone), Canada (530 000 tone), Zimbabwe (200 000 tone), Cehia (160 000 tone).

RESURSE MINERALE: Montebrazit 4,75 % ($\text{LiAl}(\text{PO}_4)(\text{OH})_{0,75}\text{F}_{0,25}$), Spodumen 7 % ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), Petalite 4-5 % ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$), Lepidolit 3-6 % (K, Li3, Al3, Rb3, Al4, Si4, O10, F2, OH2), Turmalină 0,5 % (Ca, K, Na)(Al, Fe, Li, Mg, Mn) $_3$ (Al, Cr, Fe, V) $_6$ (BO $_3$) $_3$ (Si, Al, B) $_6$ O $_18$ (OH, F) $_4$, Litiofilit 4 % (LiMnPO_4).

Litiu se mai găsește și în alte minerale rare: amblygonit, elbait, eucryptit, faisievit, hectorit, jadarit, liti fosfat, nambulit, neptunit, pezzottaite, saliotit, trifilit, zabuyelit, zektzerit, zinnwaldit. Cele mai mari rezerve de litiu se găsesc însă în apele oceanelor și în depozitele de sare marină.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Litiul reacționează ușor cu apa, dar mai puțin energic decât celelalte metale alcaline, rezultând LiOH și H $_2$. Litiul arde cu flacără argintie, strălucitoare. Litiul se autoaprinde în contact cu apa sau vapori de apă, dar se acoperă rapid cu o crustă neagră de hidroxid de litiu și nitrit de litiu (Li $_3$ N). Litiul reacționează ușor cu oxigenul, sulful sau clorul. Formează săruri cu toți halogenii.

COMPUȘI ANORGANICI: Carbonatul de litiu (Li $_2$ CO $_3$), hidroxidul de litiu (LiOH) și clorura de litiu (LiCl) au numeroase aplicații industriale. Reactivi utili sunt borohidratul (LiBH $_4$) și aluminohidratul (LiAlH $_4$) de litiu. Alți compuși cu litiu sunt: stearați, acetati, amide, aspartat, azide, imide, bromide, citrat, cianură, fosfați, hipoclorit, hipoflorit, nitrați, oxalați, succinat, sulfați, sulfide, superoxid, tantalat, tetracloraluminat, tungstat.

COMPUȘI ORGANICI: Compușii organometalici de litiu conțin legături de tip carbon-litiu și se utilizează ca inițiatori ai polimerizării anionice în producția de elastomeri, sau în industria farmaceutică. Exemple: metil-litiu, butil-litiu, izopropil-litiu, fenil-litiu.

EXTRACȚIE: Minereul se macină la dimensiuni între 1 mm și 4 mm, apoi se concentrează densimetric fracțiunea utilă. Pentru o tonă de litiu se consumă peste 2 000 de metri cubi de apă. Încălzirea se face în cuptor cu microunde, sau în cuptor electric, la temperaturi între 910 și 1200 de grade Celsius. Controlul probei se face prin difracția razelor X. Din soluție de clorură de litiu se poate extrage electrolytic.

PRODUCȚIE ANUALĂ: Total, peste 86 000 tone. Principalii producători sunt: Australia 40 000 tone, Chile 20 000 tone, China 14 000 tone, Argentina 6 200 tone, Brazilia 1 900 tone, Zimbabwe 1 200 tone, SUA 900 tone, Portugalia 900 tone, Restul lumii 500 tone.

VALOARE ECONOMICĂ: În ultimul an prețul litiului carbonat a oscilat între 28 și 85 de dolari/kg, cu o valoare medie de piață de între 32 000 și 72 000 dolari/tonă. În anul 1998 litiul era cotelat la 95 dolari/kg și prețul a scăzut constant prin creșterea producției, dar evoluția viitoare este imprevizibilă dată fiind creșterea cererii.

UTILIZĂRI: Cristalele de litiu ionic se utilizează pentru a stoca energie electrică în baterii. Prima baterie pe

bază de litiu s-a produs în anul 1991. În baterie electrodul negativ este din carbon, cel pozitiv este un oxid metalic iar electrolitul este o sare de litiu într-un solvent. Curentul se formează prin deplasarea electronilor ionilor de litiu între cei doi electrozi. Alt tip de baterii utilizează litiu metalic pe post de anod și dioxid de mangan pe post de catod, iar electrolitul este tot o sare de litiu. Este un element important pentru cercetări în domeniul fizicii nucleare. Transmutația litiu - heliu, descrisă în anul 1932, a fost prima reacție nucleară observată de om, în urma căreia un element chimic s-a transformat în altul.

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Urme de litiu se găsesc în numeroase plante, organisme unicelulare sau nevertebrate, la concentrații între 70 și 5 750 ppb (părți per miliard). Vertebratele conțin litiu în fluidele corpului la concentrații între 21 și 760 ppb, cu o tendință de concentrare în organismele marine. Țesuturile umane conțin în medie 24 ppb, cu 4 ppb în sânge. În os litiul se concentrează până la 1,3 ppm (părți per milion). În cereale și legume concentrația litiului este variabilă în funcție de mineralogia solului, valori mai ridicate fiind în cartofi și roșii (30 ppm). În organismul uman litiul acționează prin competiție cu ionii de sodiu, magneziu și calciu. Valorile normale sunt între 0,6 și 1,2 mEq/l. Litiul are efect teratogen și abortiv. În tratamentul schizofreniei acționează prin inhibarea enzimei glicogen sintetaza 3-beta, având ca efect stimularea factorilor neurotrofici cerebrali, pentru a combate supra-solicitarea sistemului nervos. Efecte pozitive s-au observat și în depresii majore, boala Alzheimer sau demențe. În psihiatrie doza medie este între 700 și 900 mg litiu carbonat/zi (înlocuiește sarea de bucătărie). În intoxicații acute voluntare tratamentul constă din spălături gastrice și intestinale, rehidratare și creșterea volumului de distribuție cu ser fiziologic. Diureticele care spoliază sodiul (furosemid, amilorid) elimină și litiul în egală măsură. Tratamentul cronic se complică frecvent prin diabet insipid. Mortalitatea prin intoxicație cronică este în jur de 1 %. Dializa este rare ori necesară sau utilă, cu excepția complicațiilor neurologice acute.

TOXICITATE: Litiul ingerat se absoarbe în 2-6 ore și se distribuie relativ omogen în lichidele corpului la un volum de circa 0,6 x greutatea corporală. În creier litiul difuzează abea după 24 de ore. Litiul este excretat de rinichi similar cu sodiul, fiind reabsorbit în tubii proximali. Timpul de înjumătățire plasmatică este de circa 18 ore (mai lung la vârstnici). Intoxicația se manifestă prin greață, vărsături, diaree, tulburări de mobilitate (tremor, ataxie, dysartrie, mișcări coreice, fasciculații musculare, mioclonii, nistagmus, hiperreflexie), delir, convulsii, crize epileptice, comă. La bolnavii psihici, concentrația plasmatică trebuie monitorizată periodic. Doza terapeutică este între 0,5 și 1,25 mM (mEq/l). Intoxicația începe de la 1,5 mM și este severă la 3,5-4 mM (mEq/l). Dintre sărurile de litiu, carbonatul de litiu, clorura de litiu și hidroxidul de litiu au fost clasificate drept reprotoxice (afectează grav produsul de concepție). Ingestia accidentală de baterii cu litiu (copiii) poate produce arsuri (la anod), stricturi esofagiene, fistule, paralizie de corzi vocale, necroze, sau chiar moartea.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Sărurile de litiu nu trebuie ingerate sau inhalate, lucrătorii fiind protejați prin măști de protecție. Intoxicațiile ușoare se tratează cu soluții de glucoză, hidratare și diuretice de ansă sau dializă. Bateriile cu litiu nu trebuie expuse la șoc: mecanic, termic, electric sau chimic. În zăcămintele naturale, litiul nu este mai toxic decât sarea gemă. Litiul metalic se păstrează la adăpost de apă, freeevent în uleiuri și produse petroliere.

PROTECȚIA MEDIULUI: Apele utilizate pentru extracție trebuie să fie decontaminate utilizând substanțe adsorbante (Na_2CO_3 , H_3PO_4 , $\text{NaCl} \times \text{Al}(\text{OH})_3$, MnO_2), filtre minerale, sau electroliză. În cazul soluțiilor concentrate sunt economice metodele prin evaporare naturală. Există și soluții biologice, de exemplu prin culturi de bacterii halotolerante în bazine de decantare. Bateriile și toate componentele electronice cu conținut în litiu se reciclează, reglementările fiind diferite pentru fiecare țară. O singură baterie uzată poate polua 10 litri de apă. Anual ajung la gunoi 160 000 tone de baterii portabile, iar bateriile pentru automobile electrice sunt doar în epoca de pionierat. Bateriile cu litiu se reciclează prin separarea mecanică a componentelor și scufundarea lor într-o soluție chimică pentru neutralizarea acidului și recuperarea litiului. Bateriile se predau la magazinele de profil sau la service-urile auto.

ISTORIC: Mineralul Petalit a fost descoperit în anul 1800, iar litiul a fost identificat ca element chimic în anul 1817, de către chimistul Johan August Arfwedson din Suedia. Exploatarea litiului a început în SUA, după anul 1955, cu 5 000 tone anual. Între anii 1995 și 2010 producția a crescut de la 9 500 la 28 000 de tone, iar în deceniul următor la peste 80 000 de tone. Psihiatrul John Cade a introdus litiul în tratamentul maniilor începând cu anul 1949. Primele baterii cu litiu au apărut în jurul anului 1970. Tipic erau utilizate pentru ceasuri și aparatură digitală de mică putere, dar cu durată lungă de exploatare. În anul 1992, prețul unui kilowat-oră produs de baterii cu litiu era în jur de 5 000 de dolari, în anul 2000 a scăzut la circa 2 000 de dolari, în anul 2003 a atins cifra de 1000 de dolari, pentru ca în prezent să fie sun 250 de dolari. În anul 1997 au apărut bateriile cu litiu polimeric (în loc de electrolit), cu energie mult sporită, destinate automobilelor electrice, dronelor și aparaturii subacvatic. În anul 2019, Premiul Nobel pentru fizică a fost acordat savanților: John Goodenough, Stanley Whittingham și Akira Yoshino, pentru contribuții în dezvoltarea bateriilor cu litiu.

DIVERSE: Cele mai mari rezerve de litiu au fost create natural, în America de Sud, sub forma unor lacuri sărate uscate, cum sunt Salar de Uyuni (Bolivia), Salar de Atacama (Chile) sau Salar de Arizaro (Argentina). Mai mult de 75 % din rezervele mondiale sunt în aceste depozite. Cu suprafețe de peste 3 000 de kilometri pătrați, aceste depozite de sare conțin litiu în concentrație de până la 2 700 ppm (2,7 g la un kg de sare). România a semnat un memorandum cu compania RockTech Lithium pentru construirea unei rafinării de litiu. Resursele de sare ale României sunt evaluate la circa 15 milioane de tone, din care se pot purifica până la 30 000 tone de litiu.

BIBLIOGRAFIE:

- Ali Ebrahimian et all Topological phases in alpha-Li₃N-type crystal structure of light element compounds
 O. Peltosaari et all Alpha-Beta phase transformation of spodumene with hybrid microwave
 M. Vera et all Environmental impact of direct lithium extraction from brines
 R. Pulham et all Chemical reactions between salts dissolved in liquid lithium
 IBBC Lithium intoxication
 F. Martinez et all Removal of lithium from aqueous solutions using halotolerant bacteria
 Amit Kumar et all Lithium Recovery from Oil and Gas Produced Water
 E. Jakobsson et all Towards a Unified Understanding of Lithium Action in Basic Biology
 Weihao Ge et all Understanding of the Effects of Lithium on Neurodegenerative Disorders
 Y. Chen et all A review of lithium-ion battery safety concerns
 G. Nazri et all Lithium Batteries Science and Technology
 C. Kamienski et all Lithium and Lithium Compounds
 Y. Orooji et all Recent advances in nanomaterial development for lithium ion-sieving technologies
 Abu-Lebdeh et all Nanotechnology for Lithium-Ion Batteries
 Timothy Hanusa The Lightest Metals - Science and Technology from Litium to Calcium

4. Beriliu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 4, simbol chimic Be, grupa 2 (IIA), perioada 2, bloc (orbital) s, număr CAS 7440-41-7, configurație electronică 1s², 2s²

ATOMUL: masă atomică 9,01218 u, rază atomică 112 picometri, rază de covalență 96 pm, rază van der Waals 153 pm, număr de oxidare +2, bază tare, prima energie de ionizare 899,5 kJ/mol, a doua energie de

ionizare 1757,1 kJ/mol, a treia energie de ionizare 14848,7 kJ/mol, a patra energie de ionizare 21006,6 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: Liniile spectrale ale atomului de beriliu sunt la: 234,86 nanometri, 313,04 nanometri, 467,34 nanometri.

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare alb argintiu, metal alcalin, moale, maleabil, ductil, solid, punct de topire 1287 grade Celsius (1560 K), punct de fierbere 2469 grade Celsius (2742 K), densitate 1,848 g/cm³ (lichid 1,69 g/cm³), punct critic la 4932 grade Celsius (5205 K), energia de fuziune 12,2 kJ/mol, energia de vaporizare 292 kJ/mol, capacitatea termică molară 16,443 kJ/mol, volum molar 13,02 10⁻⁶ m³/kmol, viteza sunetului 13 000 m/s.

STRUCTURĂ: Rețea de cristalizare hexagonală strânsă (hcp) sub forma unei plase cu ochiuri hexagonale cu raport axial c/a de 1.63 și latura a=2,696 x 10E-8 cm, fiecare ochi al rețelei fiind reprezentat printr-un atom de beriliu.

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 36 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de 2,5 10E+7 S/m (31 față de argint 63 sau cupru 60), diamagnetic, electronegativitate 1,57 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de -9 x 10E-6 cm³/mol, conductivitatea termică este de 201 W/(m-K), căldura specifică este de 1825 J/(kg-K), expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 11,3 micrometri/(mK), conductivitatea termică este 200 W/(mK).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 130 GPa, rezistență la torsiune 132 GPa, duritate Moh 5,5 (ca sticla vulcanică), duritate Brinell 590-1320 MPa, modul de elasticitate Young 287 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: Este ușor, foarte rezistent, casant, divalent, prezent în numeroase cristale naturale prețioase (aquamarin, smarald, beril, crisoberil). În aliaje cu Al, Cu, Fe, Ni, îmbunătățește proprietățile fizice ale acestora (rezistența mecanică), nu crează scântei în contact cu alte metale. Este relativ transparent la razele X și la radiațiile ionizante. În aer se oxidează rapid la suprafață, formând o peliculă groasă de 1-10 nanometri, impermeabilă pentru oxigen. Oxidarea continuă doar dacă se încălzește la temperaturi de peste 500 grade Celsius. La temperaturi de peste 2500 grade Celsius arde cu flacără strălucitoare (ca magneziul). Are gust dulceag, motiv pentru care inițial a purtat numele de "glucină".

IZOTOPI: Se cunosc 11 izotopi de beriliu, singurul izotop stabil fiind Be⁹. Dintre izotopii radioactivi, Be¹⁰ are un timp de înjumătățire de 1,37 milioane de ani (practic este stabil), iar Be⁷ are un timp de înjumătățire de 53,22 zile. Restul izotopilor se dezintegrează în mai puțin de 30 milisecunde. După numărul de neutroni în nucleu, izotopii de Be sunt (nr neutroni): Be⁵ (1, p instabil), Be⁶ (2, 5 zs), Be⁷ (3, 53 zile), Be⁸ (4, 82 as), Be⁹ (5, stabil), Be¹⁰ (6, 1387000 ani), Be¹¹ (7, 14 s), Be¹² (8, 21 ms), Be¹³ (9, 1 zs), Be¹⁴ (10, 5 ms),

Be15 (11, 790 ys), Be16 (12, 650 ys). Izotopi înrudiți sunt cei ai litiului (Li4-Li10) și borului (B10-B14)

ALIAJE: Aliajele cu aluminiu (Be 40-62 %, Al 38-60 %) se obțin prin atomizare gazoasă, deoarece ambele metale au aceeași presiune a vaporilor (1,3 mbar) la temperaturi de peste 1530 grade Celsius (1803 K). Aliajele cu aluminiu se utilizează în industria aerospațială, ca urmare a stabilității mecanice crescute la greutate scăzută cu punct de topire între 1100 și 1176 grade Celsius. Aliajele cu cupru conțin 0,5-3 % beriliu, pentru a crește rezistența mecanică (la 1400 MPa) și conductibilitatea termică (de trei ori cât oțelul) sau electrică. Aliajul Cu-Be se topește între 866 și 982 grade Celsius, rezistă la coroziune în apă sărată, este nonmagnetic, nu face scânteie, dar fumul emanat este toxic. Între 1,8 și 2 % Be, aliajul este denumit "gold alloy" deoarece are culoarea și proprietățile aurului. Aliajele cu nickel sunt un bun conducător de electricitate fără deformare până la temperaturi foarte ridicate. Se folosesc în echipamente pentru detectarea și stingerea automată a incendiilor sau pentru motoare cu temperaturi înalte. Aliat cu magneziul în concentrație de 50 ppm (părți per milion) crește rezistența și scade inflamabilitatea magneziului.

ABUNDENȚĂ: Reprezintă 0,0004 % din crusta terestră, la o concentrație medie de 2-6 ppm (părți per milion). Foarte puțin beriliu se găsește în atmosferă, dar în apa oceanelor atinge concentrații de 0,2-0,6 părți per trilion ($\times 10^{-12}$). Soarele conține circa 0,1 ppb (părți per miliard) beriliu.

RESURSE MINERALE: În natură se găsește doar în combinații cu alte elemente chimice. Cea mai mare concentrare fiind în mineralul denumit beril ($\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)_3$) (acuamarin, smarald) unde oxidul de beril (BeO) poate atinge concentrații de 10-14 %. Berilul este prezent în pegmatite din granite, nefeline sau sienite. Mai este prezent în alte peste 100 de minerale, printre care: bertrandite ($\text{Be}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$), chrysoberyl (Al_2BeO_4), phenakite (Be_2SiO_4). Zăcămintele bogate în beril au fost descrise în: SUA, Argentina, Brazilia, China, Namibia, Zambia, Tanzania, Mozambic, Madagascar. Permanent sunt însă identificate noi surse de beril.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Se dizolvă ușor în HCl și H_2SO_4 . În are, pă și acid azotic se acoperă rapid cu oxid. Se se înconjoară rapid cu un strat de oxid, gros de 1-10 nanometri, inert față de alți compuși. La temperaturi de peste 2500 grade Celsius, în aer, arde cu flacără strălucitoare cu formare de BeO și Be_3N_2

COMPUȘI ANORGANICI: Este inclus în compoziția unor cristale prețioase (aquamarin, smarald, beril, chrysoberil). Principalii compuși sunt: oxizi (BeO), nitriți (Be_3N_2), cloruri (BeCl_2), fluoruri (BeF_2), sulfuri (BeS), carburi (B_2C), silicați, hidroxid. În soluții apoase este sub formă de săruri (sulfați, nitrați) cu reacție acidă. Produsele ceramice cu conținut în beriliu sunt bune conducătoare de căldură dar izolează electric, motiv pentru care se utilizează în producția de circuite integrate. E-Material (E-20, E-40, E-60) este un material compozit compus dintr-o matrice de beriliu umplută cu oxid de beriliu, cu conductivitate termică înaltă, utilizat în componente electronice pentru disipare termică.

COMPUȘI ORGANICI: Compușii organometalici ai beriliului sunt de interes pur științific, greu de obținut cu aplicații reduse (dineopentylberyllium, beryllocene, diallylberyllium).

EXTRACȚIE: Prima metodă de extracție a fost prin electroliză, din florura de beriliu. La începutul secolului XX a fost izolat în cantități mici și prin topire, din iodura de beriliu. După anul 1957 s-a obținut chimic, prin reducerea clorurii de beriliu cu sodiu sau potasiu metalic. Din beril se extrage prin topire la 1650 grade Celsius. În prezent metoda preferată este prin reducerea fluorurii de beriliu cu magneziu metalic. Extracția este în general dificilă ca urmare a afinității foarte mari pentru oxigen și a capacității crescute de a reduce apa. SUA, China și Kazakhstan sunt singurele țări care produc beriliu la scară industrială. În SUA, circa 30 tone se produc anual din beriliu reciclat, potențialul fiind însă în jur de 140 de tone.

PRODUȚIE ANUALĂ: Circa 220 de tone, în scădere, de la circa 350 tone în perioada 1998-2008 și 450 tone în perioada 2012-2016. Rezervele mondiale sunt estimate la 400 000 de tone, principalele depozite fiind în Argentina, Brazilia, India, Madagascar, Rusia, Kazakhstan, China și SUA.

VALOARE ECONOMICĂ: Prețul actual al lingourilor de beriliu este în jur de 750 dolari/kg. Pentru anul 2016, valoarea de piață a berilului comercializat în SUA s-a cifrat la 124 milioane de dolari, în aplicații industriale, de telecomunicații, aparatură medicală și electronică. Cristalele de beril (smaralde, aquamarin) sunt evaluate ca pietre prețioase, cu prețuri cuprinse între 10 și 700 dolari per carat (0,200 g). Alte prețuri orientative sunt: pudră metalică 492 dolari/pound, lingouri vidate 421 dolari/pound, oxid de beriliu 100 dolari/pound, bare de beriliu-cupru 8,90 dolari/pound.

UTILIZĂRI: Berilul este o piatră prețioasă, utilizată în bijuterii. În aliaj cu cuprul se utilizează în electrotehnică pentru echipamente de comunicații și calculatoare, în imagistică pentru lasere optice și tomografii computerizate. În reactoarele de fuziune nucleară se utilizează ca scut termic. Plăcuțe subțiri de beriliu se utilizează ca ecran pentru microscopul electronic în spectrometrele cu raze X sau în laboratoarele de fizică nucleară pentru ciclotroane și generatoare de particule nucleare. Oglinzi ultrașoare cu beril tapetat cu aur se utilizează pentru sateliții meteorologici. În imagistica prin rezonanță magnetică nucleară, radare și echipamente de comunicații se utilizează ca material izolator, nonmagnetic. În fizica nucleară se utilizează ca generator de neutroni, după bombardare cu radiație alfa (cu transmutație în C12). Fiecare calculator personal conține circa 2 grame de beriliu.

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: În organismul uman, cantitatea totală de beriliu nu depășește 35 de micrograme. Limita maximă de expunere la praf de beriliu este de 0,2 micrograme/m³ pentru 8 ore de muncă, sau 2 micrograme/m³ pentru expuneri timp de maximum 15 minute. Toxicitatea se manifestă prin mecanism competitiv al metalenzimelor cu magneziu în centrul alosteric. Berilul se utilizează ca ligand pentru forma o serie de compuși organici extrem de reactivi: hidride, halide, fosfine, carbene, halogenuri cu toxicitate comparabilă cu cea a substanțelor organo-fosforice.

TOXICITATE: Sărurile solubile de beril (floruri, cloruri, sulfați) pot produce dermatită de contact și iritația căilor respiratorii. În cazuri grave, bronșiolită, edem pulmonar cu mortalitate de până la 10 %. Expunerea cronică produce o alergie cronică, denumită berlioză, manifestată prin granuloame necazeoase ce infiltrază plămânul, ganglionii limfatici, ficatul și splina. Tratamentul cu cortizon ameliorează simptomatologia. În plămân, pudra inhalată produce fibroză și silicoză. Îngerat accidental, se îndepărtează prin hidratare forțată. În general, toxicitatea este ca pentru calciu și magneziu, dar mai puțin agresivă. Expunerea cronică se asociază cu o creștere a incidenței cancerului pulmonar.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Berilul poate provoca moartea după expunere foarte scurtă, poate produce incendii la temperaturi mai mici de 37 grade Celsius, poate detona explozii dacă este lovit sau încălzit, nu este coroziv sau radiocativ. Protecția față de sărurile de beril se face prin echipament de protecție obișnuit și măști de praf, la fel ca pentru calciu sau magneziu. Beriliul metalic trebuie însă manipulat cu maximum de prudență.

PROTECȚIA MEDIULUI: Beril se găsește și în zăcămintele de cărbune sau în zgura de cărbune ars, de unde poate contamina aerul sau apa. Beriliu se găsește și în zăcămintele de bauxită, sau în rezidurile rămase după procesarea aluminiului (0,1-4 ppm). În aer se concentrează în fumul și aerosolii de sudură, sau cei emanați în turnătoriile de aluminiu. Detectarea berilului în aer se face conform standardului ASTM D7202 cu biflorură de amoniu, pentru a detecta fluorescent berilul legat de hidroxibenzoquinolină sulfonată. Pudra de oxid de beriliu sau de beriliu silicios se detectează conform standardului ASTM D7458. Izotopi radioactivi de beriliu, printre care cel mai semnificativ este Be10 se formează în stratosferă prin dezintegrarea atomilor de oxigen

sau azot sob acțiunea razelor de origine cosmică. Dizolvat în apă, Be10 se aculumează în sol, timpul de înjumătățire fiind de 1,39 milioane de ani și se utilizează pentru a determina vechimea sau eroziunea solului, asemănător cu metoda pentru C14.

ISTORIC: Cristalele de beril erau cunoscute din antichitate, amintit de Pliniu cel Bătrân sub numele de smarald (smaragdus). Noul element a fost prezentat în anul 1798 la Academia Franceză de mineralogul Rene Just Hauy și chimistul Louis Nicolas Vauquelin, iar denumirea de beryllium a fost propusă în anul 1828 de chimistul Friedrich Wohler, din Germania. Elementul pur a fost obținut pentru prima dată în anul 1898, prin electroliză, iar producția industrială a început după anul 1920. Neutronul a fost descoperit în anul 1932, după ce o probă de beriliu a fost bombardat cu raze alfa emise de radiu. Producția a crescut simțitor după anul 1950, când au intrat în uz aliajele cu cupru și lămpile fluorescente.

DIVERSE: Berilul se utilizează în experimentele de fizică nucleară atât pe post de reflector de neutroni cât și pe post de moderator, deoarece scade energia neutronilor emiși în dezintegrări nucleare. Ca urmare, neutronii rămân în miezul reactorului, dar cu energie scăzută, pentru a susține propagarea reacțiilor de fisiune nucleare prin bombardarea altor nuclee de beriliu. Cele 10 oglinzi ale telescopului spațial James Webb, fiecare dintre ele cu o suprafață de 1,32 metri pătrați sunt confecționate din folie de beriliu, cu grosimea de 1 mm și greutatea de 20 kg. Folia a fost apoi tapetată cu aur, cu grosimea de 1000 Angstromi, pentru reflexie perfectă. Costul total al proiectului s-a ridicat la 10 miliarde de dolari.

BIBLIOGRAFIE:

M. Jakubowski et all	Beryllium
Marc Kolanz	Introduction to Beryllium: Uses, Regulatory History and Disease
Stephen Freeman	Occurrence and Production of Beryllium
E. Grew et all	Beryllium mineral evolution
Kenneth Walsh	Beryllium Chemistry and Processing
O. Neikov et all	Gas Atomization of Beryllium
R. Ropp et all	Beryllium Aluminides
F. Hawthorne et all	The Crystal Chemistry of Beryllium
L. McKeehan et all	The Crystal Structure of Beryllium and of Beryllium Oxide
J. Stonehouse et all	Physics and chemistry of beryllium
M.Masoud et all	A Shape Memory Behavior Newly Revealed in Cu-Be Alloy
J. Kaste et all	Environmental Chemistry of Beryllium
VanOrdstrand et all	Beryllium Poisoning
T. Tomberlin et all	Beryllium - A unique Material in Nuclear Applications
M. Brisson et all	Beryllium Environmental Analysis and Monitoring
K. Salazar et all	Metal Prices in the United States Through 2010
L. Cunningham	Beryllium Recycling in the United States in 2000
J.S. Kennedy et all	Flotation of Beryllium Ores

11. Sodiu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 11, simbol chimic Na, grupa 1 (IA), perioada 3, bloc (orbital) s, număr CAS 7440-23-5, număr EINECS 231-132-9, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s¹, are 2, 8, 1 electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 22,9897 u, rază atomică 180 (190) picometri, rază de covalență 154 pm, rază van der Waals 227 pm, număr de oxidare +1 (-1, 0), bază tare, prima energie de ionizare 495,8 kJ/mol, a doua

energie de ionizare 4562 kJ/mol, a treia energie de ionizare 6910,3 kJ/mol, a patra energie de ionizare 9543 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 13354 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 16613 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 20117 kJ/mol, a opta energie de ionizare 25496 kJ/mol, a noua energie de ionizare 28932 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 141362 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: Este dominat de două linii (D-lines) la 588,99 nm și 589,59 nm (galben) și o linie mult mai puțin intensă la 568,82 nm. Spectrul complet include linii începând de la 200,96 nm până la 781,02 nm (NIST), respectiv de la 177,99 nm până la 999,85 nm (Kurucz).

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare alb argintiu, gri, solid, punct de topire 97,8 grade Celsius (370,95 K), punct de fierbere 882,94 grade Celsius (1156,09 K), densitate 0,968 g/cm³ (lichid 0,927 g/cm³), punct critic la 2300 grade Celsius (2573 K), energia de fuziune 2,598 kJ/mol, energia de vaporizare 97,42 kJ/mol, capacitatea termică molară 28,23 kJ/mol, volum molar 23,78 10⁻⁶ m³/kmol, presiunea vaporilor 1 Pa la 281 C (554 K), 10 Pa la 344 C (617 K), 100 Pa la 424 C (697 K), 1000 Pa la 529 C (802 K), 10 000 Pa la 673 C (946 K), 100 000 Pa la 880 C (1153 K), expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 71 micrometri/(m-K), viteza sunetului 3200 m/s.

STRUCTURĂ: Cristalizare cubica cu a=b=c=0,429 nm și distanța minimă dintre cristale de 0,371 nm. Structura cubică centrată central este cea mai stabilă formă pentru sodiul solid, la temperatura de 25 grade Celsius (298 K). Fiecare atom de sodiu este înconjurat de alți 8 atomi de sodiu, raza fiecărui atom din rețea fiind de 186 pm.

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 47,7 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de 2,157 10E+7 S/m (31 față de argint 63 sau cupru 60), paramagnetic, electronegativitate 0,93 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de 16 x 10E-6 cm³/mol, conductivitatea termică este de 142 W/(m-K), căldura specifică este de 1825 J/(kg-K), expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 71 micrometri/(mK), conductivitatea termică este 142 W/(mK), conține 2,54 10E+22 electroni/cm³.

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 6,3 GPa, rezistență la torsiune 3,3 GPa, duritate Moh 0,5 (se zgârie cu unghia), duritate Brinell 0,69 MPa, modul de elasticitate Young 10 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: Potențialul său reducător standard este de -2,71 volți (față de litiu -3,04 v, magneziu -2,38 v, aluminiu -1,66 v, apă -0,83 v, crom -0,74 v, fier -0,44 v, hidrogen 0,00 v, staniu +0,15 v, cupru +0,16 v, argint +0,80 v, brom +1,07 v, clor +1,36 v, mangan și apă +1,49 v, fluor +2,87 v). Clorura de sodiu se dizolvă ușor în (grame/litru): apă (360), formamidă (94), glicerină (83), propilen glicol (71), acid formic (51), amoniac (30), metanol (14).

IZOTOPI: Sunt 21 de izotopi ai sodiului, de la Na17 la Na39 singurul izotop stabil fiind Na23, cu greutatea atomică de 22,9897 u. Izotopul Na22 are timpul de înjumătățire de 2,6 ani, iar Na24 are un timp de înjumătățire de 14,95 ore. Restul izotopilor se dezintegrează în mai puțin de un minut sau în fracțiuni de secundă. Toți izotopii sodiului au 11 protoni și 6-28 de neutroni, după cum urmează: Na17 (6, ?), Na18 (7, 1 zs), Na19 (8, 1 as), Na20 (9, 448 ms), Na21 (10, 23 s), Na22 (11, 2,6 ani), Na23 (12, stabil), Na24 (13, 15 ore), Na25 (14, 59 s), Na26 (15, 1 s), Na27 (16, 301 ms), Na28 (17, 33 ms), Na29 (18, 43 ms), Na30 (19, 46 ms), Na31 (20, 17 ms), Na32 (21, 13 ms), Na33 (22, 8 ms), Na34 (23, 5 ms), Na35 (24, 1 ms), Na37 (26, 1 ms), Na39 (28, 1 ms). Pentru aproape toți radioizotopii dezintegrarea este de tip beta (emite electroni). Izotopul Na22 emite pozitroni și se utilizează în tomografia cu emisie de protoni (PET) pentru a măsura procese metabolice, formarea osului sau prezența tumorilor maligne. Izotopul Na24 se utilizează pentru a estima expunerea organismului la radiații ionizante. Izotopi înrudiți sunt cei ai neonului (Ne16-Ne22) și magneziului (Mg24-Mg39).

ALIAJE: Aliajul sodiu-potasiu (KNa2, NaK) conține 40-90 % potasiu, este lichid la temperatura ambiantă (se topește la -12 grade Celsius) și este un excelent conducător de căldură (22,4 W/mK) și electricitate (33,5-72 microOhmi/cm). Aliaje metalice lichide asemănătoare formează cu Cesium (Cs19Na) și cu Rubidiu (Na2Ru23). Aliajul compus din 40,8 % cesiu, 47,4 % potasiu și 11,8 % este lichid și la temperaturi foarte scăzute (se topește la -79,4 grade Celsius). Aliajele metalice lichide se utilizează și ca fluid hidraulic. Aliajul plumb-sodiu (Pb 90 %, Na 10 %) are greutatea moleculară 230,19, reacționează violent cu apa și se utilizează ca desiccant, ca agent reducător în producția de tetraetil de plumb. Aliajele cu mercur (Na5Hg8, Na3Hg) se utilizează ca agent reducător (degradarea Emde).

ABUNDENȚĂ: Este 6-lea element ca abundență în scoarța terestră la o concentrație medie de 23600 ppm (2,36 %). În solurile urbane, concentrația medie este de 5800 ppm (5,8 g/litru). În apa mărilor și oceanelor este al 3-lea element ca abundență (după O și H) cu o concentrație medie de 0,01 kg/litru (10-13 g/litru). În corpul uman reprezintă 0,2 % ca masă (circa 100 g) și 0,037 % ca procent atomic, concentrația maximă fiind în sânge 0,9 % (9 g/litru). În Sistemul Solar este al 21-lea element ca abundență în concentrație medie de 2 ppm (2 mg/litru) ca element, respectiv 33 ppm (33 mg/litru) ca masă.

RESURSE MINERALE: natrit 57-58 %, sarea gemă (halit) 40 %, sodalit 18-25 %, soda 21-22 %, cancrinit 20 %, mirabilit 18-20 %, lazurit 16 %, borax 16 %, natrolit 15 %, nefelina 12-16 %, jadeit 13-15 %, albit 7-12 %, glaucofan 7 %, piroclor 6-7 %, riebeckit 6-7 %, desmin 3-8 %, labradorit 3-6 %, birnessit 2-7 %.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Prima energie de ionizare este a patra cea mai mică dintre toate elementele chimice (după franciu, rubidiu și potasiu) deci este un element chimic foarte reactiv. Formează ușor compuși ionici în care este cation. Este mai reactiv decât litiul, dar mai puțin reactiv decât potasiul sau rubidiul. Are tendința de a forma compuși hidrosolubili (halide, sulfati, nitrati). Cu apa reacționează intens exoterm cu formare de sodă (NaOH) și hidrogen gazos (se autoaprinde). Se dizolvă în amoniac și unele dintre amine formând soluții intens colorate

COMPUȘI ANORGANICI: hidroxizi (NaOH), hidruri (NaAlH₄), fosfați (NaAl-PO₄), aluminosilicați (Na₂Al₂Si₁₄O₃₂), arsenati (Na₃AsO₄), azide (NaNH₂), carbonați (NaHCO₃, Na₂CO₃), bromati (NaBrO₃), cloruri (NaCl), clorați (NaClO₃), cianuri (NaCN), fluoruri (NaF), hidruri (NaH), ioduri (NaI), iodați (NaIO₃), metasilicați (NaSiO₃), nitriți (NaNO₂), nitrati (NaNO₃), oxalați (Na₂C₂O₄), oxizi (Na₂O), peroxizi (Na₂O₂), sulfati (Na₂SO₄) ... alte mii de compuși anorganici.

COMPUȘI ORGANICI: azorubina, bromsulftaleina, cloramina, estrogeni, disodium citrat, disodium glutamat, eritrozina, acetat de sodiu, ascorbat de sodiu, benzoat de sodiu, citrat de sodiu, fumarat de sodiu, lactat de sodiu, maleat de sodiu, stearat de sodiu ... alte sute de compuși organici.

EXTRACȚIE: În prezent, sodiul metalic se produce prin electroliză, din clorură de sodiu topită la temperaturi înalte.

PRODUȚIE ANUALĂ: Producția globală de sodiu metalic se cifrează între 52 000 și 100 000 tone, principalii producători fiind în Asia (China) și America de Nord (SUA). Producția de sare gemă se cifrează însă la peste 260 milioane de tone anual, principalele țări producătoare fiind (în milioane de tone): China (62), SUA (40), India (24), Germania (19), Canada (11), Australia (11), Mexic (10), Chile (9), Olanda (6,5), Brazilia (6,3), Ucraina (6), Franța (6), Marea Britanie (6), Polonia (4). România produce circa 1,8 milioane de tone anual.

VALOARE ECONOMICĂ: Piața mondială pentru sodiu metalic este în jur de 400 milioane de dolari, restricționată pentru aplicații de tip științific (nu este un produs comercial). Pentru sare valoarea globală de piață este în jur de 30 miliarde de dolari anual, cu o medie de 100 dolari/tonă. Prețul unei baterii cu ioni de sodiu la 48 V și 5 Kwh este între 470 și 570 dolari. Pentru bateriile CATL (pentru autovehicole electrice) prețul estimat este de 77 dolari/Kwh, cu tendința de scădere spre 40 dolari/Kwh.

UTILIZĂRI: Compușii sodiului au un rol cheie în procesele industriale de producere a sticlei, hârtiei, materialelor textile, săpunuri și cosmetice, conservanți alimentari, detergenți. Sarea gemă se utilizează în alimentație, pentru decontaminarea apelor, pentru producția de mase plastice (PVC) și cauciuc sintetic, ca ingredient de flux în metalurgia aluminiului, pentru smalțul produselor ceramice, ca fluid de foraj, în spuma extinctoare. Ioni de sodiu se utilizează în lămpi cu vapori de sodiu, sau pentru instalații de tip laser. Sodiul lichid (la peste 500 grade Celsius) se utilizează în reactoare termo-nucleare și în centrale solare ca agent de transfer termic. Sodiul ionic se utilizează în producția de baterii (anod).

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Este un element esențial pentru toate animalele și plantele cu rol în menținerea echilibrului osmotic al lichidelor vitale. Doza zilnică recomandabilă este între 1,5 și 2,5 grame de sare/zi (excesul se elimină prin urină). Concentrația plasmatică normală este între 135-145 mEq/litru, iar excreția prin urină este între 40-220 mEq/litru. Atât excesul (hipernatriemia produce deshidratare) cât și deficitul de sare (hiponatriemia produce hidroptizie) prezintă riscuri pentru sănătate, sau chiar risc vital (în special prin accidente vasculare miocardice și cerebrale).

TOXICITATE: Sodiul metalic în contact cu apa prezintă risc de explozie sau incendiu. Prin contact cu pielea, mucoasele sau lichidele organismului produce arsuri severe. Sodiul aprins nu poate fi stins cu apă, deoarece apa alimentează arderea. Sodiul lichid este mult mai greu de stins decât sodiul solid și necesită contenționarea sursei în atmosferă de azot sau argon, sau acoperirea ei cu cenușă. Excesul de sare poate cauza dureri de cap, greață, vărsături, diaree, dureri abdominale, pliu cutanat leneș (deshidratare).

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Sodiul metalic trebuie manevrat doar de către personal specializat, utilizând echipament de protecție (salopetă, bonetă, mănuși, cizme, ochelari, mască de protecție). Îmbrăcămintea contaminată trebuie schimbată imediat după expunere. Dacă există contact cu pielea sau mucoasele, agentul chimic se îndepărtează prin spălare abundentă cu apă. Toate containerele trebuie să fie inscripționate cu mesaje de avertizare. Sodiul reacționează violent cu apa, aburul sau aerul umed producând hidroxid de sodiu (caustic) și hidrogen. Sodiul reacționează energic cu metale (Al, Zn), acizi (HCl, H₂SO₄), agenți oxidanți (perclorați, peroxizi, permanganați, clorați, nitrați, hidrocarburi clorurate), CO₂, azide, anhidridă maleică. Sodiul metalic se păstrează în uleiuri fine, sau kerosen, la adăpost de orice umezeală sau surse de foc.

PROTECȚIA MEDIULUI: Prezența clorurii de sodiu în sol, sau în apa de irigație inhibă dezvoltarea plantelor și a microorganismelor din sol. Contaminarea poate avea loc prin apă de mare, sau prin dispersia voluntară de sare pe drumuri și căi ferate (ca antiderapant), obicei costisitor și nociv. Pentru păstrăv, apa sărată este toxică

de la concentrații de 2,8 g/litru. Broaștele suferă de la 2,5 g/litru iar majoritatea peștilor suferă începând de la 5 g/litru (dacă expunerea durează mai mult de 24 ore). Pentru nevertebrate și crustacee toxicitatea începe de la 0,4 g/litru. Plantele acvatice suferă începând de la concentrații de 2,5 g/litru. Minele de sare abandonate prezintă un risc crescut de prăbușire și accident ecologic.

ISTORIC: Sub forma sa de clorură de sodiu (sare gemă) a fost cunoscut din cele mai vechi timpuri, utilizat pentru a da gust sau a conserva alimentele. În Antichitatea Latină, blocurile de sare extrase din ocean se numeau salarium, termen din care a derivat apoi denumirea comună pentru remunerație. În epoca medievală, o sare de sodiu denumită sodanum se utiliza pentru durerile de cap (în insolație). În forma sa metalică a fost izolat pentru prima oară în anul 1807, de către Sir Humphry Davy, prin electroliza hidroxidului de sodiu. Denumirea de natronium a fost propusă în anul 1809 de chimistul Ludwig Wilhelm Gilbert, iar prima notație abreviată a fost publicată în anul 1814 de către John Jakob Berzelius. Tot în anul 1814 opticianul Joseph Ritter von Fraunhofer a observat primele linii spectrale ale luminii solare, printre care a identificat și liniile sodiului, fără însă să facă legătura dintre elementul chimic și spectrul atomic. Sodiul metalic a fost produs industrial doar spre sfârșitul secolului al XIX-lea prin reducția carbonatului de sodiu la temperaturi de peste 1100 grade Celsius.

DIVERSE: Bateriile cu ioni de sodiu au fost produse pentru prima oară în deceniul 1970-80, dar cercetările au avansat lent deoarece bateriile cu litiu erau mult mai performante. Bateriile cu sodiu sunt funcționale până la 300-1000 de cicluri de reîncărcare, dar tensiunea dezvoltată este în general mai mică de 3 volți. În plus, bateriile cu sodiu sunt mai voluminoase și mai grele decât cele cu litiu, la parametri tehnici comparabili. În schimb, sodiul este de sute de ori mai ieftin. Electrolitul este format dintr-o soluție mixtă de NaClO_4 și NaPF_6 dizolvată în carbonat propilenic (PC), deoarece electrolitul clasic corodează anodul din sodiu (Na_2DBQ - disodium benzoquinonă). Curentul dezvoltat este în medie de 1,5 V și 25 mA/g, cu o fereastră potențială între 0,5 și 2,5 volți și 0-400 miliAmperi. Puterea bateriilor crește proporțional cu suprafața electrozilor, realizați din tablă plisată. Cel mai mare producător de baterii din lume, Contemporary Amperex Technology Ltd. a anunțat în anul 2021 intrarea în producție de serie a bateriilor cu ioni de sodiu (SIB), cu o putere de 100 Wh/kg, cu reîncărcare de 80 % în 15 minute.

BIBLIOGRAFIE:

Michele Thomas	Sodium
Avery Elisabeth	Exploring the Element Sodium
Carey Jackson	Liquid Metals Handbook - Sodium (NaK) Supplement
Yan Yu	Sodium-Ion Batteries
Man Xie et al	Sodium-Ion Batteries
J. Hwang et al	Sodium-ion batteries: present and future
M. Fichtner	Recent Research and Progress in Batteries for Electric Vehicles
B. Gurkan et al	Enhanced Performance of Quinone Based Anodes for Sodium Ion Batteries
Donald Garrett	Sodium Sulfate
V. Shaposhnik	History of the discovery of potassium and sodium
G. Berthoud et al	Sodium-cooled nuclear reactors
A. Michell	The Clinical Biology of Sodium
Y. M. Chang et al	Two dimensional materials as anodes for sodium-ion batteries
T. Eggeman et al	Sodium and Sodium Alloys
nj.gov	Hazardous Substance Fact Sheet - Sodium
intrepidpotash.com	Safety Data Sheet - Salt
Lori Siegel	Hazard and Ecological Effects of Sodium Chloride Road Salt
F. Chitea et al	Geophysical Studies for Hazard Delineation in Salt Mine Environments

12. Magneziu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 12, simbol chimic Mg, grupa 2 (IIA), perioada 3, bloc (orbital) s, număr CAS 7439-95-4, număr EINECS 231-104-6, configurație electronică $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2$, are 2, 8, 2 electroni pe stratul de valență.

ATOMUL: masă atomică 24,305 (+/- 0,002) u, rază atomică 150 (161) picometri, rază de covalență 130 (141 +/- 7) pm, rază van der Waals 173 pm, număr de oxidare +2, bază tare, prima energie de ionizare 737,7 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1450,7 kJ/mol, a treia energie de ionizare 7732 kJ/mol, a patra energie de ionizare 10542,5 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 13630 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 18020 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 21711 kJ/mol, a opta energie de ionizare 25661 kJ/mol, a noua energie de ionizare 31635 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 35458 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: Linii caracteristice sunt la 279,55 nm, 285,21 nm, 382,93 nm, 516,73 nm, 517,27 nm, 518,37 nm. Spectrul complet se întinde de la 202,58 nm la 795,34 nm (NIST) respectiv de la 175,35 nm la 999,32 nm (Kurucz). În spectrul optic magneziul este verde cu o bandă de excitație la 507 nm și emisie maximă la 531 nm.

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare alb-gri metalic, metal alcalin, ușor (2/3 cât aluminiul), rezistent, solid, punct de topire 649,8 grade Celsius (923 K), punct de fierbere 1089,9 grade Celsius (1363 K), densitate 1,738 g/cm³ (lichid 1,584 g/cm³), energia de fuziune 8,48 kJ/mol, energia de vaporizare 128 kJ/mol, capacitatea termică molară 24,869 kJ/mol, volum molar 14 E-6 m³/kmol, presiunea vaporilor 1 Pa la 428 C (701 K), 10 Pa la 500 C (773 K), 100 Pa la 588 C (861 K), 1000 Pa la 648 C (921 K), 10 000 Pa la 759 C (1032 K), 100 000 Pa la 1088 C (1361 K), expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 71 micrometri/(m-K), viteza sunetului 4940 (3200) m/s.

STRUCTURĂ: rețea cristalină hexagonală împachetată strâns cu raport axial 1,624 și parametrii rețelei: a=320,94 nm, b=320,94 nm, c=521,08 pm, alpha=90 grade, beta=90 grade, gamma=120 grade.

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 43,9 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de 22,6 10E+6 S/m (31 față de argint 63 sau cupru 60), paramagnetic, electronegativitate 1,31 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de 13,1 x 10E-6 cm³/mol, conductivitatea termică este de 156 W(m-K), căldura specifică este de 1825 J/(kg-K), expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 24,8 micrometri/(mK).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 35,4 GPa, rezistență la torsiune 17 GPa, duritate Moh 1-2,5 (ca unghia sau ghipsul), duritate Brinell 44-260 MPa, modul de elasticitate Young 45 GPa, casant, se rupe neregulat oblic față de direcția forței, devine mai maleabil în aliaje cu aluminiu sau alte metale. Aliajele cu magneziu au tipic o rezistență la torsiune de 75-240 MPa și o rezistență la rupere de 135-440 MPa iar elongația este 2-10 % pentru cele turnate și 4-40 % pentru cele prelucrate prin așchiere. Proprietățile mecanice sunt mult augmentate în materiale compozite cu rețea din magneziu ranforsată cu carbură de siliciu (SiC), oxid de aluminiu (Al₂O₃), carbură de titan (TiC), carbură de bor (B₄C).



ALTE PROPRIETĂȚI: potențialul reducător standard -2.38 v, este puternic inflamabil, în special dacă este pulverizat sau plisat în folii foarte subțiri. Prin ardere emite o lumină albă extrem de puternică, utilizată pe vremuri de fotografi, sau în artificii.

IZOTOPI: Au fost descriși 22 de izotopi ai magneziului dintre care 3 sunt izotopi stabili: Mg24 (79 %), Mg25 (10 %) și Mg26 (11 %). Dintre cei 19 radioizotopi, doar Mg28 are un timp de înjumătățire de 20,91 ore, majoritatea se dezintegrează în milisecunde. Toți izotopii au 12 protoni și 7-28 de neutroni, după cum urmează: Mg19 (7, 5 ps), Mg20 (8, 90 ms), Mg21 (9, 120 ms), Mg22 (10, 4 s), Mg23 (11, 11s), Mg24 (12, stabil), Mg25 (13, stabil), Mg26 (14, stabil), Mg27 (15, 9,4 min), Mg28 (16, 21 ore), Mg29 (17, 1 s), Mg30 (18, 317 ms), Mg31 (19, 270 ms), Mg32 (20, 80 ms), Mg33 (21, 92 ms), Mg34 (22, 45 ms), Mg35 (23, 11 ms), Mg36 (24, 4 ms), Mg37 (25, 8 ms), Mg38 (26, 3 ms), Mg40 (28, 1 ms). Toate dezintegrările sunt de tip beta. Izotopi înrudiți sunt cei ai neonului (Ne17-Ne20), sodiului (Na20-Na23) și aluminiului (Al 27-Al40).

ALIAJE: Formează amestecuri cu alte metale ușoare, precum: aluminiu, sodiu, potasiu, zinc, mangan, cupru, siliciu sau zircon. În aliaje, magneziul contribuie prin deformarea plastică la turnarea în matrițe ca urmare a rețelei de cristalizare de tip hexagonal, față de cea cubică a altor metale. Cele mai comune sunt aliajele cu aluminiu (A) și zinc (Z) în diferite proporții: AZ63, AZ92, AZ91, AZ61, AZ31, AZ80. Unele dintre aliaje au denumiri proprii: elektron, magnox, magnuminium, mag-thor, metal 12, brimabright, magnalium. Tipic, în aliaje magneziul reprezintă 90-96 %, iar aluminiul 2,5-8,5 % și rezistă bine la coroziune. Aliaje cu litiu (10 %) se pot utiliza pentru anodul bateriilor și pentru aparatură de zbor (are densitatea $1,4$ g/cm³). Prin adăugare de calciu (2 %) crește rezistența la ardere cu circa 200 grade Celsius.

ABUNDENȚĂ: Este al 7-lea element ca abundență în scoarța terestră cu o concentrație medie de 23 300 ppm (2,33 %). În solurile urbane magneziul este în concentrație mult mai mică, în jur de 7900 ppm (7,9 g/litru) în comparație cu calciu (53 g/litru), aluminiu (38 g/litru) sau fier (22 g/litru). În Univers este al 12-lea element ca abundență cu o concentrație medie de 580 ppm (0,58 g/litru). În Sistemul Solar este al 8-lea element ca abundență cu o concentrație medie de 513 ppm (ca masă), respectiv 28 ppm (ca fracție atomică). În apa mărilor și oceanelor este al 5-lea element ca abundență (după O, H, Cl și Na), cu o concentrație medie de 1,29 g/litru (față de sodiu 10,8-13 g/litru). În organismul uman, magneziul reprezintă circa 500 ppm (500 mg/litru), adică circa 19-26 grame (60 % în schelet, 39 % intracelular).

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Pudra metalică reacționează cu apa, cu formare de hidroxid și oxigen. Prin expunere la aer se oxidează și se acoperă cu un strat protector de MgO₂ (nu trebuie păstrat în ulei). Reacționează exoterm cu majoritatea acizilor (HCl), eliberând hidrogen și săruri metalice (MgCl₂). Magneziul (hidroxidul de magneziu) se detectează ușor cu Azo violet (se colorează în albastru).

COMPUȘI ANORGANICI: Dintre compușii utilizați la scară industrială sunt: carbonați (MgCO₃), cloruri (MgCl₂), hidruri (MgH₂), hidroxid (Mg(OH)₂), oxizi (MgO) sau sulfați (MgSO₄).

COMPUȘI ORGANICI: citratul de magneziu ($C_6H_6MgO_7$), clorura de metilmagneziu ($ClMg-CH_3$), bromura de fenilmagneziu ($BrMg-C_6H_5$), magneziu antracen ($MgC_{14}H_{10}$), este prezent în sute de metal-proteine (enzime).

RESURSE MINERALE: Oxid de magneziu (MgO) este prezent în: periclaz (94 %), cotoit (63-64 %), brucit (60-70 %), magnesit (47 %), hidromagnezit (43 %), ludwingit (39-42 %), serpentine (30-41 %), clorit (30-36 %), talc (30-32 %), flogopit (29 %), kieserit (29 %), enstenite (27-35 %), hoernesit (25 %), tremolit (24-26 %), dolomite (22 %), sepiolit (21-25 %), saponit (20-24 %), antofilit (11-33 %), cromit (10-30 %), augit (16-21 %), spinel (14-28 %), cummingtonit (10-21 %), rhonit (12-20 %), carnalit (Mg 9 %), olivine (0-58 %) ... și în alte circa 150 de minerale.

EXTRACȚIE: Industrial magneziul topit se obține din dolomită prin procedeul Pidgeon. Minerul măcinat se amestecă cu ferrosilicon (ca agent reducător) și se încălzește la 1200 grade Celsius în atmosferă vidată (pentru a evita incendiile sau exploziile). Pentru fiecare kg de magneziu se ard 10 kg de cărbune și se eliberează în atmosferă 37 kg de CO_2 (sau se utilizează cupatoare electrice). Alternativ se poate utiliza metoda Dow, prin electroliza unor soluții bogate în magneziu (sau apă de mare).

PRODUCȚIE ANUALĂ: Se extrag anual circa 27,7 milioane de tone de mineru, din care se extrag circa 1 milion tone de magneziu metalic. Principalii producători sunt (în mii de tone): China (800), Rusia (65), SUA (50), Israel (25), Kazakhstan (23), Ucraina (19), Brazilia (15), Turcia (10), Coreea de Sud (10).

VALOARE ECONOMICĂ: În China valoarea medie oscilează între 22 000 și 75 000 CNY/tonă (Chinese Yuan Renminbi) adică între 2000 și 7000 euro/tonă. Aliajele de magneziu cu aluminiu au un preț mediu de 3200 dolari/tonă metrică. În SUA, magneziul metalic a oscilat în ultimii 5 ani între 2,15 și 3,90 dolari/pound, adică între 2200 și 5500 dolari/tonă.

UTILIZĂRI: Oxidul de magneziu este material refractar în turnătorii, izolator electric, pigment alb, fertilizator pentru legume și fructe, în industria hârtiei. Oxidul de magneziu este excipient alimentar (E530) și se utilizează în stomatologie pentru cimentul dentar. Magneziul metalic se utilizează în aliaje cu aluminiu în industria aeronautică și pentru automobile sau pentru componente electronice (telefoane celulare, tablete, computere, camere foto). În metalurgie se utilizează pentru legarea sulfurii în producția de oțel și fier. Pudra de magneziu se utilizează în materiale pirotehnice și pentru armament incendiar. Sărurile Grignard se utilizează în sinteze organice (în special alcoolii din cetone). Ca agent reducător pentru separarea uraniului din săruri de uraniu. Împreună cu zincul, ca strat de protecție a unor alte metale împotriva coroziunii prin acizi (galvanizare). Ca electrod în baterii și instalații de electroliză.

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Este esențial în organismul uman pentru centrul activ al unor metal-enzime implicate în sinteze organice de ATP, sau nucleotide ciclice (peste 300 de enzime vitale). Doza zilnică de magneziu recomandabilă este de 350 mg/zi (320-420 mg magneziu elemental), în majoritate din fructe și legume (dovleac, ovăz, cacao, migdale, spanac, fasole, nuci, floarea soarelui). Nivelul seric normal este de 0,7-1 mmol/litru (1,8-2,4 mEq/litru). În cantități de 1,75 grame/zi, citratul de magneziu se utilizează ca laxativ blând. Excesul de magneziu în alimentație se asociază cu bradicardie, scăderea presiunii arteriale, greață, amețeli, scăderea perfuziei cerebrale. Deficitul de magneziu este frecvent la alcoolici (prin diureză excesivă). Sulfatul de magneziu se utilizează ca anticonvulsivant și în tratamentul unor aritmii cardiace.

TOXICITATE: Principalul pericol îl reprezintă riscul de incendiu sau explozie la contactul magneziului metalic cu apa. Se autoaprinde și în aer umed, mai ales dacă este pulverizat sau expus pe suprafețe mari (folii subțiri). Prin ardere degajă temperaturi de până la 3100 grade Celsius, cu flacără de până la 300 mm (30 cm) deasupra metalului. Reacționează exoterm și cu bioxidul de carbon pentru a produce oxid. Intoxicația alimentară sau iatrogenă cu magneziu sau compuși de magneziu este rară, dar poate merge până la comă și

deces (prin tulburări de ritm și accidente vasculare).

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Magneziul aprins este foarte greu de stins, deoarece arde și în atmosferă de azot, bioxid de carbon sau apă. Extinctoarele cu spumă de bioxid de carbon alimentează focul în loc să-l stingă. În special, materialele pirotehnice de tip termit (thermite) sunt greu de stins, deoarece flacăra penetrează și prin metal (utilizează metalul drept combustibil). Dacă se lucrează cu pudră de magneziu se recomandă salopetă, șorț, mănuși, ochelari de protecție cu filtre UV, excluderea contactului cu apa. Incendiile cu magneziu se sting cu cenușă, nisip, sare, carbonat de sodiu sau extinctoare din clasa D.

PROTECȚIA MEDIULUI: Producerea de magneziu în turnătorii generează o serie de gaze toxice, printre care: CO₂, SO₂, NO_x, CH₄ sau HF având ca rezultat încălzirea globală și ploii acide. Impactul asupra mediului poate fi mult redus prin utilizarea cuptoarelor electrice în locul celor cu cărbune și combustibili fosili. Anual se reciclează circa 612 000 tone de magneziu (61 % din producție). Prin reciclarea magneziului și a aliajelor sale se economisesc anual circa 31 miliarde GJ de energie, 2,7 kilometri cubi de apă și se reduc emisiile de CO₂ cu circa 3 miliarde de tone.

ISTORIC: Denumirea provine de la regiunea Magnesia, din Thesalia, locuită în Antichitate de tribul denumit Magnetes. Carbonatul de magneziu (magnesite) a fost utilizat de către alchimiștii Evului Mediu sub denumirea de magnesia alba, în timp ce magnesia nigra era oxidul de mangan. Sulfatul de magneziu a fost descoperit în anul 1618 de un fermier englez din Epsom, când a observat că apa amară dintr-un puț abandonat contribuia la vindecarea rănilor infectate. Sarea precipitată din această apă s-a vândut apoi sub numele de sare Epsom. Hofmann a demonstrat în anul 1729 că magnesia alba este diferită de calcar. A fost recunoscut ca element chimic în anul 1755, prin chimistul scoțian Joseph Black. Magneziul metalic a fost izolat pentru prima oară în anul 1808 de către Sir Humphry Davy prin electroliza oxidului de magneziu. Chimistul francez Antoine Bussy a fost primul care a preparat magneziu metalic prin topirea clorurii de magneziu într-o eprubetă împreună cu clorură de potasiu. Începând cu anul 1864 hârtia de magneziu s-a utilizat de către fotografi pentru flash-uri luminoase extrem de intense. Aliajul denumit elektron (Mg 90 %, Al 9 %) a fost inventat în anul 1908 de către Gustav Pistor și Wilhelm Moschel pentru industria aeronautică din Germania. În prezent există în jur de 100 de aliaje de tip elektron cu diferiți excipienți metalici în compoziție (Al, Y, Ne, Ag, Ga, Zn, Zr, Mn, Na, K). Începând cu anul 1931, oxidul de magneziu a fost utilizat în colorimetrie, ca etalon pentru culoarea albă. În Pennsylvania producția de magneziu a debutat în anul 1913, apoi până în anul 1995, SUA au fost principalul producător de magneziu, pentru ca în prezent piața să fie dominată de China.

DIVERSE: Depozitele de carbonat de magneziu (magnezit) sunt în strânsă corelație cu cele de carbonat de calciu și se produc prin depozitarea sărurilor rezultate din evaporarea apelor sărate, din mări și oceane sau platouri montane. Carbonatul de magneziu este mai solubil decât cel de calciu, astfel că este eluat primul, atunci când există o soluție de continuitate. Prin reacție cu apa se formează inițial hidroxid de magneziu, carbonatul de magneziu fiind rezultatul unei deshidratări de durată. Magneziul din lacurile montane provine din eroziunea rocilor vulcanice ultrabazice, materialul sedimentar fiind transportat și depozitat de apele din torenți. O parte semnificativă din magneziul terestru are origine metamorfică biogenă, respectiv a fost extras de microorganisme (Actinomicete, Streptomyces) din soluții minerale și depozitat în exoschelet sub formă de MgCO₃. În zonele carstice, minerale bogate în magneziu se regăsesc în concrețiunile formate pe pereții peșterilor și cavernelor.

BIBLIOGRAFIE:

Mark Shand	The Chemistry and Technology of Magnesium
Manjoi Gupta	Magnesium, Magnesium Alloys, and Magnesium Composites
L. Ceschini et all	Aluminium and Magnesium Metal Matrix Nanocomposites
Frank Czerwinski	Magnesium Alloys - Design, Processing and Properties
Frank Czerwinski	Magnesium Alloys - Properties in Solid and Liquid States

K. Kainer et all	Fundamentals of magnesium alloy metallurgy
Paul Boris	A Study of the Flammability of Magnesium
H. Friedrich et all	Magnesium Technology
Maximilian Fichtner	Magnesium Batteries - Research and Applications
A. Dey et all	Magnesium Metal Matrix Composites
L. Oi, S. Li et all	Factors affecting strengthening in carbon fiber reinforced magnesium composites
V. Bommala et all	Magnesium matrix composites for biomedical applications
J. Wang et all	Partially degradable titanium-magnesium composites used as biomedical implants
M. Haghshenas	Mechanical characteristics of biodegradable magnesium matrix composites
S. Sharifian et all	Application of Magnesium Oxide Nanoparticles in Dentistry
N. Kirkland et all	Magnesium Biomaterials
R. Watson et all	Magnesium in Human Health and Disease
pubs.usgs.gov	Magnesium Metal
Gao Feng et all	Assesing environmental impact of magnesium production using Pidgeon process
I. Makarava	Environmental Assesment of Global Magnesium production

13. Aluminu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 13, simbol chimic Al, grupa 13 (IIIA), perioada 3, bloc (orbital) p, număr CAS 7429-90-5, număr EINECS 231-072-3, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p¹ are 2, 8, 3 electroni pe stratul de valență.

ATOMUL: masă atomică 28,982 (+/- 0,001) u, rază atomică 143 (125) picometri, rază de covalență 118 (121 +/- 4) pm, rază van der Waals 184 (205) pm, număr de oxidare -2, -1, 0, +1, +2, +3, amfoteric, prima energie de ionizare 577,5 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1816,7 kJ/mol, a treia energie de ionizare 2744,8 kJ/mol, a patra energie de ionizare 11577 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 14842 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 18397 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 23326 kJ/mol, a opta energie de ionizare 27465 kJ/mol, a noua energie de ionizare 31853 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 38473 kJ/mol.

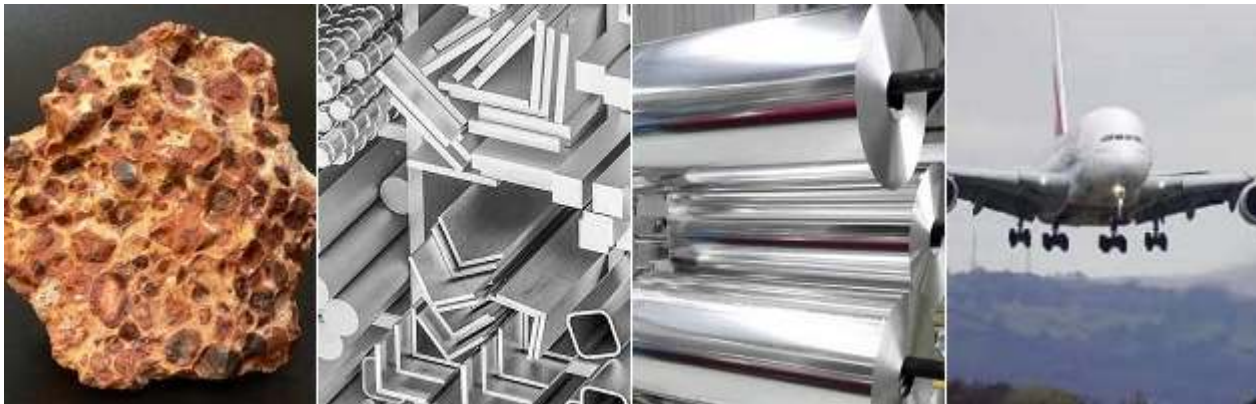
SPECTRUL ATOMIC: linii caracteristice atomului de aluminu sunt la: 281,64 nm, 308,21 nm, 309,29 nm, 394,41 nm, 396,15 nm. Spectrul complet se întinde de la 201,61 nm la 799,20 nm (NIST) respectiv de la 176,01 nm la 998,71 nm (Kurucz). În spectrul vizibil, aluminu are o reflectanță de 60-70 % iar liniile cele mai vizibile sunt la 423 nm, 425 nm și 478 nm.

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare alb-argintiu metalic, ușor, ductil, solid, punct de topire 660,32 grade Celsius (933,47 K), punct de fierbere 2470 grade Celsius (2743 K), densitate 2,7 g/cm³ (lichid 2,375 g/cm³), energia de fuziune 10,71 kJ/mol, energia de vaporizare 284 kJ/mol, capacitatea termică molară 24,20 kJ/mol, volum molar 10 E-6 m³/kmol, presiunea vaporilor 1 Pa la 1209 C (1482 K), 10 Pa la 1359 C (1632 K), 100 Pa la 1544 C (1817 K), 1000 Pa la 1781 C (2054 K), 10 000 Pa la 2091 C (2364 K), 100 000 Pa la 2517 C (2790 K), expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 23,1 micrometri/(m-K), viteza sunetului 5000 (6400) m/s.

STRUCTURĂ: cristale cubice cu fețe centrate (asemănător cu plumbul și cuprul). În cursul deformărilor plastice apar numeroase dislocări în rețeaua cristalină. Se estimează că prin deformare plastică se produc între 10 E+10 și 10E+15 astfel de dislocări la fiecare metru pătrat, iar energia stocată în aceste dislocări este în jur de 2 MJ/m³. Prin scăderea temperaturii, proprietățile mecanice ale aluminuului se îmbunătățesc.

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 26,5 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de 37,7 10E+6 S/m (31 față de argint 63 sau cupru 60), paramagnetic, electronegativitate 1,61 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de 16,5 x 10E-6 cm³/mol, conductivitatea termică este de 237 W/(mK), căldura specifică este de 900 J/(kg-K), expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 24,8 micrometri/(mK).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 76 GPa, rezistență la torsiune 26 GPa, duritate Moh 2,75 (ca unghia sau plasticul), duritate Brinell 160-550 MPa, modul de elasticitate Young 70 GPa, rezistența la tracțiune este între 70-700 MPa iar la extrudare între 150-300 MPa, rezistența scade dacă este expus timp îndelungat la temperaturi de peste 100 grade Celsius. Aliajele de aluminiu au o rezistență brută între 200 - 600 MPa. Corindonul (Al₂O₃) este unul dintre cele mai dure cristale (Moh 9), iar safirul și rubinul sunt pietre prețioase.



ALTE PROPRIETĂȚI: rezistent la coroziune prin stratul protector de oxid de la suprafață, nu este casant la temperaturi joase ci devine mai rezistent, este monotopic (mono-izotopic) utilizat ca etalon în rezonanța magnetică nucleară, reflectă puternic radiația solară (de la UV la infraroșu) și se uzează prin expunere prelungită la radiații

IZOTOPI: Sunt descriși 22 de izotopi și 4 izomeri, dintre care doar Al²⁷ este stabil, iar Al²⁶ are un timp de înjumătățire de 717 000 ani. Restul radioizotopilor se dezintegrează la jumătate în mai puțin de 7 minute. Toți izotopii au 13 protoni și 9-30 de neutroni, după cum urmează: Al²²(9, 91 ms), Al²³ (10, 470 ms), Al²⁴ (11, 2 s), Al²⁵ (12, 7 s), Al²⁶ (13, 717000 ani), Al²⁷ (14, stabil), Al²⁸ (15, 132 s), Al²⁹ (16, 396 s), Al³⁰ (17, 4 s), Al³¹ (18, 644 ms), Al³² (19, 33 ms), Al³³ (20, 42 ms), Al³⁴ (21, 56 ms), Al³⁵ (22, 37 ms), Al³⁶ (23, 90 ms), Al³⁷ (24, 12 ms), Al³⁸ (25, 9 ms), Al³⁹ (26, 8 ms), Al⁴⁰ (27, 6 ms), Al⁴¹ (28, 4 ms), Al⁴² (29, 1 ms), Al⁴³ (30, 1 ms). Toate dezintegrările sunt de tip beta. Izotopi înrudiți sunt cei ai sodiului (Na²¹-Na²²), neonului (Ne²⁰), magneziului (Mg²²-Mg²⁶), siliciului (Si²⁸-Si⁴³).

ALIAJE: Principalele aliaje sunt cu siliciu, cupru, zinc, magneziu, mangan, staniu și nichel. Aliajele pot fi tratate la cald (turnate în matrițe) sau la rece (prelucrate mecanic). Circa 85 % din producție este formată din tablă sau folii de aluminiu, obținute prin extruziune. Cele mai multe sunt aliajele cu siliciu (4-13 %) cunoscute ca duraluminiu. Tipic duraluminiu are un modul elastic de 70 GPa adică sunt de trei ori mai puțin rezistent decât oțelul, dar de trei ori mai ușor. Aliajele cu alte metale ușoare conțin tipic 93 % aluminiu și 7 % magneziu, litiu, mangan sau scandiu. Aliajele cu cupru conțin de la 99 % Al și 1 % Cu până la 93 % Al și 7 % Cu. Aliajele cu zinc conțin între 99 % Al și 1 % Zn, până la 87 % Al și 13 % Zn. Numeroase aliaje conțin până la 4 metale auxiliare. În funcție de ingrediente, aliajele aluminiului sunt clasificate în serii de câte patru digiți, fiecare digit reprezentând unul dintre elemente: 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000. Exemplu 7065: Al 88,5 %, Zn 4 %, Mg 2,45 %, Cu 1,6 %, Cr 0,15 % (pentru industria aeronautică).

ABUNDENȚĂ: Aluminiul este al 8-lea element ca abundență în scoarța terestră cu o concentrație medie de

1,4 %. În crusta minerală de suprafață alumiuniul este al 3-lea element chimic ca abundență (după oxigen și siliciu) cu o concentrație medie de 82 300 ppm (8,23 %). În solurile urbane concentrația medie este de 38 200 ppm (3,82 %) adică jumătate decât în natură. În rocile de adâncime silicații de aluminiu formează aproape 50 % din masă, dintre care SiO_2 44,7 % iar Al_2O_3 4 %. În apa mărilor și oceanelor, alumiuniul dizolvat este în cantități neglijabile (2×10^{-9} kg/litru adică 2 micrograme/litru), comparabilă cu alte metale precum titan, mangan, vanadiu sau fier. În Sistemul Solat abundența medie este de 6,47 (exprimată logaritmic) sau 3,15 ppm.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Mai reactiv decât magneziul are o mare afinitate față de oxigen (dislocuiește Cr, Mn, Co, V) din oxizi. Pudra de aluminiu explodează în contact cu oxigenul lichid. Rezistă la acizi (HNO_3 , H_2SO_4 , acizi organici), dar este solubil în amoniac. Reacționează cu acidul clorhidric dacă este încălzit, cu formare de hidrogen. În soluții de hidroxid de sodiu sau potasiu formează aluminați. Se dizolvă în apă regală. Se corodează sub acțiunea clorurilor (inclusiv sarea de bucătărie) sau a mercurului (se amalgamează). Reacționează cu aproape toate nemetalele și cu majoritatea metalelor.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (Al_2O_3), hidroxizi ($\text{AlO}(\text{OH})$), sulfuri (Al_2S_3), cloruri (AlCl_3), aluminați $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4$, carbonați ($\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$), nitrați ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_9$), sulfatați ($\text{Al}(\text{SO}_4)_3$)

COMPUȘI ORGANICI: triisobutilalumiuniu, trimetilalumiuniu. Compușii de organo-alumiuniu se utilizează industrial în producția de alkene, alcooli, polimeri.

RESURSE MINERALE: Sub formă de Al_2O_3 în: corindon (100 %), diasten (63 %), sillimanit (63 %), topaz (56-57 %), boehmit (55-83 %), staurolit (55 %), bauxită (50-81 %), spinel (58-70 %), andaluzit (62-63 %), felsobanyait (45 %), sperilit (43 %), caolinit (40 %), cloritoid (40 %), evansit (40 %), nacrit (39-40 %), halloysit (38-40 %), muscovit (37-39 %), alunite (37-38 %), wavellit (37-38 %), alofan (35 %), montebrazit (34-36 %), nefelin (33-35 %), cordierit (33 %), sodalit (31-33 %), laterit (30-50 %), zoizit (30-34 %), cancrinit (30 %), labradorit (28-32 %), albit (19-32 %), scapolit (19-32 %), argile (16-34 %), lotrit (22-28 %) ... și alte câteva sute de minerale sau roci cu concentrații în oxizi de aluminiu sub 30 %. Majoritatea rocilor au o concentrație medie în aluminiu în jur de 10 %.

EXTRACȚIE: Industrial se obține din bauxită, prin topire sau prin reciclarea produselor din aluminiu. Din clorura de aluminiu poate fi redus cu sodiu, cu formare de sare (prin electroliză). Începând cu anul 2019 cele mai mari topitorii sunt în China, India și Rusia.

PRODUCȚIE ANUALĂ: Anual se extrag peste 60 milioane de tone aluminiu metalic. În majoritate alumiuniul de extrage din bauxită (conține circa 25 % Al metalic), cu producție o mondială de peste 320 milioane de tone, principalele țări producătoare fiind (în milioane de tone): Australia (110), Guinea (82), China (60), Brazilia (35), Indonezia (23), Jamaica (7), Rusia (6), Kazakhstan (6). Aluminiuul metalic este produs în (în milioane de tone): China (36), India (3,7), Rusia (3,6), Canada (2,9), Emiratele Arabe Unite (2,7), Australia (1,5), Bahrain (1,4), Norvegia (1,3), SUA (1,1).

VALOARE ECONOMICĂ: Prețul mediu actual este în jur de 2000 dolari/tonă, pentru o producție de peste 60 milioane de tone, adică peste 12 miliarde de dolari anual (metalul brut). Stocul actual de aluminiu inclus în produse finite (construcții, automobile, electronice) este în jur de 80 kg/cap de locuitor, distribuit însă neuniform: 350-500 kg/cap de locuitor în țările dezvoltate față de 20-30 kg/cap de locuitor în țările subdezvoltate.

UTILIZĂRI: Aluminiuul metalic și aliajele se utilizează mai ales sub formă de tablă: avioane, automobile, containere, ambalaje, construcții metalice, scule și ustensile. Sârma de aluminiu se utilizează pentru conectoare, motoare, generatoare, transformatoare. Compușii chimici au numeroase aplicații industriale:

vopsea argintie reflectorizantă, caralizatori și reactanți chimici, tratamentul apelor uzate, producția de hârtie și materiale ceramice, coloranți, sinteze organice, producția de polimeri și fibre sintetice, materiale composite (fibre ranforsate, textile, nanocomposite).

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Aluminiul nu are nici un rol cunoscut în organismele vii și nici nu a avut nici o contribuție la întreaga evoluție biochimică a lumii vii. Urmele de aluminiu prezente în organism sunt eliminate cu ajutorul transferinei, este complexat cu citrat, sau intră în competiție (cu afinitate mică) cu magneziul pentru unele metaloproteine (cu efect inhibitor). În organismul uman se estimează că aluminiul este la o concentrație de 900 ppb (părți per miliard). Prin expunere cronică, aluminiul dizolvat în apă (dacă depășește concentrația de 0,2 mg/litru) intră în competiție cu fosforul și poate provoca tulburări neurologice, astenie musculară, dureri osoase.

TOXICITATE: Pudra fină de aluminiu prezintă risc de incendiu sau explozie. Fumul de aluminiu eliberat de pudră sau folii arse este puternic iritant și poate produce fibroză pulmonară. Aluminiul metallic este inert față de tubul digestiv și în cazul ingestiei se elimină aproape nemodificat. Hidroxidul de aluminiu (Almagel) se utiliza în trecut ca antiacid, în tratamentul ulcerului gastric. În doze mari, hidroxidul de aluminiu poate produce litiază renală, constipație, deshidratare, reacții alergice, anemie, miopatie, boala Alzheimer. În uzinele de alumina se adaugă toxicele din procesul de producție: gaze arse, hidrocarburi aromatice, fluoruri, monoxid de carbon, fum, câmpuri electromagnetice, energie termică, radiații.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: În cazul intoxicației cu aluminiu (hidroxid de aluminiu) se utilizează agenți chelatori de tipul deferoxamini (DFOA, Desferal). Pentru prelucrarea produselor din metal nu se impun măsuri speciale față de cele uzuale: salopetă, șorț, mănuși, ochelari, mască. În uzinele de alumina este necesară ventilație controlată iar muncitorii controlează macaralele din cabine presurizate.

PROTECȚIA MEDIULUI: Aluminiul natural este inert față de mediu, dar este un factor important de poluare prin procesul de producție, generator de CO₂ și numeroase alte noxe. Aluminiul reciclat se topește la temperaturi mult mai mici decât aluminiul din bauxită, economia de energie fiind în jur de 500-2000 KJ/tonă. Accidente ecologice pot avea loc în vecinătatea minelor de bauxită sau a stațiilor de tratare. Anual se produc peste 175 milioane de tone de reziduri toxice în urma digestiei bauxitei prin procedeul Bayer. Un accident de proporții a avut loc în anul 2010 la Kolontar (Ungaria) când peste un milion de metri cubi de reziduri au contaminat râul Marcal și Dunărea. În soluri acide compușii eliberează cationi de aluminiu, cu efect inhibitor asupra creșterii plantelor. Calcarul este amendamentul de elecție pentru solurile acide aluminice.

ISTORIC: Compuși ai aluminiului (sulfatul aluminat de potasiu) erau cunoscuți încă din Antichitate, în Egipt, Grecia și Mesopotamia, utilizați ca pigment mineral. Pliniu cel Bătrân descrie un astfel de pigment denumit alumen, utilizat în tăbăcărie. În contact cu sucul de rodie, pudra albă se colora în negru, iar în contact cu o fiertură din licheni se colora în roșu. În Evul Mediu se utiliza pentru colorarea țesăturilor. În metalurgie, aluminiul a apărut foarte târziu deoarece pentru a extrage aluminiu din bauxită sunt necesare temperaturi foarte înalte (Al₂O₃ se topește la 2072 grade Celsius) în timp ce aluminiul pur se topește de la 660 grade Celsius. Aluminiul metallic a fost izolat pentru prima oară de fizicianul danez Hans Christian Oersted, din clorură de aluminiu și amalgam. La acea dată, aluminiul metallic era mai scump decât aurul (34 dolari/uncie față de 19 dolari/uncie). Chimistul francez Henri Etienne Deville a produs în anul 1854 primul lingou din aluminiu reducând clorura de aluminiu cu sodiu metallic. Împăratul Napoleon al III-lea i-a oferit o bursă de 36 000 franci (10 kg de aur), pentru a studia noul metal. La Expoziția Universală de la Paris din anul 1867 s-au prezentat primele sârme și folii subțiri din aluminiu. În anul 1959 Deville a patentat procedeul său de extragere a aluminiului din bauxită, cu o producție record de 2 kg/zi. În anul următor, producția a atins 1 tonă/an. Întreaga producție mondială a anului 1884 a fost de 3,6 tone. Prin electroliză aluminiu s-a obținut încă din anul 1854, dar producția industrială a debutat doar în anul 1886, prin inginerul francez Paul Heroult. Americanul Martin Hall a produs în anul 1889 175 de kg de aluminiu al un preț de 1,5 dolari/kg. Chimistul

austriac Carl Josef Bayer a patentat în anul 1888 o metodă de purificare a bauxitei prin digestie cu hidroxid de sodiu. În jurul anului 1900 producția mondială a atins cota de 5000 tone. În secolul XX, prețul aluminiului a scăzut de la 14 000-20 000 dolari/tonă la circa 2000 dolari/tonă. Duraluminiul a fost inventat în anul 1903, iar reciclarea aluminiului a început din anul 1900. În anul 1940 producția mondială a atins 1 milion de tone, iar în anul 1954 a atins 2,8 milioane de tone. Era aluminiului a început după anul 1970, cu 10 milioane de tone/an. Producția a atins 20 milioane de tone în anul 2000 și 60 milioane de tone în anul 2020.

DIVERSE: Aluminiul reprezintă circa 80 % din greutatea unui avion și 40 % din greutatea unor automobile de lux. Tabla din aluminiu este mult mai fragilă termic decât tabla din oțel iar sudura se face la temperaturi mult mai mici: 1400 grade Celsius pentru aluminiu față de 2060 grade Celsius pentru oțel. Ca urmare, tabla de aluminiu nu se poate suda direct pe schelet din oțel sau alte aliaje ale fierului. Aluminiul nu își schimbă culoarea prin încălzire, astfel că sudura nu poate fi controlată vizual ci se lucrează cu parametri standardizați în funcție de aliaj și grosimea tablei. După sudură este important să se evalueze microstructura și proprietățile mecanice ale sudurii, respectiv zona de fuziune și zona afectată de temperaturile înalte. Controlul se poate face prin microscopie optică, sau electronică (de transmisie sau prin scanare). Tabla de aluminiu se acoperă rapid cu un film de oxid de aluminiu, rezistent la coroziune, dar are un coeficient de expansiune termică dublu față de oțel. Conductivitatea termică și electrică este de șase ori mai mare decât pentru oțel. Prin coroziune tabla de aluminiu pierde masă prin subțiere, după cum urmează: la 1 micron 2,7 g/m², la 10 micrometri 27 g/m², la 0,1 mm 270 g/m², la 1 mm 2 700 g/m².

BIBLIOGRAFIE:

- | | |
|----------------------|--|
| G. Totten et all | Handbook of Aluminium |
| John Hatch | Aluminium Properties and Physical Metallurgy |
| John Dwight | Aluminum Design and Construction |
| Tibor Kvackaj | Aluminium Alloys, Theory and Applications |
| L.A. Dobrzanski | Advanced Aluminium Composites and Alloys |
| Georg Johansson | On the Crystal Structures of Some Basic Aluminium Salts |
| Franitsek Wald | Introduction to aluminium structures |
| Pradip Saha | Aluminium Extrusion Technology |
| Gene Mathers | The welding of aluminium and its alloys |
| Christian Vargel | Corrosion of Aluminium |
| Zaki Ahmad | Recent Trends in Processing and Degradation of Aluminium Alloys |
| Omar Cooke | Aluminium Alloys and Composites |
| Mark Schlesinger | Aluminium Recycling |
| C. Exley | Aluminium in Biological Systems |
| G. Sposito | Environmental Chemistry of Aluminium |
| J. Mujika et all | Aluminium in Biological Environments: A Computational Approach |
| M. Sim, G. Benke | World at work: Hazards and controls in aluminium potrooms |
| P.F. Zatta et all | Aluminum Toxicity in Infants' Health and Disease |
| Zdenko Rengel | Role of calcium in aluminium toxicity |
| P. Srinivasan et all | Aluminium in drinking water |
| Wan Khalid et all | Development of Spectrophotometric Method for Aluminium Detection |

19. Potasiu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 19, simbol chimic K, grupa 1 (IA), perioada 4, bloc (orbital) s, număr CAS 7440-09-7, număr EINECS 231-119-8, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 4s¹, are 2, 8, 8,

1 electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 39,0983 u, rază atomică 220 (243) picometri, rază de covalență 196 pm, rază van der Waals 275 pm, număr de oxidare +1 (-1), bază tare, prima energie de ionizare 418,8 kJ/mol, a doua energie de ionizare 3052 kJ/mol, a treia energie de ionizare 4420 kJ/mol, a patra energie de ionizare 5877 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 7975 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 9590 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 11343 kJ/mol, a opta energie de ionizare 14944 kJ/mol, a noua energie de ionizare 16963,7 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 48610 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: cele trei linii de emisie caracteristice atomului de potasiu sunt la: 404,41 nm, 766,49 nm, 769,89 nm. Întregul spectru se întinde de la 203,47 nm la 795,68 nm (NIST) respectiv de la 286,96 nm la 995,41 nm (Kurucz). Pentru studii astronomice au fost identificate și trei linii spectrale ale potasiului din domeniul undelor infraroșii, la: 1343,699 (cm⁻¹), 1548,599 (cm⁻¹) și 1556,986 (cm⁻¹) (adică între 5,9 și 9,1 micrometri). Expus la flacără directă emite o culoare liliachie cu un vârf de emisie la 766,5 nm.

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare alb argintiu, gri, solid, punct de topire 63,4 grade Celsius (336,53 K), punct de fierbere 758,9 grade Celsius (1032 K), densitate 0,856 g/cm³ (lichid 0,8294 g/cm³), punct critic la 1950 grade Celsius (2223 K), energia de fuziune 2,334 kJ/mol, energia de vaporizare 79,87 kJ/mol, capacitatea termică molară 29,6 kJ/mol, volum molar 45,94 E-6 m³/kmol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 71 micrometri/(m-K), viteza sunetului 2000 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 200 C (473 K), 10 Pa la 256,5 C (530 K), 100 Pa la 328 C (601 K), 1000 Pa la 424 C (687 K), 10 000 Pa la 559 C (832 K), 100 000 Pa la 756 C (1029 K).

STRUCTURĂ: cubică cu fețe centrate. Potasiul natural este însă blocat în minerale silicioase, formate predominant din SiO₄ cu o structură tetrahedrală sau octohedrală, unde ionii de siliciu (0,78 Å) și aluminiu (1,14 Å) sunt înconjurați de ioni de oxigen (2,64 Å) sau hidroxid (2,77 Å). Tetrahedrele se unesc la vârfuri pentru a forma o structură hexagonală sau di-triunghiulară pe suprafața căreia se instalează ionii de potasiu (2,66 Å) formând straturi alăturate. Legăturile chimice din silicați sunt 50 % covalente și 50 % ionice. Ca urmare a dimensiunilor mari, ionii de potasiu pot fi înconjurați de 7-12 ioni de oxigen, legăturile K-O fiind mai slabe decât cele dintre siliciu și oxigen.

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 72 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de 1,4 10E+7 S/m, oxizii sunt paramagnetici sau diamagnetici, electronegativitate 0,82 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de 20,8 x 10E-6 cm³/mol, conductivitatea termică este de 102,4 W/(m-K), căldura specifică este de 757 J/(kg-K), expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 83,3 micrometri/(mK), conține 2,54 10E+22 electroni/cm³, maleabil, ductil.

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 3,1 GPa, rezistență la torsiune 1,3 GPa, duritate Moh 0,4 (poate fi tăiat cu cuțitul), duritate Brinell 0,36 MPa, modul de elasticitate Young 10 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: Prima energie de ionizare 418 kJ/mol mai mică decât a sodiului 495 kJ/mol face ca potasiul să cedeze foarte ușor ultimul electron, pentru a deveni ion pozitiv, dar există și ioni de potasiu cu sarcină negativă (-1), cum este cazul hidrurii de potasiu (HK). În compuși (K_2O , K_2O_2 , KO_2 , KO_3), proprietățile fizice și chimice sunt determinate de starea de ionizare (similară cu sodiul dar la energii mai joase). Hidroxidul de potasiu (KOH) este o bază tare, extrem de solubilă (1,2 kg într-un 1 litru de apă).

IZOTOPI: Sunt descriși 26 de izotopi, dintre care doi sunt stabili K^{39} (93,3 %) și K^{41} (6,73 %) iar K^{40} (0,01 %) se înjumătățește la 1,2 miliarde de ani. În ciuda semitimpului foarte lung, K^{40} este cel mai răspândit radioelement din lumea animală, astfel că în corpul omenesc se înregistrează în medie 4400 de dezintegrări/secundă, formând grosul radioactivității naturale (mai mult decât C^{14}). Toți ceilalți radioizotopi se dezintegrează în mai puțin de o zi. Toții izotopii au 19 protoni și 12-37 de neutroni, după cum urmează: K^{31} (12, 10 ps), K^{33} (14, 25 ns), K^{34} (15, 40 ns), K^{35} (16, 178 ms), K^{36} (17, 341 ms), K^{37} (18, 1,23 s), K^{38} (19, 456 s), K^{39} (20, stabil), K^{40} (21, 1,2 miliarde ani), K^{41} (22, stabil), K^{42} (23, 12,3 ore), K^{43} (24, 22,3 ore), K^{44} (25, 22,13 min), K^{45} (26, 17,8 min), K^{46} (27, 17,5 s), K^{47} (28, 17,5 s), K^{48} (29, 6,8 s), K^{49} (30, 1,26 s), K^{50} (31, 472 s), K^{51} (32, 365 ms), K^{52} (33, 110 ms), K^{53} (34, 30 ms), K^{54} (35, 10 ms), K^{55} (36, 3 ms), K^{56} (37, 1 ms). Toate dezintegrările sunt de tip beta. Izotopi înrudiți sunt cei ai: sulfurii (S^{28} - S^{32}), argonului (Ar^{32} - Ar^{40}), clorului (Cl^{34} - Cl^{35}) sau calciului (Ca^{40} - Ca^{55}).

ALIAJE: Aliajul cu sodiu (K 40-90 %, Na 60-10 %) este lichid la temperatura camerei (între -12,6 și 785 grade Celsius) punctul eutectic fiind la K 77 %, Na 23 %, cu densitatea 0,866 g/cm, extrem de reactiv cu apa, se autoaprinde sau explodează (se păstrează în azot sau în argon). Se utilizează ca agent de răcire în reactoare nucleare (captează neutroni), sau ca lichid hidraulic în excavatoare. Aliajul cu cesiu se utilizează pentru transferul energiei calorice în radiatoare ultraperformante (misiuni NASA), pentru un transfer de 5-15 kW energie calorică.

ABUNDENȚĂ: Este la 20-lea element ca abundență în Sistemul Solar (în paralel cu clorul) și al 8-lea ca abundență în scoarța terestră, la o concentrație medie de 20 900 ppm (2,09 %). În solurile urbane concentrația este ceva mai mică, în jur de 13 400 ppm (1,34 %). În apa de mare potasiul se găsește în concentrație medie de $3,9 \times 10^{-4}$ kg/litru (0,39 g/litru) adică de 40 de ori mai puțin decât sodiul. În corpul omenesc potasiul reprezintă 0,4 % din masă adică 140-280 g (dublu cât sodiul).

RESURSE MINERALE: sub formă de carbonat de potasiu (K_2CO_3) în cenușa de lemn și în minerale evaporite, sub formă de KNO_3 în salpetru (46 %), sau sub formă de oxid de potasiu (K_2O) în minerale precum: silvină (53 %), picromerit (23 %), langbeinit (22 %), leucit (21-22 %), kainit (16-19 %), microclin (16 %), polihalit (15-16 %), ortoclaz (14-17 %), carnalit (14 %), egirin (13 %), alunite (10-12 %), muscovit (10-12 %), lepidolit (9-10 %), biotit (8-10 %), flogopit (9 %). În alte minerale se găsește sub formă de clorat de potasiu ($KClO_3$), nitrat de potasiu (KNO_3), sulfat de potasiu (K_2SO_4).

PROPRIETĂȚI CHIMICE: reacționează violent cu apa și autoaprinde hidrogenul eliberat (inclusiv cu gheața,

până la -100 grade Celsius), se oxidează în contact cu aerul pentru a forma peroxid de potasiu, reacționează cu halogenii formând săruri, se dizolvă în acid sulfuric eliberând hidrogen, reacționează energic cu dioxidul de carbon producând carbonat de potasiu (fixează CO₂ din aer), sărurile sale (KCl) sunt foarte solubile în apă. Este neutru față de uleiurile minerale (kerosen, hidrocarburi), se dizolvă în amoniac (480 g/l)

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (K₂O, K₂O₂, KO₂, KO₃), hidroxizi (KOH), carbonați (K₂CO₃), halogenați (KCl, KBr), clorați (KClO₃), sulfați (K₂SO₄), nitrați (KNO₃), cianuri (KCN), permanganati (KMnO₄)

COMPUȘI ORGANICI: Sunt rari, derivați din compușii alchilați ai litiului prin reacție cu potasiu, cum este de exemplu baza Schlosser, un reactiv chimic extrem de alcalin, pentru sinteze chimice, compus din butil-lithium (C₄H₉Li) și butoxid de potasiu ((CH₃)₃COK). Citratul de potasiu (K₃C₆H₅O₇) este un excipient alimentar, iar tartratul tetrahidrat de sodiu și potasiu (KNaC₄H₄O₆+4H₂O) este laxativ și piezoelectric.

EXTRACȚIE: Sărurile de potasiu se extrag prin precipitare fracționată din soluții specifice fiecărei săruri. Sodiul metallic se separă din soluții electrostatice. Majoritatea potasiului mineral se comercializează sub formă de cloruri (în urma digestiei cu acid clorhidric), denumite potasă sau muriat de potasiu. Din potasă, metalul se poate extrage cu sodiu, formând clorură de sodiu.

PRODUCȚIE ANUALĂ: Circa 45 milioane de tone de sare potasică. Principalii producători sunt (în milioane de tone): Canada (14), Rusia (8), Belarus (7,5), China (5,5), Germania (2,8), Israel (2,4), Iordania (1,6), Chile (1).

VALOARE ECONOMICĂ: De la 200 dolari pe tonă în anul 2008, prețurile sărurilor de potasiu au oscilat între 875 dolari/tonă (2009) și 225 dolari/tonă (2018). Potasiul metallic are un preț de referință (ca reactiv chimic, exclusiv pentru cercetare) de 22 dolari/kg (22 000/tonă).

UTILIZĂRI: Fiind un nutrient esențial pentru plante, 90 % din producție se consumă în agricultură, ca fertilizator. Istoric s-a utilizat pentru producerea prafului de pușcă. Industrial se utilizează în metalurgia aluminiului, electrogalvanizare, ca lichid de ungere pentru foraj, pentru tratarea apei, reactivi foto, ecrane TV, producția de fibre textile, cauciuc sintetic, produse farmaceutice și alimentare.

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Este cel mai abundent cation din corpul omenesc. Este un micronutrient esențial pentru polarizarea membranelor celulare, concentrația normală în sânge fiind de 3,5-5,5 mEq/litru, iar intracelular este de 145 mEq/litru. Doza zilnică recomandabilă este de 2,5-4 g/zi, provenind exclusiv din alimente. Alimente bogate în potasiu sunt (în mg/100 g): ciocolată (715), arahide (705), alune de pădure (680), cartofi copti (535), nuci (441), fasole boale (405), banane (358), carne (350), roșii (237), vânăță (230), iaurt (220), lapte (140), ou (134).

TOXICITATE: Potasiul metallic este extrem de inflamabil și exploziv. În contact cu pielea udă este fierbinte și produce arsuri. Pentru mineri principalele noxe le reprezintă radonul și azbestul din zăcămintele de evaporite, cu risc semnificativ de a dezvolta silicoză sau cancer pulmonar. Dintre compuși cel mai toxic este cianura de potasiu, letală începând de la doze de 200-300 mg. Cloratul de potasiu arde sau explodează prin reacție cu orice material combustibil. Bromura de potasiu este neurotropă și se utilizează în medicină ca sedativ și anti-convulsivant (la doze de 3-5 grame/zi).

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Potasiul metallic se manipulează exclusiv cu instrumente speciale (pensă, clește, robot). Compușii toxici necesită mască specială de protecție. Pentru compușii netoxici mijloacele obișnuite de protecție: salopetă, mănuși, ochelari, bonetă. Încendiile produse de potasiul metallic nu pot fi

stinsă cu apă. Potasiul nu poate fi menținut timp prea îndelungat în uleiuri minerale (kerosen), deoarece în timp formează peroxizi și explodează în momentul deschiderii containerului. Sărurile de potasiu (clorura de potasiu) sunt în general netoxice (asemănător cu sarea de bucătărie) dar ingerate în cantități mari produc deshidratare și dezechilibre minerale, până la comă și deces. Fertilizatorii pe bază de potasiu și azot prezintă risc de explozie spontană, dacă sunt expuși la temperaturi înalte sau șocuri mecanice.

PROTECȚIA MEDIULUI: Aplicarea de fertilizatori pe bază de potasiu are un efect ecologic pozitiv, deoarece favorizează dezvoltarea rădăcinilor și implicit creșterea productivității, respectiv supraviețuirea plantelor pe timp de iarnă. În plus, potasiul acumulat în apele curgătoare sau freatice nu produce eutrofizare, nu este toxic pentru faună sau floră. Prin favorizarea lignificării, respectiv îngroșarea scoarței, potasiul crește rezistența plantelor în fața bacteriilor, fungilor și insectelor. Clorura de potasiu este un reactiv valoros pentru tratarea și dezinfectia apei potabile, cu efect inclusiv asupra agregării polivirale. Însă, în mediile acvatice închise, acumularea sărurilor de potasiu contribuie la scăderea oxigenului dizolvat în apă, cu potențial efect asupra florei și faunei acvatice.

ISTORIC: Carbonatul de potasiu (cenușa de lemn) era cunoscut și utilizat încă din Epoca Bronzului în producția de vase ceramice, sticlă sau săpun. Bizantinii cunoșteau încă din secolul al VII-lea un amestec incendiar compus din salpetru și sulf (focul grecesc). În China, praful de pușcă a fost descris pentru prima dată în anul 1044, în tratatul militar Wu Jing Zong Yao, dar a fost descris de alchimistul Wei Boyang în lucrarea sa Cantong qi, încă din anul 142 en. În Transilvania, secretul prafului de pușcă era un monopol acordat doar orașelor regale: Cluj, Alba, Turda, Dăbâca. La Cluj s-au păstrat circa 30 de socoteli privind praful de pușcă, datând din perioada 1592-1660. Primele depozite de potasiu evaporitic s-au exploatat în Etiopia, începând cu secolul al XIV-lea (Regiunea Afar cu un depozit de 140-150 milioane de tone). Începând cu secolul al XVII-lea Europa a importat anual peste 6 milioane de tone de săruri potasice, Rusia fiind principalul furnizor în regiunile Nordice. În SUA, primul patent a fost eliberat în anul 1790, iar în următoarele decenii cenușa de lemn a devenit produs pentru export. În anul 1871 funcționau 519 instalații pentru arderea lemnului (asheries). Potasiul mineral a început să fie exploatat extensiv începând cu anul 1943, în provincia Saskatchewan din Canada. În China, mari depozite au fost descoperite în anii 1950, iar extracția extensivă a început după anul 1980. Potasiul metalic a fost izolat în anul 1807, de către Humphry Davy, prin electroliză.

DIVERSE: Solurile conțin concentrații semnificative de potasiu, dar o mare parte dintre compuși (98 %) sunt legați în minerale insolubile în apă, astfel că nu contribuie la nutriția plantelor. O analiză microscopică simplă a solului poate identifica principalele minerale bogate în potasiu (mică, feldspari, argile). Potasiul fixat în argile și mică este mai ușor de eliberat decât cel din feldspari. O metodă simplă pentru determinarea potasiului accesibil (cation de schimb) este prin extracția în soluție de acetat de amoniu ($\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$), la pH 7 (Mehlich). Valorile optime sunt între 75-125 mg/kg sol, iar valorile marginale sunt între 50 și 75 mg/kg sol. Microflora bacteriană din sol și unele dintre rădăcini, eliberează produși de catabolism cu reacție alcalină sau acidă, capabili să elibereze potasiul și din compușii insolubili. Ca urmare, s-au dezvoltat fertilizatori biologic (flora rhizofilă). Fertilizarea naturistă cu potasiu se face cu produse vegetale degradate: sfeclă, țelină, cartofi, vinete, castraveți, pepene, dovleac, paie de cereale, pănuși de porumb, compost. Excesul de potasiu în sol este un stress negativ, comparabil cu cel produs de solurile sărate.

BIBLIOGRAFIE:

- J. Benton Jones Laboratory Guide for Conducting Soil Tests and Plant Analysis
- M. Peech et all Methods of Soil Analysis for Soil Fertility Investigations
- K. Peverill et all Soil analysis: an interpretation manual
- P.M. Huang Chemistry of Potassium in Soils
- D. Schroder Structure and weathering of potassium containing minerals
- P.F. Pratt et all Potassium - Methods of Soil Analysis

- D. Warncke et all Potassium and Other Basic Cations
 S. Perrenoud et all Potassium and Plant Health
 G. Pandey et all Role of Potassium in Plants - Recommended Chemical Soil Test Procedures
 C. Zorb et all Potassium in agriculture - Status and Perspectives
 S. Roberts et all Potassium Nutrition of Potatoes
 Jie Tang et all Potassium in Human Health
 D. Grasso et all Impact of Sodium and Potassium on Environmental Systems
 K. Mengel Impact of potassium on crop yield and quality with regard to ecological aspects
 S. Civis et all Potassium spectra in the 700-7000 cm⁻¹ domain: Transitions involving f,g and h states
 S.C. Chetal Nuclear Reactors: Coolant Materials
 P. Dussinger et all Design and Testing of Titanium/Cesium and Titanium/Potassium heat Pipes
 T.G. Tiece Properties of Potassium

20. Calciu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 20, simbol chimic Ca, grupa 2 (IIA), perioada 4, bloc (orbital) s, număr CAS 7440-70-2, număr EINECS 231-179-5, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 4s², are 2, 8, 8, 2 electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 40,078 u, rază atomică 180 (194) picometri, rază de covalență 174 (176) pm, rază van der Waals 197,3 (231) pm, număr de oxidare +1, +2, bază, prima energie de ionizare 589,8 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1145,4 kJ/mol, a treia energie de ionizare 4912,4 kJ/mol, a patra energie de ionizare 6491 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 8153 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 10496 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 12270 kJ/mol, a opta energie de ionizare 14206 kJ/mol, a noua energie de ionizare 18191 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 20385 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: Linii caracteristice atomului de calciu sunt la: 315,92 nm, 317,96 nm, 373,73 nm, 393,00 nm, 396,88 nm și 422,67 nm. Spectrul complet se întinde de la 210,32 nm la 732,39 nm (NIST) respectiv de la 176,52 nm la 999,94 nm (Kurucz). În spectrul vizibil cea mai puternică linie de emisie este de culoare verde.

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare gri, solid, punct de topire 841,9 grade Celsius (1115 K), punct de fierbere 1483,9 grade Celsius (1757 K), densitate 1,550 g/cm³ (lichid 1,378 g/cm³), energia de fuziune 8,54 kJ/mol, energia de vaporizare 154,7 kJ/mol, capacitatea termică molară 25,929 kJ/mol, volum molar 20,20 E-6 m³/kmol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 22,3 micrometri/(m-K), viteza sunetului 3810 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 591 C (864 K), 10 Pa la 683 C (956 K), 100 Pa la 798 C (1071 K), 1000 Pa la 954 C (1227 K), 10 000 Pa la 1170 C (1443 K), 100 000 Pa la 1482 C (1755 K).

STRUCTURĂ: cubică cu fețe centrate la temperaturi ambiante, hexagonal anizotropic la temperaturi de peste 450 grade Celsius.

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 33,6 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de 29,8 10E+6 S/m, diamagnetic, electronegativitate 1,00 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de 40 x 10E-6 cm³/mol, conductivitatea termică este de 201 W/(m-K), căldura specifică este de 632 J/(kg-K), expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 83,3 micrometri/(mK).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 17 GPa, rezistență la torsiune 7,4 GPa, duritate Moh 1,75 (ghips, lemn, plastic), duritate Brinell 170-416 MPa, modul de elasticitate Young 20 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: majoritatea sărurilor sunt incolore, multe nu sunt solubile în apă, cea de a doua energie de ionizare este mai mică decât a altor metale (comparabilă cu lantanidele) astfel că pierde ușor cel de al doilea electron de valență pentru a forma ioni dublu pozitivi (este divalent în majoritatea compușilor).

IZOTOPI: Sunt descriși 26 de izotopi ai calciului, dintre care 5 sunt stabili: Ca40 (96,9 %), Ca42 (0,647 %), Ca43 (0,135 %), Ca44 (2,09 %) și Ca46 (0,004 %). Practic stabil este și Ca48 (0,187 %) cu un timp de înjumătățire de $10E+19$ ani, iar Ca 41 se înjumătățește la 99 400 ani. Doi izotopi, Ca45 și Ca47 se înjumătățesc în 153, respectiv 4,5 zile iar Ca49 în 8,7 min. Restul izotopilor se dezintegrează în mai puțin de o secundă. Toții izotopii calciului au 20 protoni și 15-38 de neutroni, după cum urmează: Ca35 (15, 25 ms), Ca36 (16, 101 ms), Ca37 (17, 181 ms), Ca38 (18, 443 ms), Ca39 (19,860 ms), Ca40 (20, stabil), Ca41 (21, 99 400 ani), Ca42 (22, stabil), Ca43 (23, stabil), Ca44 (24, stabil), Ca45 (25, 163 zile), Ca46 (26, stabil), Ca47 (27, 4,5 zile), Ca48 (28, $10E+19$ ani), Ca49 (29, 8,7 min), Ca50 (30, 13,9 s), Ca51 (31, 10 s), Ca52 (32, 4,6 s), Ca53 (33, 461 s), Ca54 (34, 90 ms), Ca55 (35, 22 ms), Ca56 (36, 11 ms), Ca57 (37, 5 ms), Ca58 (38,3 ms). Toate dezintegrările sunt de tip beta. Izotopi înrudiți sunt cei ai: argonului (Ar34-Ar36), potasiului (K36-K41), și scandiului (Sc45-Sc57).

ALIAJE: Cu plumb în baterii pe bază de pumb și acid, cu staniu pentru anodul unor baterii, cu zinc sau gallium ca material anticoroziv, cu nichel pentru a extrage titanul din oxizii de titan, cu magneziu pentru produse biomedicale, cu titan pentru material protetic în ortopedie, cu aluminiu și stronțiu pentru aliaje de tip dur-aluminiu.

ABUNDENȚĂ: Calciul este al 5-lea element ca abundență în scoarța terestră, la o concentrație medie de 41 500 ppm (4,15 %). În straturile profunde ale scoarței (manta) oxidul de calciu (CaO) reprezintă circa 3,17 %, adică este al 6-lea element ca abundență (după O, Si, Mg, Fe, Al). În solurile urbane calciul are o concentrație medie de 53 800 ppm (5,38 %), mai mult decât Fe și Al dar mai puțin decât SiO₂. În apa mărilor și oceanelor, calciul are o concentrație de $4,12 \times 10E-4$ kg/l (0,4 g/litru), asemănătoare cu potasiul. În corpul omenesc calciul reprezintă 1,5 % (este cel mai abundent dintre metale), adică aproximativ un kilogram.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: calciul metalic expus la aer formează rapid o crustă de oxid și nitrat, se aprinde mai greu decât magneziul, dar arde cu flacără roșie, reacționează cu apa producând hidrogen, la presiuni mari ale oxigenului formează peroxizi (CaO₂) sau chiar superoxizi (Ca(O₂)₂), hidroxidul de calciu (CaOH) este o bază tare, carbonații și sulfatii sunt compuși foarte stabili, abundenți în natură, se dizolvă în amoniac, poate fi fixat relativ ușor cu agenți chelatori (EDTA sau fosfați).

COMPUȘI ANORGANICI: hidroxizi (Ca(OH)₂), oxizi (CaO), peroxizi (CaO₂), superoxizi (Ca(O₂)₂),

carbonați (CaCO_3), sulfatați (CaSO_4), sulfiți ($\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$), halogenați (CaCl_2 , CaBr_2 , CaF_2), hipocloriți ($\text{Ca}(\text{ClO}_2)$), fosfați ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), aluminați ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-R}$), permanganati ($\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2$)

COMPUȘI ORGANICI: acetat de calciu, alginat de calciu, amoniu nitrat de calciu, ascorbat de calciu, caseinat de calciu, citrat de calciu, fumarat de calciu, lactat de calciu, maleat de calciu, gluconat de calciu, oxalat de calciu, sorbat de calciu, stearat de calciu, tartrat de calciu

RESURSE MINERALE: sub formă de CaO în: aragonit 56 %, calcit 56 %, apatită 55-56 %, marmură 55-56 %, dahlit 55 %, calcar 48-54 %, fluorit 52 %, anhidrit 41 %, whewellit 38-39 %, wollastonit 35-48 %, ardealit 33 %, ghips 33 %, grosular 32-38 %, vezuvian 32-37 %, dolomit 30-32 %, titanit 28-30 %, ankerit 28 %, prehnit 27 %, diopsid 26 %, apofilit 24-25 %, zoizit 24-25 %, epidot 23 %, danburit 22 %, lotrit 21-23 %, piemontit 21 %, hedenbergit 20-23 %, augit 19-25 %.

EXTRACȚIE: Principala sursă de calciu o reprezintă depozitele sedimentare de roci carbonatate: calcar, dolomit, marmură, cretă, coquina, ghips, apatită. Metoda industrială de purificare este prin electroliza unei soluții topite de clorură de calciu, rezultată în urma procesului de extracție a carbonatului de sodiu din calcar (procesul Solvay).

PRODUȚIE ANUALĂ: Estimată în carbonat de calciu, producția mondială este în jur de 100 milioane de tone, repartizată astfel: Asia 38 %, Europa 31 %, America 22 %. Exporturile sunt dominate de (în milioane de dolari): Uniunea Europeană (78), Egipt (60), Malaezia (58), USA (41), China (37), Turcia (36), Japonia (36), India (18). Principalii producători de calciu elemental sunt: China (12 000 t), Rusia (8 000 t), SUA (4 000 t).

VALOARE ECONOMICĂ: În Asia, prețul mediu pentru carbonatul de calciu pentru anul 2020 a fost de 320 dolari tona metrică, iar în Europa a oscilat în jurul valorii de 150 dolari/tona metrică. În America de Nord, prețul mediu a fost în jur de 500 dolari/tona metrică.

UTILIZĂRI: deoxidant în producerea oțelurilor, pentru extracția cromului și uraniului, ca material de construcție (ghips, lianți, vopsele), în industria alimentară, în aliaje de duraluminiu, în detergenți și pastă de dinți, catalizator în sinteze organo-chimice, pentru stocarea energiei produse de centralele solare (sub formă de CaO).

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Calciul este un electrolit vital în organismele vii, indispensabil pentru țesuturile osoase, neuro-musculare, cardio-vasculare și digestive. Doza optimă necesară este în jur de 1 g calciu elemental/zi, obținut în mod normal din alimente. Principalele alimente bogate în calciu sunt (în mg/100 g): cașcaval (1140), lapte praf (900), brânză topită (720), sardine (240), migdale (234), varză (230), lapte (134), susan (125), alune (115), sfeclă (114), spanac (100), fasole (80), ouă (50), orez (20). Valoarea normală a calcemiei la adulți este de 9-10 mg/dl. Valori patologice se întâlnesc în caz de: osteoporoză, distrofie, boală litiazică, poliurie, pancreatită, boli tumorale sau consumptive, tratamente medicale cronice. La nevoie, aportul poate fi suplimentat prin fosfat de calciu, foarte solubil în apă și ușor de asimilat, sau în compuși organici (lactat, citrat, maleat, gluconat). Hipercalcemia (> 11 mg/dl) apare în caz de hiperparatiroidism, sarcoidoză, tuberculoză, polipragmazie și se manifestă prin litiază renală, tulburări de ritm cardiac, dureri abdominale, confuzie, depresie.

TOXICITATE: Calciul metallic reacționează exoterm cu apa și lichidele organismului și este iritant în contact cu pielea sau mucoasele, dar toxicitatea este limitată. Ingerat, produce gastrită și borborisme. În soluții concentrate de acid clorhidric sau sulfuric, eliberează hidrogen și poate produce incendii sau chiar explozii spontane. Fumul eliberat în incendii este toxic și puternic iritant. În cazul expunerii profesionale, în aerul inspirat pudra de calciu nu trebuie să depășească 10 mg/m³ în expuneri acute și 1 mg/m³ în cazul expunerii cronice. Majoritatea compușilor calciului nu sunt toxici, în doze mai mici de 1 gram, dar ingerați în doze mari

produc ulceratii, deshidratare, hemoragii digestive sau chiar deces.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: În laboratoare se utilizează echipament de protecție: salopetă, bonetă, ochelari, mănuși. În caz de contaminare accidentală se îndepărtează îmbrăcămintea contaminată, se spală suprafețele atinse cu multă apă, în caz de simptome, se solicită consult medical. Incendiile provocate de calciu nu se sting cu apă sau spumă carbonică ci cu pudră ignifugă, cenușă sau nisip. Calciul se păstrează în loc uscat (umiditate sub 50 %), bine ventilat și rece (15-25 C), preferabil în gaz inert. Tratamentul intoxicației se face cu substanțe chelatoare, diuretice sau dializă.

PROTECȚIA MEDIULUI: Calciul și magneziul sunt ioni esențiali în procesul de producere a apei potabile, nu doar atunci când apa se produce prin desalinizarea apei de mare sau în procesul de dedurizare, dar și în orice proces de producere a apei potabile îmbuteliate. Concentrația optimă pentru calciu este între 40-60 mg/litru, iar pentru magneziu 5-10 mg/litru. În izvoarele minerale, concentrația naturală oscilează între limite extrem de largi 1,8- 28 800 mg/litru, iar în apele dulci între 1,5 și 600 mg/litru, motiv pentru care detrerminările periodice sunt extrem de importante. Atât lipsa cât și excesul de calciu în apa potabilă pot avea efecte răsunătoare asupra sănătății (miastenie, litiază renală). Emisiile de praf industrial (ciment, metalurgie, termocentrale) au scăzut semnificativ în ultimul deceniu, dar se cifrează încă în Europa în jur de 800 000 tone pudră de calciu/an.

ISTORIC: Calciul este un component important al laptelui, așa că a fost iubit și apreciat cu mult înainte de a fi cunoscut. Sub formă de carbonat de calciu a fost cunoscut încă din epoca Neolitică iar sub formă de var nestins se utiliza încă din Antichitate, exemple celebre fiind piramidele din Egipt sau mortarul din apeductele romanilor. Denumirea actuală este derivată din limba latină, de la "calx" = calcar. Vitruvius a observat în tratatul său de arhitectură că prin arderea calcarului se obține o rocă mai ușoară și mai adezivă. Apatita (fosfatul de calciu) a fost descrisă pentru prima dată în anul 1786 de către geologul Abraham Gottlob Werner. Elementul calciu a fost izolat pentru prima dată de Sir Humphry Davy, în anul 1808, prin electroliză, simultan cu stronțitul, magneziul, bariul și borul, utilizând o metodă descrisă de baronul suedez Jacob Berzelius. După jumătatea secolului, Charles Darwin a descoperit cum se formează recifurile de corali și a deschis calea cercetărilor bio-medicale cu privire la calciu. În anul 1936, Otto Loewi a fost laureat cu Premiul Nobel pentru cercetările sale privind neurotransmițătorii sinaptici. Între anii 1800-1899 calciul a fost citat într-un număr de 8 publicații, pentru ca în deceniul 2000-2010 calciul să fie citat în peste 150 000 de publicații științifice.

DIVERSE: La copii, calciul este esențial pentru formarea oaselor și a dinților. Nu există nici un preparat chimic care să înlocuiască laptele și brânzeturile. Hidroxiapatita din compoziția smalțului dentar este compusă din cristale mai mari și mai alungite decât hidroxiapatita din dentină sau din os. În cazul deficitului de aport, astfel de cristale alungite nu se mai pot forma și dintele este expus la acțiunea florei microbiene acide. În mod similar, în apatita din oasele copilului, raportul calciu/fosfor crește progresiv cu vârsta copilului, în favoarea calciului. Stabilitatea biologică a apatitei este influențată de prezența stimulatoare, sau inhibitoare (în funcție de concentrație) a altor microelemente, cum sunt carbonații, magnezioul sau fluorul. Carbonatul scade stabilitatea apatitei, deci băuturile carbogazeificate nu sunt indicate copiilor. Nici excesul de magneziu sau de pastă de dinți fluorurată nu au efect pozitiv asupra smalțului dentar.

BIBLIOGRAFIE:

H. Saulat et all	Preparations and applications of calcium carbonate on construction materials
P. Bakshi et all	A review on calcium-rich industrial wastes
Q. Zhou et all	The calcium sulfoaluminate cement system
N. Phuhiangpa et all	Study of rubber/calcium carbonate composites
M. Bailera et all	Modelling calcium looping for energy storage in solar power plants
A. Cotton et all	Advanced Inorganic Chemistry
Klaas de Groot	Bioceramics of Calcium Phosphate

S. Dorozhkin	A detailed history of calcium orthophosphates from 1770 till 1950
P. Brown et all	Hydroxyapatite and related materials
A. Campbell	Intracellular Calcium
C. Weaver et all	Calcium in Human Health
H. Theobald	Dietary calcium and health
S. McDonough	Calcium Channel Pharmacology
Y. Wan et all	Preparation and characterization of a new biomedical magnesium-calcium alloy
A. Lou et all	Creep and microstructure of magnesium-aluminium-calcium based alloys
R. Narayanan et all	Calcium phosphate-based coating on titanium and its alloys
World Health Org.	Calcium and Magnesium in Drinking-water - Public Health significance
D. Lee et all	An industrial emission inventory of calcium for Europe
D. Kornflit	Calcium Compounds in Catalysis
carlroth.com	Safety data sheet - Calcium granulate

21. Scandiu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 21, simbol chimic Sc, grupa 3 (IIIB), perioada 4, bloc (orbital) d, număr CAS 7440-20-2, număr EINECS 231-129-2, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d¹, 4s², are 2, 8, 9, 2 electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 44,9559 u, rază atomică 160 (184) picometri, rază de covalență 144 (170) pm, rază van der Waals 211 pm, număr de oxidare (0,+1,+2), +3, bază slabă, prima energie de ionizare 633,1 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1235 kJ/mol, a treia energie de ionizare 2388,6 kJ/mol, a patra energie de ionizare 7090,6 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 8843 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 10679 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 13310 kJ/mol, a opta energie de ionizare 15250 kJ/mol, a noua energie de ionizare 17370 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 21726 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: spectrul atomic de emisie caracteristic este la 361,38 nm, cu linii de intensitate mare la 343,5 nm, 391,5 nm, 403 nm și 417 nm. Spectrul complet se întinde de la 200,01 nm la 795,70 nm (NIST) respectiv de la 175,66 nm la 998,98 nm (Kurucz). În spectrul vizibil cea mai intensă linie este de culoare albastru deschis.

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare alb argintiu, solid, punct de topire 1540,9 grade Celsius (1814 K), punct de fierbere 2829,9 grade Celsius (3103 K), densitate 2,985 g/cm³ (lichid 2,80 g/cm³), energia de fuziune 14,1 kJ/mol, energia de vaporizare 314,2 kJ/mol, capacitatea termică molară 25,52 kJ/mol, volum molar 15,00 x 10⁻⁶ m³/kmol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 10,2 micrometri/(m-K), viteza sunetului 3810 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 1372 C (1645 K), 10 Pa la 1532 C (1804 K), 100 Pa la 1733 C (2006 K), 1000 Pa la 1993 C (2266 K), 10 000 Pa la 2340 C (2613 K), 100 000 Pa la 2828 C (3101 K).

STRUCTURĂ: cristalină hexagonală compusă din 6 lanțuri helicoidale. Analiza prin difracția razelor X a demonstrat că interacțiunea dintre orbitalii 3d și atomii învecinați determină izotropia sau anizotropia rețelei metalice.

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 33,6 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de 1,77 10E+6 S/m, paramagnetic, electronegativitate 1,36 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de 315 x 10E-6 cm³/mol, conductivitatea termică este de 15,8 W/(m-K), căldura specifică este de 568 J/(kg-K), expansiunea termică la 25 grade Celsius este de

83,3 micrometri/(mK).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 56,6 GPa, rezistență la torsiune 29,1 GPa, duritate Moh 6-7 (feldspar, opal, titan), duritate Brinell 736-1200 MPa, modul de elasticitate Young 74,4 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: oxid amfoteric este clasificat în grupa pământurilor rare, alături de yttrium și lanthanide, cu proprietăți intermediare între aluminiu și yttrium, predominant starea de oxidare este +3, frecvent este asociat depozitelor de uraniu

IZOTOPI: Sunt descriși 26 de izotopi, dintre care doar Sc45 (100 %) este stabil, Sc46 se înjumătățește în 84 de zile, Sc47 în 80 de ore, Sc44 în 58 de ore, Sc48 în 44 de ore, iar Sc43 în 4 ore. Restul radioizotopilor se dezintegrează rapid. Toți izotopii au 21 de protoni și 18-41 de neutroni, după cum urmează: Sc39 (18, 300 ns), Sc40 (19, 182 ns), Sc41 (20, 596 ms), Sc42 (21, 681 ms), Sc43 (22, 3,89 ore), Sc44 (23, 3,97 ore), Sc45 (24, stabil), Sc46 (25, 83,79 zile), Sc47 (26, 3,34 zile), Sc48 (27, 43,67 ore), Sc49 (29, 57,2 min), Sc50 (29, 102 s), Sc51 (30, 12,4 s), Sc52 (31, 8,2 s), Sc53 (32, 2,4 s), Sc54 (33, 260 ms), Sc55 (34, 115 ms), Sc56 (35, 35 ms), Sc57 (36, 13 ms), Sc58 (37, 12 ms), Sc59 (38, 10 ms), Sc60 (39, 3 ms), Sc61 (40, 2 ms), Sc62 (41, 2ms). Toate dezintegrările sunt de tip beta. Izotopi înrudiți sunt cei ai calciului (Ca38-Ca44) și titanului (Ti46-Ti60).

ALIAJE: Cu aluminiu (0,1-0,5 % scandiu), pentru a limita dilatarea la temperaturi înalte și a crește rezistența la rupere cu 50-100 MPa la fiecare 0,1 % din compoziție, cu aplicații în industria aeronautică. Aliaje polimetalice conțin pe lângă aluminiu și scandiu alte metale, precum: Cu, Fe, Mg, Mn, Si, Zr, Li.

ABUNDENȚĂ: Este al 23-lea element ca abundență în Sistemul Solar ($3,4 \times 10^{-5}$), al 35-lea ca abundență în scoarța terestră și al 50-lea ca abundență din masa Pământului, la o concentrație medie de 11-25 ppm (0,0011 %-0,0025 %), comparabil cu litiul, galiul, plumbul sau cobaltul. În solurile urbane concentrația este în jur de 9,4 ppm (0,00094 %). În apa mărilor și oceanelor concentrația scandiului este mai mică de 4×10^{-12} Kg/litru (asemănător cu aurul și lanthanidele). În organismul uman în mod normal nu sunt urme detectabile (când este asimilat se depune în oase, competitiv cu calciul).

PROPRIETĂȚI CHIMICE: așchiile de scandiu se aprind în aer cu flacără galben strălucitoare, prin oxidare se colorează în galben-roz, se dizolvă greu în acizi diluți, nu reacționează cu acidul azotic sau cu acidul fluorhidric diluat.

COMPUȘI ANORGANICI: hidroxizi ($\text{Sc}(\text{OH})_3$), oxizi (Sc_2O_3), halogenuri (ScF_3 , ScCl_3 , ScBr_3), hidruri (ScH_3), tantalat de plumb ($\text{Pb}(\text{ScTa})\text{O}_3$), acetat ($\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$), nitrat ($\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$), sulfat ($\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$)

COMPUȘI ORGANICI: sunt de interes strict academic

RESURSE MINERALE: sub formă de Sc_2O_3 în kolbeckit (39 %), sub formă de vene polimetalice în depozitele fosfatice. Alte minerale rare sunt: thortveitite ($\text{Sc}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)$), sterrettite ($\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), davisite (CaScAlSiO_6), kangite ($(\text{Sc}, \text{Ti}, \text{Al}, \text{Zr}, \text{Mg}, \text{Ca})_2\text{O}_3$), panguite ($(\text{Ti}, \text{Sc}, \text{Al}, \text{Mg}, \text{Zr}, \text{Ca})_{1,8}\text{O}_3$), euxenite, gadolinite ... și în alte peste 800 de minerale, dar în concentrații infime.

EXTRACȚIE: Prin decantare din depozitele de bauxită, după digestie cu acid sulfuric concentrat, prin electroliză din soluții ionice la 200 grade Celsius, în rășini schimbătoare de ioni prin electroforeză, prin bioabsorbție (în bacterii, fungi sau în drojdie de bere), prin nanofiltrare cu membrane de 1-10 nanometri, prin precipitare și cristalizare a sărurilor (oxalat de scandiu).

PRODUȚIE ANUALĂ: Țări producătoare sunt: China, Rusia, Ucraina, Kazakhstan, Thailanda, Japonia, Olanda, Coreea de Sud, SUA (ca subprodus în rafinarea uraniului). Singurele zăcămintele minerale relativ abundente sunt în Scandinavia și Madagascar (ne-exploatate). În prezent producția este estimată în jur de 100 tone/an, în creștere până la 3000 tone/an în următorii zece ani.

VALOARE ECONOMICĂ: schimburile comerciale globale sunt în jur de 15-20 tone/an. Între anii 2015-2019 prețul scandium-ului a oscilat între 110 și 135 dolari/gram, iar al oxidului de scandium între 4 și 5 dolari/gram.

UTILIZĂRI: pentru aliaje de tip dur-aluminiu, în laser pentru uz medical, în lămpi cu halogeni, ca agent de marcaj (radioizotopi) în rafinării de petrol, în tratamentul tumorilor maligne intracraniene

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu are nici un rol fiziologic cunoscut. Se acumulează în celulele tumorale, cu efect necrozant. Radioizotopii pot fi utilizați pentru detecția celulelor kariokinetice. Există însă specii bacteriene, cum este *Gluconobacter oxydans*, capabile să concentreze scandium-ul în produșii săi de metabolism (acid oxalic, acid gluconic, acid acetic, acid lactic, acid malic). În celule, scandiul se acumulează în membranele celulare, în canalele pentru calciu (deși are rază mai mică, leagă 3 atomi de oxigen în loc de doi iar moleculele de oxid sunt mai mari).

TOXICITATE: Scandiul elemental este relativ nontoxic, doza medie letală fiind în jur de 755 mg/kg în timp ce concentrația în roci este în jur de 15 mg/kg. Mai puțin reactiv decât calciul, scandiul prezintă un risc moderat sau scăzut de a provoca incendii, iar compușii săi sunt mai stabili decât calciul. Când este prezent în mediul profesional, inhalarea prafului de scandiu poate produce embolii pulmonare, iar prin ingestie cronică poate produce hepatită toxică. Are efect blocant al canalelor de calciu, dar mai puțin decât yttrium, gadolinium, cerium sau lanthanum.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Sunt suficiente mijloacele normale de protecție din laboratoare sau medii industriale. Compușii scandiului pot fi manevrați similar cu cei ai calciului, solubilitatea în apă fiind mai mică. În caz de contaminare accidentală se spală suprafețele cu multă apă și săpun. În caz de incendii se recomandă aparat pentru respirație, fumul fiind toxic și iritant. Trebuie păstrat la adăpost de acizi tari, agenți oxidanți, halogeni și mediu umed. Scandiul intraplasmatic poate fi rapid epurat cu substanțe chelatoare (EDTA).

PROTECȚIA MEDIULUI: Noxele eliberate în mediu (H_2S , HF, H_2SO_4) în timpul exploatării miniere și a extracției sunt în paralel cu cele din industria aluminiului, scandiul reprezentând însă mai puțin de 1 %. Industria minieră poate produce uneori praf contaminat, fapt ce a dus la închiderea a două mine (Mountain Pass California și Bayan Obo China). Date fiind însă cantitățile mici exploatate, efectele asupra mediului sunt strict locale, fără impact global.

ISTORIC: A fost descoperit în Suedia, în anul 1879, în două minerale rare (euxenite, gadolinite), de către o

echipă de cercetători condusă de profesorul Lars Fredrik Nilson. După ce au reușit să purifice două grame de substanță, cercetătorii au numit noul element scandium, de la Scandinavia. Scandiul metalic a fost produs pentru prima dată în anul 1937 din clorură de scandiu, prin electroliză, la temperaturi de 700-800 grade Celsius. Prima livră (420 g) de scandiu a fost produsă în anul 1960, iar primele aliaje cu aluminiu s-au produs în SUA, începând cu anul 1971. Ulterior, URSS a dezvoltat aliaje de aluminiu scandiu, cu punct de topire înalt. Începând cu anul 1980, cristale de scandiu gadolin gallium s-au utilizat pentru aplicații laser.

DIVERSE: Deși se găsește în concentrație medie asemănătoare cu plumbul și are proprietăți asemănătoare cu calciul, scandiul nu se concentrează sub formă de depozite metalice sau polimetalice ci este răspândit în natură extrem de dispersat, motiv pentru care a fost descoperit târziu și are puține aplicații. Frunzele de ceai conțin scandiu până la 140 ppb (părți per miliard). Prezența scandiului în țesuturi a fost asociată cu diverse îmbolnăviri, precum: cancer gastric, leptomeningite, obezitate, diabet, infecții pulmonare cronice, boli cardio-vasculare. Stările hiperglicemice se asociază pozitiv cu prezența scandiului, semn că este prezent și în dizaharide. Clorura de scandiu administrată oral nu are efecte tisulare directe, dar în doze mari produce moartea prin acțiune depressoare asupra respirației și circulației (ca blocant de calciu).

BIBLIOGRAFIE:

- C. Horovitz et all Scandium - Its Occurrence, Chemistry, Physics, Metallurgy, Biology and Technology
 Chaim Horovitz Biochemistry of Scandium and Yttrium
 D. Wei et all Extraction of Scandium and Iron from Red Mud
 Dan Zou et all A review on solvent extraction of scandium
 L. Toropova et all Advanced Aluminium Alloys Containing Scandium
 J. Royset et all Scandium in aluminium alloys
 T. Dorin et all Aluminium Scandium Alloys
 A. Ghosh et all Process Evaluation of Scandium Production and Its Environmental Impact
 E. Peters et all Recovery of Scandium by Crystallization Techniques
 W. Wang et all Metallurgical process for scandium recovery from various resources
 A. Beedle et all Inhibition of Calcium Channels by Trivalent Metal Cations
 B. Rosoff et all Metabolism of scandium-46 in man
 A. Kist et all On question of biological role of scandium
 T. Haley et all Pharmacology and Toxicology of Scandium Chloride
 J. Duval et all Separation of Carrier-free Scandium from a Calcium Target
 J. Emsley Unsporting scandium
 Y. Akahama et all New Helical Chain Structure for Scandium at 240 GPa

22. Titan

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 22, simbol chimic Ti, grupa 4 (IVB), perioada 4, bloc (orbital) d, număr CAS 7440-32-6, număr EINECS 231-142-3, configurație electronică $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^2, 4s^2$, are 2, 8, 10, 2 electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 47,867 u, rază atomică 140 (176) picometri, rază de covalență 136 (170) pm, rază van der Waals 211 pm, număr de oxidare (-2, -1, 0,+1,+2), +3, +4, bază slabă, prima energie de ionizare 658,8 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1309,8 kJ/mol, a treia energie de ionizare 2652,5 kJ/mol, a patra energie de ionizare 4174,6 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 9581 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 11533 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 13590 kJ/mol, a opta energie de ionizare 16440 kJ/mol, a noua energie de ionizare 18530 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 20830 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: linii caracteristice atomului de titan sunt la 321,70 nm, 323,50 nm, 334,90 nm și 489,17 nm. Spectrul complet se întinde de la 200,5 nm la 799,64 nm cu o linie caracteristică la 388,29 nm (NIST), respectiv de la 175,5 nm la 999,98 nm cu o linie caracteristică la 336,61 nm (Kurucz). În spectrul vizibil cea mai intensă linie este albastru deschis.

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare argintiu, lucios, solid, punct de topire 1667,9 grade Celsius (1941 K), punct de fierbere 3286,9 grade Celsius (3560 K), densitate 4,506 g/cm³ (lichid 4,11 g/cm³), energia de fuziune 15,45 kJ/mol, energia de vaporizare 421 kJ/mol, capacitatea termică molară 25,06 kJ/mol, volum molar 10,64 x 10⁻⁶ m³/kmol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 21,9 micrometri / (mK), viteza sunetului 5090 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 1709 C (1982 K), 10 Pa la 1898 C (2171 K), 100 Pa la 2130 C (2403 K), 1000 Pa la 2419 C (2692 K), 10 000 Pa la 2791 C (3064 K), 100 000 Pa la 3285 C (3558 K).

STRUCTURĂ: cristalină hexagonală la temperatura ambiantă, se schimbă în cubică beta centrată începând de la temperaturi de 882 grade Celsius. La presiuni foarte ridicate poate avea și o structură trigonală (denaturată din cea hexagonală). În rutil, cristalele de TiO₂ sunt octohedrale, conectate prin colțuri și laturi, cu dimensiunea unității a=b=4,587 Å și c=2,953 Å, iar în anataz cu dimensiunea unității a=b=3,782 Å și c=9,502 Å.

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 420 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de 2,34 10E+6 S/m, paramagnetic, electronegativitate 1,54 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de 153 x 10E-6 cm³/mol, conductivitatea termică este de 21,9 W(m-K), căldura specifică este de 544 J/(kg-K), expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 83,3 micrometri/(mK).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 110 GPa, rezistență la torsiune 44 GPa, duritate Moh 6 (feldspar, opal, titan) iar pentru carbura de titan duritatea este 9 (corindon), duritate Brinell 716-2770 MPa, modul de elasticitate Young 116 GPa, ductil.



ALTE PROPRIETĂȚI: Este paramagnetic (slab atras de magneti), conductivitatea electrică sau termică este modestă. Bombardat cu deuteriu devine radiactiv emițând protoni și radiații gamma. Titanatul de bariu este piezoelectric. Cea de a patra energie de ionizare este mai mică decât a altor elemente, comparabilă cu seleniul sau sulful, motiv pentru care în majoritatea compușilor este în starea de oxidare +4. La temperaturi de 0,49 K este superconductor. Rezistența la rupere este de 434 MPa (cât oțelul dar la 0,45 din greutate), dublu cât aluminiul. Titanatul de bariu sau de calciu este piezoelectric. Nitrura și carbura de titan sunt materiale extrem de dure.

IZOTOPI: Sunt descriși 26 de izotopi, dintre care 5 sunt stabili: Ti46 (8,25 %), Ti47 (7,44 %), Ti48 (73,7 %), Ti49 (5,41 %), Ti50 (5,18 %) iar Ti44 se înjumătățește la 59,1 ani. Restul radioizotopilor se dezintegrează în mai puțin de șase minute. Toți izotopii au 22 protoni și 17-42 neutroni, după cum urmează: Ti39 (17, 31 ms),

Ti40 (18, 53 ms), Ti41 (19, 80 ms), Ti42 (20, 199 ms), Ti43 (21, 509 ms), Ti44 (22, 60 ani), Ti45 (23, 185 min), Ti46 (24, stabil), Ti47 (25, stabil), Ti48 (26, stabil), Ti49 (27, stabil), Ti50 (28, stabil), Ti51 (29, 5,76 min), Ti52 (30, 1,7 min), Ti53 (31, 33 s), Ti54 (32, 1,5 s), Ti55 (33, 490 ms), Ti56 (34, 164 ms), Ti57 (35, 60 ms), Ti58 (36, 54 ms), Ti59 (37, 30 ms), Ti60 (38, 22 ms), Ti61 (39, 10 ms), Ti62 (40, 10 ms), Ti63 (41, 3 ms), Ti64 (42, 5 ms). Toate dezintegrările sunt de tip beta. Izotopi înrudiți sunt cei ai calciului (Ca38-Ca40), scandiului (Sc39-Sc45) și vanadiului (V51-V60).

ALIAJE: cu fier, aluminiu, vanadiu, molibden, magnan, zinc, cu potasiu și carbon în materiale protetice ortopedice (TiK 95 %, CK 5 %), cu fosfați de calciu (hidroxiapatită) în proteze ortopedice, cu nichel, molibden sau vanadiu în aliaje cu memorie a formei

ABUNDENȚĂ: Este al 9-lea ca abundență în scoarța terestră, la o concentrație medie de 6200 ppm (0,62 %), iar în manta oxidul de titan (TiO₂) este al 10-lea ca abundență, la o concentrație medie de 1300 ppm (0,13 %). În solurile urbane se găsește la o concentrație medie de 4758 ppm (0,475 %). În apa mărilor și oceanelor titanul este în concentrație medie de $1 \times 10E-9$ Kg/litru (1 microgram la litru), adică de două ori mai puțin decât aluminiul și de trei ori mai puțin decât fierul. În Sistemul Solar titanul este cam de 500 de ori mai rar decât siliciul ($2,4 \times 10E-3$). În corpul omenesc se găsește la o concentrație medie de $130 \times 10E-9$, adică în jur de 20 miligrame, comparabil cu bariu, staniu, zinc sau iod.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Este aproape la fel de rezistent ca platina la acțiunea acizilor sau halogenilor diluați în apă, dar este solubil în acizi concentrați. Reacționează lent cu apa și aerul formând un strat protector din oxid pasiv. Arde în aer la temperaturi de peste 1200 grade Celsius sau în oxigen pur la temperaturi de peste 610 grade Celsius (arde înainte de a se topi). Arde și în azot la temperaturi de peste 800 grade Celsius.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (TiO₂, Ti₂O₃, TiO₅, BaTiO₃, CaTiO₃, FeTiO₃), sulfuri (TiS₂), nitruri (TiN), carburi (TiC), halogenuri (TiCl₄, TiCl₃, TiI₄).

COMPUȘI ORGANICI: alcoxizi (isopropoxid de titan), organotitan (titanocene dichloride)

RESURSE MINERALE: sub formă de TiO₂ în: anataz (98-99 %), brookit (98-99 %), rutil (97-98 %), perovskite (70 %), ilmenit (53 %), titanit (30-40 %), pseudobrookit (33-53 %), rhonit (6-10 %), hornblendă brună (1-4 %), biotit (0-4 %), boehmit (0-3 %), lotrit (0-1 %) și în alte circa 784 de minerale, în concentrație medie de 0,5-1,5 %. Rezervele globale exploatabile au fost estimate la peste 2 miliarde de tone.

EXTRACȚIE: Prin digestie cu acid sulfuric din ilmenit (FeTiO₃) având ca rezultat fier liber și sulfat de titan. Din anataz și rutil (TiO₂) se obține prin spălare, flitrare, calcinare și micronizare iar resturile de fier se digeră cu acid clorhidric. Din clorură de titan, prin reducere cu calciu, magneziu sau sodiu.

PRODUCȚIE ANUALĂ: Sub formă de oxid de titan, producția mondială a anului 2017 a fost de peste 11 milioane de tone, principalii producători fiind (în mii de tone): China (3830), Australia (1513), Mozambic (1070), Canada (1030), Africa de Sud (743), Kenya (562), India (510), Senegal (502), Ucraina (492). În anul 2020, titaniu metalic brut a fost produs de (în mii de tone): China (110), Japonia (50), Rusia (33) și Kazakhstan (15).

VALOARE ECONOMICĂ: Prețul titanului la bursă a oscilat între 12 și 6,5 dolari/kg. În România prețul de referință este de 11,64 dolari/kg.

UTILIZĂRI: strat protector anticoroziv, pentru creșterea durității metalelor (la temperaturi mai mici de 600 grade Celsius). Metalul se utilizează în producția de armament, în reactoare nucleare, ca material pirotehnic, pentru electrozi de sudură, în lămpi cu filament. Dioxidul de titan se utilizează ca fotocatalizator, pigment în

materiale de construcții și vopsele, excipienți alimentari, în echipamente electronice (ca semiconductor), în stații de tratare a apei, în panouri cu celule solare, în nanomateriale bioactive, în aparatură optică și X-ray luminiscentă. Silicații de titan se utilizează ca material oxidant în diverse procese catalitice și în producția de sticlă. Titanul trebuie sudat în atmosferă de argon sau heliu (în aer arde înainte de a se topi și devine friabil).

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu se cunoaște nici un rol fiziologic al titanului, unele microorganisme sunt însă capabile să concentreze oxidul de titaniu (ca produs de excreție). Consumul zilnic, sub formă de excipienți alimentari (coloranți) este în jur de 0,2-0,7 mg TiO₂/kg corp/zi, adică mai puțin de 50 mg/zi. Oxidul de titan nu este digerat de sucul gastric și este eliminat aproape integral prin tubul digestiv. Cantități mici pot ajunge în circulația sistemică și în organele bine vascularizate, unde au un semitimp de excreție de circa 12 zile, prin mecanism competitiv cu calciul (eliminare renală). Pentru biocompatibilitate protezele din titan se acoperă cu un strat protector de calciu fosfat (hidroxi-apatită). În sânge oxidul de titan este transportat fixat de albumină, eventual complexat cu calciu.

TOXICITATE: În ansamblu este mai puțin toxic decât calciul, fiind mai puțin reactiv și insolubil în majoritatea compușilor. Inhalarea de pudră de TiO₂ poate produce boli pulmonare (fibroză, bronșită, silicoză). Contactul cu ochii și mucoasele poate produce iritație. Pudra de titan este inflamabilă și se poate autoaprinde spontan. Tetraclorura de titan este corozivă și extrem de iritantă în contact cu mucoasele. La plante, acumularea de titan se asociază cu îmbătrânirea frunzelor.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Echipament de protecție standard: salopetă, mănuși, bonetă, ochelari sau mască. În caz de contaminare se schimbă îmbrăcămintea și se spală suprafețele cu multă apă. În zonele contaminate cu praf se utilizează filtre pentru aerul inspirat. Concentrația recomandabilă în aerul inspirat este sub 2 mg/m³. Intoxicația cronică se instalează la concentrații de peste 12,5 mg/m³ iar intoxicația acută apare de la peste 60 mg/m³. În apa potabilă concentrația nu trebuie să depășească 76 mg/m³ iar în apele reziduale 60 g/m³. Incendiile pot fi stinse cu apă, spumă sau pudră extinctoare.

PROTECȚIA MEDIULUI: Deversări masive de oxid de titan în cursul operațiunilor miniere pot conduce la eroziunea solului, contaminarea apelor freatice, dezechilibre ecologice. Prelucrarea titanului în operații metalurgice contribuie la efectul de seră generat prin dioxidul de carbon eliberat în atmosferă în procent de circa 22 %. Pentru fiecare tonă de titan metalic produs se consumă circa 425 GJ de energie.

ISTORIC: Titaniu metalic nu este prezent în natură, astfel că singurele contacte cu omul în cursul istoriei au fost sub formă de compuși, în special prin mineralul ilmenit, utilizat în metalurgie pentru extracția fierului. În anul 1791, geologul William Gregor a observat că ilmenitul conține și o cantitate importantă de praf alb (50 %) neatrăs de magnetul instalat pentru extragerea fierului. Chimistul Martin Klaproth a făcut o observație similară în anul 1795, cu privire la mineralul rutil și a numit noul element Titan, după zeii din mitologia Greacă. Mineralul perovskite, denumit după geologul rus Lev Perovski, a fost descoperit în Munții Ural, în anul 1839, de către mineralogul rus Alexander Kammerer. Titan metalic s-a produs pentru prima dată în anul 1910, la Institutul Politehnic din New York, prin metalurgistul Matthew Hunter, încălzind clorura de titan la peste 800 de grade Celsius. În anul 1932, William Justin Kroll, din Luxemburg, a dezvoltat un procedeu de reducere din corura de titan cu calciu, apoi cu magneziu și cu sodiu. În anii 1950-60 savanții ruși au experimentat primele aliaje cu aluminiu, pentru aplicații militare. După anul 2000, principalul interes l-au stârnit aplicațiile din electronică și în producția de panouri solare.

DIVERSE: Un capitol fascinat al aliajelor metalice îl formează materialele cu memoria formei. Descoperită inițial la un aliaj de Au-Cd, această proprietate a fost identificată în anul 1963 și la un aliaj de Ti-Ni. Materialele superelastice cu memoria formei și-au găsit aplicații pentru antenele telefoanelor mobile, fitting-uri pentru țevi și instalații industriale sau în diverse aplicații electrotehnice. Tipic, o antenă parabolică din sârme de Ti-Ni, deformată plastic la temperaturi joase (în timpul nopții), revine la forma inițială dacă este

încălzită de razele Soarelui. Alternativ au fost identificate aliaje ale titanului cu moloibden, sau cu vanadiu, capabile să păstreze memoria formei inițiale. Principalele aplicații biomedicale ale acestor aliaje sunt în stomatologie, cardiologie (stent-uri vasculare), gastroenterologie (anastomoze ileale sau pe colon), ortopedie (atele și cerclaje).

BIBLIOGRAFIE:

Greg Roza	Titanium
M. Donachie Jr	Titanium - A Technical Guide
S. Seong et all	Titanium - Industrial Base, Price Trends and Technology Initiatives
A. Wadood	Titanium and Titanium Alloys
V. Garmata et all	The Metallurgy of Titanium
V. Arun Joshi	Titanium Alloys - An Atlas of Structures and Fracture Features
Yoshiki Oshida	Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials
M. Janus	Titanium Dioxide
M. Jauns	Applications of Titanium Dioxide
J. Sieniawski	Titanium Alloys - Advances in Properties Control
Dongfang Yang	Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment
Bruno Notari	Microporous Crystalline Titanium Silicates
F. Froes et all	Titanium in Medical and Dental Applications
K. Otsuka et all	Shape Memory Materials
T. Yoneyama et all	Shape memory alloys for biomedical applications
L. Petrini et all	Biomedical Applications of Shape Memory Alloys
A. Klinger et all	Mechanism of adsorption of human albumin to titanium in vitro
Xin Li et all	Efficient Perovskite Solar Cells Depending on TiO ₂ Nanorod Arrays
Feng Gao et all	Environmental impact analysis of titanium sponge production
J. Dumon et all	Titanium in Plants
carlroth.com	Safety Data Sheet: Titanium

23. Vanadiu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 23, simbol chimic V, grupa 5 (VB), perioada 4, bloc (orbital) d, număr CAS 7440-62-2, număr EINECS 231-171-1, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d³, 4s², are 2, 8, 11, 2 electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 50,942 u, rază atomică 134 picometri, rază de covalență 125 (153 +/- 8) pm, număr de oxidare (-3, -2, -1, 0,+1,+2), +3, +4, +5, bază slabă, prima energie de ionizare 650,9 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1414 kJ/mol, a treia energie de ionizare 2830 kJ/mol, a patra energie de ionizare 4507 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 6298 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 12363 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 14530 kJ/mol, a opta energie de ionizare 16730 kJ/mol, a noua energie de ionizare 19860 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 22240 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: Liniile spectrale de emisie caracteristice atomului de vanadiu sunt la: 411,18 nm și 437,92 nm. Întregul spectru se întinde de la 209,24 nm la 794,79 nm (NIST), respectiv de la 175,03 nm la 999,86 nm (Kurucz). Liniile de intensitate mare pot fi observate la: 293 nm, 318,36 nm, 367,67 nm și 391,48 nm. În domeniul vizibil linia cea mai intensă este de culoare verde.

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare alb cenușiu, lucios, solid, punct de topire 1910 grade Celsius (2183 K),

punct de fierbere 3407 grade Celsius (3680 K), densitate 6,11 g/cm³ (lichid 5,5 g/cm³), energia de fuziune 21,5 kJ/mol, energia de vaporizare 444 kJ/mol, capacitatea termică molară 24,89 kJ/mol, volum molar 8,33 x 10 E-6 m³/kmol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 8,4 micrometri / (mK), viteza sunetului 4560 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 1828 C (2101 K), 10 Pa la 2016 C (2289 K), 100 Pa la 2130 C (2250 K), 1000 Pa la 2541 C (2814 K), 10 000 Pa la 2914 C (3187 K), 100 000 Pa la 3406 C (3679 K).

STRUCTURĂ: cristalină cubică. În oxidul de vanadiu (VO₂) cristalele sunt de tipul rutilului, în dublete octaedrale deformate monoclinic cu unitatea: a=5,743 Å, b=5,517 Å, c=5,375 Å și beta=122,61 grade. În cazul pentaoxidului de vanadiu (V₂O₅) dimensiunile celulei au fost determinate astfel: a=11,510 Å, b=4,369 Å și c=3,563 Å, cristalele fiind poliedre de tip bipiramide trigonale, distorsionate, cu laturi comune, formând un zigzag de lanțuri duble.

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 420 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de 5 10E+6 S/m, paramagnetic, electronegativitate 1,63 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de 255 x 10E-6 cm³/mol, conductivitatea termică este de 30,7 W/(m-K), căldura specifică este de 490 J/(kg-K), expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 83,3 micrometri/(mK).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 160 GPa, rezistență la torsiune 47 GPa, duritate Moh 6-7 (feldspar, opal, titan), duritate Brinell 600-742 MPa, modul de elasticitate Young 128 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: Este un bun conductor electric dar în același timp un bun izolator termic. Este moale, maleabil, ductil, mai dur decât majoritatea metalelor (ce excepția borului, cromului și tungstenului).

IZOTOPI: Sunt descriși 26 de izotopi, dintre care V⁵¹ (99,8 %) este stabil, iar V⁵⁰ (0,25 %) se înjumătățește în 2,71 x 10E+17 ani (practic este stabil). Dintre radioizotopi, V⁴⁹ se înjumătățește în 330 de zile, iar V⁴⁸ în 16 zile, restul se dezintegrează rapid. Toți izotopii au 23 de protoni, și 19-44 de neutroni, după cum urmează: V⁴² (17, 55 ns), V⁴³ (20, 80 ms), V⁴⁴ (21, 117 ms), V⁴⁵ (22, 547 ms), V⁴⁶ (23, 422 ms), V⁴⁷ (24, 32 min), V⁴⁸ (25, 16 zile), V⁴⁹ (26, 329 zile), V⁵⁰ (27, 10E+17 ani), V⁵¹ (28, stabil), V⁵² (29, 3,7 min), V⁵³ (30, 96 s), V⁵⁴ (31, 50 s), V⁵⁵ (32, 6,5 s), V⁵⁶ (33, 216 ms), V⁵⁷ (34, 350 ms), V⁵⁸ (35, 191 ms), V⁵⁹ (36, 75 ms), V⁶⁰ (37, 122 ms), V⁶¹ (38, 47 ms), V⁶² (39, 33 ms), V⁶³ (40, 17 ms), V⁶⁴ (41, 10 ms), V⁶⁵ (42, 10 ms), V⁶⁶ (43, 10 ms), V⁶⁷ (44, 8 ms). Toate dezintegrările sunt de tip beta. Izotopi înrudiți sunt cei ai: calciului (Ca⁴⁰), titanului (Ti⁴¹-Ti⁵⁰) și cromului (Cr⁵⁰-Cr⁶⁵). Prin captare de electroni, izotopii mai ușori decât V⁵¹ formează titan, iar prin dezintegrare beta izotopii mai grei decât V⁵¹ formează crom.

ALIAJE: Cu Fe (Ferrovanadium) la concentrații între 35 % și 85 %, la care se adaugă mici cantități de siliciu, aluminiu, carbon, sulf, fosfor, arsen, cupru sau mangan. Nitrurile de vanadiu conferă oțelurilor o duritate deosebită. Cu siliciu sau gallium pentru producția de magneți superconductori.

ABUNDENȚĂ: Vanadiul este al 20-lea element ca abundență în scoarța terestră la o concentrație medie de 120 ppm (0,012 %), comparabilă cu cea a cromului sau zirconului. În solurile urbane, concentrația medie este de 105 ppm (0,0105 %), comparabilă cu zincul. În apa mărilor și oceanelor, vanadiul este la o concentrație medie de $1,9 \times 10E-9$ Kg/litru (jumătate cât fier, dublu cât titan, similar cu crom). În Sistemul Solar, vanadiul este al 23-lea element ca abundență, la o concentrație medie de $2,9 \times 10E-4$ în raport cu siliciul. În Univers concentrația medie este estimată în jur de 0,0001 %, comparabil cu zincul și cuprul. Rezervele globale sunt estimate în miliarde de tone.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Reactivitatea chimică este asemănătoare cu a titanului, cea de a cincia energie de ionizare fiind semnificativ mai mică (comparabilă cu fosforul și arsenul). În contact cu aerul se oxidează lent formând un strat protector. Se oxidează rapid la temperaturi de peste 660 grade Celsius. Se dizolvă în acid azotic și în acid sulfuric, dar este insolubil în acid clorhidric și în soluții diluate de alcooli sau hidroxid de sodiu.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (VO_4 , V_2O_5 , V_2O_7 , $V_{10}O_{28}$), aquo-complexe $V(H_2O)_6$, $VO(H_2O)_5$, vanadat de amoniu (NH_4VO_3), halogenuri (VCl_3 , VCl_4 , VCl_5 , VCl_6), oxihalide ($VOCl_3$, VOF_3), sulfuri (VS_4), sulfați (VSO_4), compuși metalici (VCo_3 , VCo , V_3Co , VAI_3 , V_5Al_8 , V_3Pb , V_3Sb , V_4Zn_5 , VZn_3 , V_3Sn , V_3Ga).

COMPUȘI ORGANICI: carbonili ($Na(V(CO)_6)$), arenați de benzen, compuși alchilați, compuși cu organo-aluminiu (catalizatori).

RESURSE MINERALE: vanadiu nativ, vanadinite, vanoxite, patronite, carnotite, cromite, magnetite titaniferoase, bauxite, canvasite, pentagonite, vanadiumcarpholite, colimaite, karelianite, paramontroseite, roscoelite și în alte 65 de minerale, în gabrouri, roci ultramafice, roci sedimentare, asfalt, cărbune, petrol, cenușă vulcanică, în apele freatice (50 micrograme/litru), în apele reziduale din mine (1-2 mg/litru). Deși este mult mai abundent în natură decât alte metale (Zn, Cu, Pb, Ni), rare ori realizează concentrații exploatabile.

EXTRACȚIE: Din roci se extrage cu clorură de sodiu sau carbonat de sodiu, prin coacere la temperaturi de peste 850 grade Celsius, sub formă de vanadat de sodiu ($NaVO_3$). Din vanadatul de sodiu se reduce apoi cu calciu, magneziu sau hidrogen, în mediu acid. În cele mai multe cazuri, vanadiul este un sub-produs în procesele de rafinare a fierului, fosforului sau uraniului.

PRODUCȚIE ANUALĂ: Începând cu anii 1960, producția mondială a crescut de la 5 000 tone la peste 100 000 de tone per an. Principalii producători sunt: China (70 000 MT), Rusia (17 000 MT), Africa de Sud (9 100 MT), Brazilia (6 200 MT).

VALOARE ECONOMICĂ: Pentru ferovanadium prețul oscilează în jur de 76 dolari/kg (76 000 tonă). Pentru pentaoxidul de vanadiu (V_2O_5) prețul oscilează în jur de 32 dolari/kg (32 000 tonă).

UTILIZĂRI: Peste 85 % din producție se utilizează în aliaje metalice de duranță (osii, arbore cotit, scule și instrumente, piese de rezistență) sau în aliaje superconductoare. Restul de vanadiu, sub formă de oxizi, se utilizează în procese catalitice pe post de agent oxidant (de exemplu SO_2 la SO_3 în producția de acid sulfuric). Sub formă de soluții ionice, în acid sulfuric, se utilizează în baterii reîncărcabile (asemănător cu plumbul). Este reactiv fotografic, agent de uscare în lacuri și vopsele, pesticid, pigment în industria ceramică și textilă, agent reducător, lubrifiant solid. Este mai eficient decât cromul pentru electrogalvanizarea oțelurilor.

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu este descris nici un rol fiziologic pentru speciile marine sau terestre. Interacționează cu unele metal-enzime înlocuind zincul sau fierul în centrul activ, cu efect inhibitor. Unele

specii de ciuperci concentrează vanadiul ca produs de metabolism. De exemplu, Amanita muscaria poate acumula până la 500 mg vanadiu/kg. În dieta omului, vanadiul reprezintă în mod normal mai puțin de 20 micrograme/zi, dintre care se adsorb mai puțin de 1 microgram (5 %). În total, în mod normal în organism este mai puțin de 1 mg de vanadiu, distribuit în ficat, rinichi și oase. Nu are efecte favorabile nici asupra plantelor. După aplicații de 25 mg/kg, producția de soia a scăzut semnificativ, în primul rând prin inhibarea ATP-azelor.

TOXICITATE: Este mai puțin reactiv și mai puțin solubil decât titanul sau calciul. Pudra de ferrovanadium este iritantă, poate afecta ochiul sau pielea și mucoasele respiratorii. Prin expunere cronică la concentrații mai mari de 0,1 mg/m³ în aerul inspirat se instalează bronșita cronică. Pentru expuneri de scurtă durată sunt acceptabile concentrații de până la 0,3 mg/m³, dacă se utilizează măști și filtre de protecție. Concentrații în aer de peste 35 mg/m³ sunt considerate cu risc vital. Concentrația serică normală este de 6 micrograme/litru. Dacă este ingerat (peste 10 mg/doză), la concentrații serice de peste 6 mg/litru poate produce leziuni renale și hepatice, hipoglicemie, sterilitate, creșterea tensiunii arteriale. Majoritatea compușilor sunt toxici (dar mai puțin decât cei ai cromului).

MIJLOACE DE PROTECȚIE: În mediul profesional se utilizează echipamentul standard de protecție (salopetă, bonetă, mănuși, ochelari), iar concentrația în aerul inspirat nu trebuie să depășească 0,05 mg/m³. În apa potabilă, concentrația maximă admisă este de 50 micrograme/litru. Din apa potabilă excesul de vanadiu poate fi precipitat cu clorură de fier (FeCl₃ 5mg/litru) sau cu sulfat de fier (75 mg/litru).

PROTECȚIA MEDIULUI: Peștii suferă începând de la concentrații ale vanadiului în apă de peste 28 micrograme la litru, iar la concentrații de peste 100 mg/litru este afectată și flora microbiană. Contaminarea solurilor poate fi rezultatul unor activități antropogene: minerit, arderea de combustibili fosili, fertilizatori minerali, pesticide, depozitarea de deșeuri industriale. Din sol, vanadiul poate ajunge în sursele de apă potabilă, respectiv în organismele vii. Măsurile de prevenție sunt similare cu cele pentru monitorizarea contaminărilor cu crom.

ISTORIC: A fost identificat în anul 1801 prin mineralogul Andreas Manuel del Rio, într-un zăcământ de plumb, denumit de el erythronium deoarece prin încălzire sărurile se colorau în roșu. Suedezul Nils Gabriel Sefstorm a identificat elementul în anul 1831 într-un zăcământ de fier, iar francezul Friedrich Wohler a confirmat ambele descoperiri. A fost denumit vanadium, după zeița Vanadis, simbolul fertilității și al frumuseții la vikingi. Metalul pur a fost izolat pentru prima dată în anul 1867, de către Enfield Roscoe, prin reducerea clorurii de vanadiu cu hidrogen. Din pentaoxid, vanadiul a fost obținut în anul 1927 prin reducere cu calciu. Prima aplicație industrială a fost în anul 1905, pentru osiile automobilelor Ford Model T. În epoca modernă, producția de vanadiu s-a diversificat în paralel cu cea a uraniului, a titanului, a cromului și a fierului.

DIVERSE: În soluții apoase, în funcție de pH, vanadiul formează aquo-complexe cu apa în variate culori: liliachiu (V(H₂O)₆)²⁺, verde (V(H₂O)₆)³⁺, albastru (VO(H₂O)₅)²⁺, galben orange (VO(H₂O)₅)³⁺. În starea de oxidare 2 compușii vanadiului sunt reducători, iar în starea de oxidare 5 compușii vanadiului sunt agenți oxidanți. În zonele vulcanice apele freactice pot conține cantități semnificative de vanadiu. De exemplu, izvoare de pe muntele Fuji conțin până la 0,066 mg/litru, alături de calciu (0,7 mg/l), sodiu (0,44 mg/l) și magneziu (0,23 mg/l) și se comercializează ca apă minerală. Prin efectul hipoglicemiant apa cu vanadiu a fost inițial indicată în tratamentul diabetului zaharat, dar efectul antienzimatic (asupra adenilat ciclazei, fructozo fosfat kinazei și glucozo 6 fosfat dehidrogenazei), pe termen lung conduce spre complicații mai grave decât beneficiul de moment.

BIBLIOGRAFIE:

V. Duke Vanadium - A Mineral Commodity Review

Georg Anderson	Studies on Vanadium Oxides - The Crystal Structure of Vanadium Oxides
H. Bachmann et all	The crystal structure of vanadium pentoxide
B. Yang et all	Vanadium - Extraction, Manufacturing and Applications
R. Moskalyk et all	Processing of Vanadium: a review
R. Gilligan et all	The extraction of vanadium from titanomagnetites and other sources
Rui Yuan et all	A critical review on extraction and refining of vanadium metal
Robert Franz et all	Vanadium containing self-adaptive low-friction hard coatings for high-temperature
Zhongli Zou et all	A vanadium-based conversion coating as chromate replacement
T. Muroga et all	Vanadium alloys - overview and recent results
Haizhi Li et all	The influence of deep cryogenic treatment on high vanadium alloy steel
C. Ioannidou et all	Evolution during annealing of vanadium micro-alloyed steels by in-situ SANS
C. Schade et all	Microstructure and Mechanical Properties of PM Steels Alloyed with Vanadium
D. Rehder	Bioinorganic Vanadium Chemistry
H. Michibata et all	Vanadium - Biochemical and Molecular Biological Approaches
M. Sutradhar et all	Vanadium Catalysis
B. Gummow	Vanadium: environmental pollution and health effects
J. Watt et all	Vanadium: A Re-Emerging Environmental Hazard
T. Leiviska et all	Vanadium removal from water by sorption
nj.gov	Vanadium - Hazardous Substance Fact Sheet

24. Crom

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 24, simbol chimic Cr, grupa 6 (VIB), perioada 4, bloc (orbital) d, număr CAS 7440-47-3, număr EINECS 231-157-5, configurație electronică $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^5, 4s^1$, are 2, 8, 13, 1 electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 51,996 u, rază atomică 128 picometri, rază de covalență 139 (+/- 5) pm, număr de oxidare (-4, -2, -1, 0,+1,+2), +3, +4, +5, +6, amfoteric, prima energie de ionizare 652,9 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1590,6 kJ/mol, a treia energie de ionizare 2987 kJ/mol, a patra energie de ionizare 4743 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 6702 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 8744,9 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 15455 kJ/mol, a opta energie de ionizare 17820 kJ/mol, a noua energie de ionizare 20190 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 23580 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: Linii caracteristice atomului de crom sunt la: 302,44 nm, 425,44 nm, 427,48 nm, 520,87 nm și 540,98 nm. Spectrul complet se întinde de la 200,01 nm la 799,05 nm (NIST), respectiv de la 175,07 nm la 999,88 nm (Kurucz). În spectrul vizibil cea mai intensă linie este de culoare verde-albastru deschis.

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare cenușiu metalic, lucios, solid, punct de topire 1907 grade Celsius (2180 K), punct de fierbere 2671 grade Celsius (2944 K), densitate 7,15 g/cm³ (lichid 6,3 g/cm³), energia de fuziune 21 kJ/mol, energia de vaporizare 347 kJ/mol, capacitatea termică molară 23,35 kJ/mol, volum molar 7,23 x 10⁻⁶ m³/kmol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 4,9 micrometri / (mK), viteza sunetului 5940 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 1383 C (1656 K), 10 Pa la 1534 C (1807 K), 100 Pa la 1718 C (1991 K), 1000 Pa la 1950 C (2223 K), 10 000 Pa la 2257 C (2530 K), 100 000 Pa la 2669 C (2942 K).

STRUCTURĂ: cristalină cubică centrată cu latura $a=2,872$ Å. Pentru trioxidul de crom (CrO₃) structura cristalină este tetrahedrală, deformată, cu dimensiunile laturilor: $a=4,789$ Å, $b=8,557$ Å și $c=5,743$ Å.

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 125 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de $7,74 \cdot 10^6$ S/m, anti-ferromagnetic, electronegativitate 1,66 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de $255 \cdot 10^{-6}$ cm³/mol, conductivitatea termică este de 93,9 W/(m-K), căldura specifică este de 450 J/(kg-K), expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 83,3 micrometri/(mK).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 160 GPa, rezistență la torsiune 115 GPa, duritate Moh 8,5 (topaz, corindon, oțel special), duritate Brinell 687-6500 (1200) MPa, modul de elasticitate Young 279 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: Este foarte dur și rezistent la coroziune (mai mult decât vanadiul), component esențial în oțeluri speciale. Prin lustruire formează suprafețe foarte fine care reflectă 70 % din lumina albă și 90 % din radiațiile infraroșii. Majoritatea compușilor sunt intens colorați. Este antiferromagnetic la temperatura camerei (în absența câmpurilor externe anulează total magnetizarea fierului), dar la temperaturi de peste 38 grade Celsius devine paramagnetic. Cromul nu este permeabil pentru hidrogen (poate tapeta containere pentru hidrogen), reacționează însă cu azotul pentru a forma nitruri iar metalul se fisurează.

IZOTOPI: Sunt descriși 29 de izotopi, dintre care 4 sunt stabili: Cr50 (4,34 %), Cr52 (83,8 %), Cr53 (9,5 %), Cr54 (2,37 %). Dintre radioizotopi, Cr51 se înjumătățește în 27,7 zile, Cr 48 în 22 de ore, Cr 49 în 42 de minute, Cr55 în 3,4 minute și Cr Cr56 în 6 minute, iar restul la intervale foarte scurte. Toți izotopii au 24 de protoni și 18-46 neutroni, după cum urmează: Cr42 (18, 14 ms), Cr43 (19, 22 ms), Cr44 (20, 54 ms), Cr45 (21, 50 ms), Cr46 (22, 260 ms), Cr47 (23, 500 ms), Cr48 (24, 21,56 ore), Cr49 (25, 42 min), Cr50 (26, stabil), Cr51 (27, 27,7 zile), Cr52 (28, stabil), Cr53 (29, stabil), Cr54 (30, stabil), Cr55 (31, 3,5 min), Cr56 (32, 6 min), Cr57 (33, 21 s), Cr58 (34, 7 s), Cr59 (35, 460 ms), Cr60 (36, 560 ms), Cr61 (37, 261 ms), Cr62 (38, 200 ms), Cr63 (39, 129 s), Cr64 (40, 43 ms), Cr65 (41, 27 ms), Cr66 (42, 10 ms), Cr67 (43, 10 ms), Cr68 (44, 10 ms), Cr69 (45, 6 ms), Cr70 (46, 6 ms). Toate dezintegrările sunt de tip beta (mai puțin 1 % dezintegrări alfa din Cr43). Izotopi înrudiți sunt cei ai: vanadiului (V42-V51), titanului (Ti40-Ti44) și manganului (Mn55-Mn68).

ALIAJE: cu fier, ferrocrom (Cr 50-70 %, Fe 30-50 %), AL-6XN (Cr 20 %, Ni 23 %, Mo 6 %, Fe 51 %), Alloy 20 (Cr 20 %, Ni 35 %, Cu 4 %, Mo 3 %, Fe 38 %), Brightray (Cr 20 %, Ni 80 %), Chromel (Cr 10 %, Ni 90 %), aliaje Co-Cr (Cr 30 %, Mo 5 %, Co 65 %), Havar (Cr 19,5 %, Co 42 %, Ni 12,7 %, Fe 19 %), Inconel (Cr 20 %, Ni 58 %, Mo 8 %, Co 10 %, Fe 10 %), Chantal (Cr 30 %, Al 7,5 %, Fe 67,5 %), Nivaflex (Cr 18 %, Ni 21 %, Co 45 %, Fe 5 %, Mo 4 %), SAE (Cr 24 %, Ni 22 %, Fe 56 %), Stellite (Cr 33 %, W 18 %, Co 49 %).

ABUNDENȚĂ: Este al 21-lea element ca abundență în scoarța terestră, la o concentrație medie de 100 ppm (0,010 %), mai puțin decât vanadiu, mai mult decât nichel. În solurile urbane concentrația medie este de 80

ppm (dublu cât litiu, jumătate cât zinc). În apa mărilor și oceanelor concentrația medie este de 2×10^{-10} (circa 1 microgram la litru, de zece ori mai puțin decât vanadiu sau mangan). În apa dulce, potabilă, concentrația normală este mai mică de 10 micrograme/litru. În sedimente însă concentrația poate atinge 80 mg/kg. Plantele acumulează până la 0,5 mg/kg masă verde. În atmosferă, concentrația medie este 10 nanograme/m³. În Univers, concentrația medie este aproximată la circa 15 ppm.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Reactivitatea chimică este asemănătoare cu a vanadiului, energiile de ionizare fiind cu puțin mai mari, cu excepția nivelului 6 energetic, comparabil cu cel al sulfului, seleniului, stronțului și molibdenului. În funcție de starea de oxidare, plus doi CrO este o bază, în starea de oxidare plus trei CrO₃ este acid, iar în starea de oxidare plus șase Cr₂O₃ este amfoteric. Cel mai frecvent formează compuși în stările de oxidare +3 și +6, apoi în ordine descrescătoare +2, +1, +4, +5. Carbonații de sodiu sunt exemple pentru stările de oxidare -4, -2 și -1 iar în reacție cu benzenul este în starea de oxidare 0. În contact cu aerul formează un strat subțire protector, rezistent la acizi slabi dar sensibil la agenți reducători puternici (Li, Na, Mg).

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (CrO, Cr₂O₃, CrO₄, Cr₂O₇), hidroxizi (Cr(OH)₃), halogenuri (CrCl, CrCl₃, CrCl₄), sulfati (CrSO₄, KCrSO₄), nitrati (Cr(H₂O)₆(NO₃)₃), acizi (H₂CrO₄),

COMPUȘI ORGANICI: citocromi, crombenzen, crom acetat, cromură de amoniu, ciclopentanili, carbene, carbonili

RESURSE MINERALE: sub formă de trioxid în: cromit (25-90 %), crocoit (30 %), clorit (0-8 %), diopsid (0-2 %), calcedonie cu crom. Este prezent și în minerale rare precum: barbertonite (Mg₆Cr₂CO₃(OH)), bentonite (Ca₆(Cr,Al)₂(SO₄)), brezianite (Cr₃S), calsbergite (CrN), chromatite (CaCrO₄), daubreelite (FeCr₂S₄), eskolaite (Cr₂O₃), guianaite (CrOOH), itelmenite (MnCrS₄), kalininite (ZnCrS₄), lopezite (K₂Cr₂O₇), mcconelite (CuCrO₂), tongbaite (Cr₃C₂), zincochromite (ZnCr₂O). Rocile ultramafice conțin crom până la 2000 ppm, iar rocile vulcanice între 20 și 2000 ppm (mg/kg). În alte peste 60 de minerale este prezent în concentrații exploatabile. Cromul este pigmentul din numeroase pietre prețioase (rubin, alexandrit, smarald, spinel roșu).

EXTRACȚIE: Se extrage din cromit prin reducere cu aluminiu la temperaturi înalte, pentru a produce ferrocrom, utilizat apoi în aliaje de oțel.

PRODUCȚIE ANUALĂ: Anual se extrag peste 44 milioane de tone de cromit, din care se extrag circa 11 milioane tone de ferrocrom. Principalii producători de cromit sunt (în milioane de tone): Africa de Sud (17), Turcia (10), Kazakhstan (6,7), India (4,1), Finlanda (2,2).

VALOARE ECONOMICĂ: Prețul mediu pentru cromit a oscilat în ultimii 10 ani între 200 și 600 de dolari/tona metrică. Pentru cromul metalic prețul mediu este în jur de 12-15 dolari/kg (12500-15000 dolari/tonă). Valoarea globală a schimburilor comerciale este în jur de 3-4 miliarde de dolari/an, dintre care 2,4 miliarde în China.

UTILIZĂRI: Peste 85 % din cromul metalic (ferrocrom) se utilizează pentru oțeluri speciale. Trioxidul de crom se utilizează ca agent anticoroziv, pentru conservarea lemnului, colorant în industria textilă, pigment în lacuri și vopsele, agent de galvanizare, ca suport neutru în benzi magnetice. Acidul cromatic este un oxidant puternic utilizat în laboratoare pentru îndepărtarea urmelor de material organic de pe sticlărie.

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Cromul este prezent în centrul activ al unor enzime implicate în metabolismul glucidic sau lipidic. Există însă căi enzimice alternative, unele mult mai eficiente, motiv pentru care European Food Safety Authority nu consideră cromul ca microelement esențial. În celule intră

prin canalele pentru sulf, mediat de ascorbați și Vitamina C pentru a forma complexe stabile cu acizii nucleici și unele dintre enzime. Ingestia de compuși ai cromului prin alimente se limitează în mod normal la circa 1-10 micrograme/zi, în funcție de legumele și fructele consumate. Mai puțin de 3 % din cromul ingerat este asimilat, restul fiind excretat prin urină. Este recomandabil ca aportul zilnic să nu depășească 20-30 micrograme/zi. Este posibilă contaminarea cu crom a alimentelor atunci când sunt încălzite timp îndelungat în cutia de conservă.

TOXICITATE: Cromul metalic este inert față de țesuturile vii, dar compușii săi hexavalenți (CrO_3) sunt extrem de toxici și carcinogeni. Cea mai frecventă formă de cancer este carcinomul cu celule scuamoase. Prin inhalare cronică, în doze ce depășesc 5 micrograme/ m^3 , predispune la cancer bronho-pulmonar. Concentrația maximă admisă în aer este de 0,2 micrograme/ m^3 . Ingerat în doze de peste 1,5-3 mg/kg corp produce ulceratii gastrice sau intestinale și hepatită toxică. În apa potabilă, concentrația maximă admisibilă este de 10 ppb (părți per miliard). În prezența cromului frunzele plantelor sunt mici, înguste, producția de clorofilă este diminuată, rădăcinile mici sunt uscate, plantele se ofilesc. În fumul de țigară concentrația cromului este de peste 1000 ppm.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: În mine și mediu industriale se recomandă echipamentul de protecție standard: salopetă, cască, mască respiratorie, ochelari, mănuși. În mediu profesional concentrația maximă admisibilă în aerul inspirat este între 0,5 - 1 mg/ m^3 . Reducerea concentrației de crom din apa potabilă se poate face cu rășini schimbătoare de ioni, prin filtre cu caarbon activat, prin adsorbție cu polizaharide (chitosan). Experimental bacterii extremofile au fost capabile să fixeze o parte din crom, îndepărtat apoi prin filtre milipor.

PROTECȚIA MEDIULUI: Minele de cromit abandonate reprezintă un potențial pericol pentru mediu și necesită măsuri speciale de izolare și prevenire a contaminărilor aeriene sau lichidiene cu crom. Producția de ferrocrom emite numeroși agenți poluanți, printre care NO_2 , CO, SO_3 , particule metalice de Cr, Zn, Pb, Ni Cd. În zonele industriale concentrația cromului în mediu poate atinge până la 6000-18 000 ppm (mg/kg), inclusiv crom hexavalent până la 500-1500 ppm. O intensă sursă de poluare o reprezintă și atelierele de tăbăcire a pieilor (peste 7 milioane tone de piei se tăbăcesc anual), rezidurile de crom fiind deversate în apele uzate. O parte din crom se poate infiltra în apele freatiche, cu efect toxic asupra plantelor.

ISTORIC: Cromul a fost identificat în anul 1761 de către mineralogul german Johann Gottlob Lehmann, în minele Beryozovskoye, din munții Ural, sub forma unui pigment portocaliu pe care l-a denumit plumb roșu Siberian. De fapt era un mineral numit în prezent crocoit (PbCrO_4). În anul 1794, chimistul Louis Vauquelin a extras trioxidul de crom din crocoit prin digestie cu acid clorhidric, iar în anul 1797 a extras crom metalic încălzind oxidul în forjă cu cărbuni. Primul depozit de cromit a fost descoperit în anul 1827, în SUA, lângă Baltimore, apoi depozite importante s-au descoperit în Turcia, lângă Bursa. În secolul al XIX-lea oxizii de crom s-au utilizat aproape exclusiv ca pigmenți sau pentru tăbăcirea și vopsirea pieilor. Galvanizarea cu crom s-a descoperit încă din anul 1848, prin Junot de Bussy. Mult timp, cromul a stat în umbra nichelului, mai ușor de extras și exploatat. Producția la scară industrială a debutat după anul 1924, prin Dr. W. Pfanhauser, la Vienna, pentru conserve. Eliminarea cromului hexavalent din soluții s-a făcut însă doar în anul 1975. În secolul XX, cromul s-a utilizat în cea mai mare parte pentru aliaje de oțel special, sau ca strat protector, anticoroziv (circa 20 000 tone/an).

DIVERSE: Cromul este un element esențial în aliajele de oțel inoxidabil, prezent în viața noastră de toate zilele sub formă de containere și conserve. De exemplu, pentru cutiile de pastă de tomate se utilizează aliajul AL-6XN cu un conținut de crom între 20 - 22 %. Alloy 20, cu mai puțin de 40 % fier în compoziție se utilizează pentru soluții chimice extrem de corozive (acid sulfuric). Brightray, compus exclusiv din crom și nichel se utilizează pentru supapele motoarelor pe gaz sau petrol, deoarece rezistă la uzură și la temperaturi foarte înalte. Chromel, compus din 10 % crom și 90 % nichel se utilizează pentru conductori termorezistenți

și termocupluri. Aliajele de tip cobalt crom se utilizează pentru proteze dentare. Havar este un aliaj cu crom preferat în fizica nucleară pentru containere rezistente la izotopii radioactivi de fluor, oxigen sau deuteriu. Inconel este un aliaj cu nichel utilizat pentru elicele turbinelor, pompe subacvatice, reactoare cu vapori de apă sub presiune sau alte condiții extreme de temperatură și presiune. Khantal este un aliaj cu fier și aluminiu utilizat pentru aparatura electrocasnică. Nivaflex este un aliaj cu nichel și cobalt, complet nonmagnetic, utilizat în producția de ceasuri. SAE310 este un exemplu tipic de oțel inoxidabil, cu multiple aplicații industriale. Stellite, este un aliaj cu tungsten și cobalt utilizat pentru scule tăietoare și componente ale motoarelor termice.

BIBLIOGRAFIE:

- U. Marvin, W. Line Chromium. Chemistry of Chromium and Its Compounds (1957)
- J. Guertin et all Chromium Handbook
- T.N. Irvine Chromium its physicochemical behavior and petrologic significance
- E. Matrosova et all Geochemistry of Chromium in the Earth's Mantle
- G.Cainelli et all Chromium Oxidations in Organic Chemistry
- A. Bystrom et all The Crystal Structure of Chromium Trioxide
- J. Kotas et all Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation
- S. Parirenyatwa et all Comparative study of alkali roasting and leaching of chromite ores
- Gang Chen et all A new metallurgical process for the clean utilization of chromite ore
- B. James et all Hexavalent Chromium Extraction from Soils: A Comparison of Five Methods
- S. Kalidhasan et all Simple and selective extraction process for Chromium VI in industrial wastewater
- J. Westbrook et all Chromium and chromium alloys
- F. Yovkova et all Synthesis and Properties of Chromium-based Garnet Pigments
- S. Langard et all Biological and Environmental Aspects of Chromium
- Desmond Burrows Chromium - Metabolism and Toxicity
- J.K. Dennis et all Nickel and Chromium Plating
- George Dubpernell History of Chromium Plating
- S. Sundaram et all Chromium - Reagents: Synthetic Applications
- A. Lennartson The colours of chromium
- V. Iyer et all Unsafe Chromium and Its Environmental Impact Assessment
- M. Bryjak et all Materials and Methods for Water Treatment - Chromium Removal
- I. Anastopoulos et all A review for chromium removal by carbon nanotubes
- G.W. Swell et all Chromium Biotreatment in Soil

25. Mangan

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 25, simbol chimic Mn, grupa 7 (VIIB), perioada 4, bloc (orbital) d, număr CAS 7439-96-5, număr CE 231-105-1, configurație electronică $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^5, 4s^2$, are 2, 8, 13, 2 electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 54,938 u, rază atomică 127 picometri, rază de covalență 139 (+/- 5) pm, număr de oxidare (-3, -2, -1, 0,+1,+2), +3, +4, +5, +6, +7, amfoteric, prima energie de ionizare 717,3 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1509 kJ/mol, a treia energie de ionizare 3248 kJ/mol, a patra energie de ionizare 4940 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 6990 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 9220 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 11050 kJ/mol, a opta energie de ionizare 18770 kJ/mol, a noua energie de ionizare 21400 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 23960 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: Linii de emisie caracteristice atomului de mangan sunt la: 294,90 nm și 403,31 nm. Alte linii de intensitate mare sunt la: 258, 84 nm, 279,24 nm, 294,56 nm, 354,00 nm, 405,00 nm. Întregul spectru se întinde de la: 200,05 nm la 798,29 nm (NIST), respectiv de la 175,00 nm la 999,74 nm. În domeniul vizibil nu sunt linii de intensitate observabilă cu ochiul liber.

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare alb argintiu, lucios, solid, punct de topire 1245 grade Celsius (1519 K), punct de fierbere 2061 grade Celsius (2334 K), densitate 7,210 g/cm³ (lichid 5,95 g/cm³), energia de fuziune 12,91 kJ/mol, energia de vaporizare 221 kJ/mol, capacitatea termică molară 26,32 kJ/mol, volum molar 7,394 x 10 E-6 m³/kmol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 4,9 micrometri / (mK), viteza sunetului 5150 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 955 C (1228 K), 10 Pa la 1074 C (1347 K), 100 Pa la 1220 C (1493 K), 1000 Pa la 1418 C (1691 K), 10 000 Pa la 1682 C (1955 K), 100 000 Pa la 2060 C (2333 K).

STRUCTURĂ: cristalină cubică centrată. Are patru forme alotope: alfa mangan, la temperatura ambiantă, cu unități celulare complexe formate din 59 de atomi (2 perechi a câte 29 de atomi), beta mangan, la temperaturi de peste 700 grade Celsius, cu unități celulare formate din 20 de atomi, gamma mangan, la temperaturi de peste 1100 grade Celsius, cu unități celulare formate din 4 atomi și delta mangan, la temperaturi de peste 1130 grade Celsius, cu unități celulare formate din câte 2 atomi de mangan.

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 1,44 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de 0,62 10E+6 S/m, paramagnetic, electronegativitate 1,55 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de 529 x 10E-6 cm³/mol, conductivitatea termică este de 7,81 W(m-K), căldura specifică este de 479 J/(kg-K), expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 21,7 micrometri/(mK).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 120 GPa, rezistență la torsiune 650 MPa, duritate Moh 6 (feldspar, opal, titan), duritate Brinell 196 MPa, modul de elasticitate Young 198 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: Este dur, casant, miscibil cu fierul pentru a forma oțeluri speciale. Spre deosebire de carbon, oțelurile cu mangan se înmoaie dacă sunt călite (răcite rapid). Este greu de sudat, dar ușor de oxidat cu acizi. Ca membru al familiei fierului, are proprietăți fizico-chimice intermediare între crom și fier.

IZOTOPI: Sunt descriși 27 de izotopi, dintre care doar Mn55 (100 %) este stabil. Mn53 are un timp de înjumătățire de 3,7 milioane de ani, Mn54 se înjumătățește în 312 zile, iar Mn52 în 5,59 zile, restul izotopilor având o durată de viață scurtă. Toți izotopii au 25 de protoni și 21-48 de neutroni, după cum urmează: Mn46 (21, 37 ms), Mn47 (22, 100 ms), Mn48 (23, 158 ms), Mn49 (24, 382 ms), Mn50 (25, 283 ms), Mn51 (26, 46 min), Mn52 (27, 5,59 zile), Mn53 (28, 3,7 milioane ani), Mn54 (29, 312 zile), Mn55 (30, stabil), Mn56 (31, 2,57 ore), Mn57 (32, 85,4 s), Mn58 (33, 3 s), Mn59 (34, 4,59 s), Mn60 (35, 51 s), Mn61 (36, 674 ms), Mn62 (37, 671 ms), Mn63 (38, 275 ms), Mn64 (39, 89 ms), Mn65 (40, 92 ms), Mn66 (41, 65 ms), Mn67 (42, 45

ms), Mn68 (43, 28 ms), Mn69 (44, 14 ms), Mn70 (45, 20 ms), Mn71 (46, 16 ms), Mn72 (47, 12 ms), Mn73 (48, 12 ms). Toate dezintegrările sunt de tip beta. Izotopi înrudiți sunt cei ai: vanadiului (V45-V47), cromului (Cr46-54) și fierului (Fe54-Fe73).

ALIAJE: Cu fierul (mangalloy), din silicomangan (circa 13-15 % Mn), cu conținut ridicat sau scăzut de carbon (CSiMn). Prin adăugarea de mangan, conținutul de carbon scade din compoziția oțelurilor speciale, pentru a crește rezistența la rupere, tăria, duritatea, rezistența la abraziune și prelucrabilitatea termică. Cu aluminul (AE Alloys: Al40-Mn60, Al75-Mn25, Al99,5-Mn0,4) pentru produse din duraluminu (sârmă, tablă pentru conserve, platbandă, țevi, lingouri, anozii, turte). Cu telur (Te70 %, Mn 30 %) utilizat apoi în producția de oțeluri speciale pentru a crește prelucrabilitatea prin așchiere. Cu cuprul și staniu sau nichel (NiClal), în special pentru a exploata proprietățile dielectrice (în baterii). Cu aur pentru studiul proprietăților ferromagnetice. Cu bronzuri (Cu, P, Al, Si) pentru a crește duritatea bronzurilor.

ABUNDENȚĂ: Este al 12-lea cel mai abundent element din scoarța terestră la o concentrație medie de 1000 ppm (0,1 %). Solurile pot conține între 7 și 9000 ppm, cu o medie de 440 ppm (0,044 %). În solurile urbane concentrația medie este de 729 ppm. În apa mărilor și oceanelor concentrația medie este de 2×10^{-10} Kg/litru iar în aerul atmosferic pulberile de mangan reprezintă în medie 0,01 micrograme/m³. În corpul omenesc concentrația medie este de 170×10^{-9} din masa corporală, adică 0,000012 kg (12 mg). În Univers concentrația medie este de 0,0008 %, în Soare de 0,001 % iar în meteoriți poate atinge 0,27 %.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Cea de a șaptea energie de ionizare este mai mică decât a altor metale, comparabilă doar cu potasiul, motiv pentru care în compuși preferă în ordine descrescătoare starea de oxidare +7, +6, +4, +3, +2, +5, +1, 0. În aer se oxidează lent, dar reacționează puternic cu acizii tari.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (MnO, MnO₂, MnO₄, Mn₂O₇), oxihalide (MnO₃F, MnO₃Cl), halide (MnCl₂, MnF₃), carbonați (MnCO₃), săruri (K₃MnO₄, K₂MnO₄, KMnO₄)

COMPUȘI ORGANICI: compușii organo-manganici sunt deocamdată de interes pur științific, fierul fiind mult mai ieftin și mai răspândit în natură.

RESURSE MINERALE: abundent în roci vulcanice sub formă de oxizi de mangan (MnO₂), în minerale precum: piroluzit (99 %), hausmannit (91-93 %), manganit (80 %), braunit (până la 71 %), vad (62-94 %), rodocrozit (60-62 %), alabandină (57-63 %), piroxmagit (53 %), psilomelan (45-74 %), rodonit (41-50 %), hollandit (40-24 %), inesit (35-38 %), bustamite (25-45 %), neotocit (24-34 %), knebelit (23-26 %), jakobsit (14-40 %), piemontit (12-14 %), wolframit (8-11 %), hisingerit (6-13 %), columbit (5-6 %), ankerit (4-5 %), franklinit (1-10 %), siderit (0-21 %), wollastonit (0-8 %), hematit (0-1 %), spinel (0-1 %), turmalină (0-2 %). Depozitele sedimentare marine conțin numeroși noduli metalici compuși din mangan, oxizi de fier și silicați de aluminiu.

EXTRACȚIE: Din minereul de mangan se extrage sub formă de ferromangan, adăugând fier și carbon în furnale sau cuptoare cu arc electric, la temperaturi de peste 1300 grade Celsius. Tipic, mineralele sursă conțin între 40-50 % mangan. Conținutul în mangan se poate îmbogăți prin sinterizare, pentru a scădea conținutul în oxigen. Ferromanganul obținut conține între 30 % și 80 % mangan. Din ferromangan, manganul pur se extrage prin digestie cu acid sulfuric urmată de separare electrochimică. În epoca modernă sunt în studiu și de extracție biologică a manganului, bazate pe proprietatea unor specii bacteriene de a digera și concentra manganul în vacuole de excreție.

PRODUCȚIE ANUALĂ: Producția mondială de minereu bogat în mangan este estimată în jur de 18 milioane de tone. Principalii producători (în milioane de tone) sunt: Africa de Sud (6,2), China (3), Australia (2,9), Gabon (1,8), Brazilia (1), India (0,95), Malaezia (0,4), Ucraina (0,4), Kazakhstan (0,4), Ghana (0,4).

VALOARE ECONOMICĂ: Pentru minereul de mangan prețul mediu a oscilat între 4,5 dolari/tonă și 6 dolari/tonă (fără a include cheltuielile de exploatare și transport). Pentru silico-manganul utilizat industrial prețurile au oscilat între 900-1000 dolari/tonă. Pentru dioxidul de mangan 90 %, prețurile au oscilat între 1000-1200 dolari/tonă. Pentru fulgii de mangan metalic, prețul mediu este de 15 dolari/pound, circa 3100 dolari/tonă.

UTILIZĂRI: Metalul se utilizează aproape exclusiv în aliaje speciale necesare în minerit, foraje, malaxoare pentru ciment, concasoare, material rulant, excavatoare, scule tăietoare. Oxizii de mangan se utilizează ca agenți oxidanți (permanganatul de potasiu), ca aditiv în cauciuc sintetic, colorant în industria sticlei și pentru produse ceramice. Sulfatul de mangan este fungicid. Permanganatul de potasiu se utilizează pentru dezinfecția sau tratamentul apelor uzate

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Legat de metaloproteine (oxidoreductaze, transferaze, hidrolaze, isomeraze, carboxilaze, superdismutaze, peroxidaze, catalaze, fosfataza acidă, ribonucleotid reductaza) se găsește în cantități infime în măduva osoasă, ficat, rinichi și creier, în special în astrocite, catalizator pentru glutamin sintetază. Doza zilnică ingerată prin legume și fructe este între 1,2 și 2,3 mg/zi, cu o limită de toleranță până la circa 10 mg/zi. La doze mai mari se instalează o intoxicație (manganism) manifestată prin tulburări neurologice și motorii, sau boala Parkinson în cazul expunerii cronice. Manganul este un cofactor competitiv pentru fier în sinteza de clorofilă sau hemoglobină. În solurile bogate în mangan, o parte dintre plante suferă ca urmare a deficitului de fier rezultat din competiția cu manganul. În cazul tomatoanelor, concentrația de acid ascorbic în roșii se corelează pozitiv cu concentrația manganului în sol.

TOXICITATE: Solubilitatea în apă este foarte mică (0,001 g/litru), nu arde, nu explodează, nu se autoaprinde. Nu reacționează cu mediul ambiant, dar reacționează violent cu acizii puternici, cu eliberare de hidrogen și autoaprindere. Ingerat, este toxic la doze mari, cu DL50 la peste 2000 mg/kg corp. În mediu acvatic este toxic pentru faună și floră începând de la concentrații de 3,6 mg/litru pentru pește și de la 4,5 mg/litru pentru alge. Pe cale aeriană intoxicația survine când pulberile de mangan depășesc concentrația medie de 5 micrograme/m³. Permanganatul de potasiu este necrozant pentru țesuturile vii, letal la doze ingerate de peste 10 g. Compușii manganului sunt mai puțin toxici decât cei ai cromului sau nichelului, dar fumul și pudra fină sunt toxice, iritante, fibrozante. Intoxicațiile cu mangan sunt mai severe la bolnavii cu anemie feriprivă.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Mijloacele uzuale de protecție: salopetă, cască sau bonetă, mănuși, ochelari de protecție. Sub formă de fulgi cu diametrul mai mare de 1,5 mm, manganul utilizat industrial nu ridică probleme speciale de securitate, dar trebuie depozitat la distanță față de hrană sau apă potabilă, la temperaturi cuprinse între 15 și 25 grade Celsius. În cazul expunerii profesionale la pulberi de mangan, limita maximă admisibilă în aerul inspirat este de 0,2 mg/m³ iar în urină concentrația nu trebuie să depășească 10 micrograme/litru. Tratamentul intoxicației se face cu agenți chelatori (EDTA, Desferal) și dializă.

PROTECȚIA MEDIULUI: Impactul asupra mediului constă din noxele eliberate în atmosferă în timpul proceselor industriale de extracție, purificare și exploatare metalurgică a minereurilor de mangan. Din cenușa termocentralelor se pot infiltra în apele freactice particule de mangan pentru a realiza concentrații toxice, între 0,2 mg/litru și 6 mg/litru. Pentru fiecare tonă de mangan metalic produs prin electroliză se produc 1-3 tone de ape uzate și 6-9 tone de deșeuri solide.

ISTORIC: Minerale bogate în mangan erau cunoscute în antichitate sub numele de magnes, derivat de la regiunea Magnesia, unde au fost identificate pentru prima oară de greci. Primul mineral exploatat a fost piroluzitul, compus aproape exclusiv din MnO₂. Denumirea de manganesum s-a utilizat începând cu secolul al XVI-lea, de către producătorii de sticlă. În secolul al XVIII-lea s-au descris primele metode de producere a

permanganatului de potasiu, a sodei caustice și a clorului, utilizând oxid de mangan și acizi. Johan Gottlieb Gahn a izolat mangan metalic în anul 1774, reducând oxidul cu carbon. În anul 1816 Carl Karster a publicat primele observații cu privire la oțeluri aliate cu mangan, iar în anul 1737 britanicul James Couper a observat că minerii expuși la mangan dezvoltă boala Parkinson. Primul patent pentru oțel cu mangan (mangalloy) a fost obținut în anul 1882 de către metalurgul Robert Hardfield. Primii noduli de mangan marin au fost identificați în anul 1873, în vecinătatea Insulelor Canare, în cadrul expediției H.M.S Challenger (1872-1876).

DIVERSE: Sub formă de pigmenți minerali compuși manganului au interacționat cu societatea umană de mai bine de 17 000 de ani. Numeroase dintre picturile rupestre sau dintre decorurile din piramidele Egiptului au fost realizate utilizând compuși ai manganului. Ametistul își datorează culoarea carbonatului de mangan, iar permanganatul de potasiu conferă soluțiilor o culoare violacee. Încă din Antichitate, sărurile de mangan s-au utilizat în industria ceramică, apoi în industria sticlei. În funcție de cantitatea de oxid de mangan, sticla sau cristalul colorează de la roz pal până roșu, apoi la negru închis. În mediul natural, culoarea cristalelor (florile de mină) poate fi uneori un bun indicator al prezenței manganului în roci. În combinație cu oxizii de fier, manganul este utilizat extensiv pentru vopselele în ulei, toxicitatea fiind redusă în comparație cu pigmenții pe bază de plumb, crom sau mercur.

BIBLIOGRAFIE:

- | | |
|---------------------|---|
| K. Nicholson et al | Manganese Mineralization - Geochemistry and Mineralogy |
| G.P. Glasby et al | Marine Manganese Deposits |
| C. Fujimoto et al | Behavior of Manganese in the Soil and the Manganese Cycle |
| Bingbing Liu et al | Extraction and separation of manganese and iron from ferruginous manganese ores |
| A. Das et al | Manganese biomining - A review |
| A.E. Elsherief | A study of the electroleaching of manganese ore |
| R. Kemmitt et al | The Chemistry of Manganese, Technetium and Rhenium |
| S. Olsen et al | Production of Manganese Ferroalloys |
| L. Costa et al | Manganese in Health and Disease |
| R. D. Graham et al | Manganese in Soils and Plants |
| V. Schramm et al | Manganese in Metabolism and Enzyme Function |
| J-B. Sortais et al | Manganese Catalysis in Organic Synthesis |
| R. Zhang et al | Life cycle assessment of electrolytic manganese metal production |
| K. Hagelstein | Globally sustainable manganese metal production and use |
| M. Pimental et al | Manganese mining waste as a material in Portland cement |
| B. Prasad et al | Environmental impact of manganese due to its leaching from coal fly ash |
| A. Pinsino et al | Manganese: A New Emerging Contaminant in the Environment |
| F. Schweitzer et al | Manganese black as an Etruscan pigment |
| L. Fuster-Lopez | Study of the chemical composition of oil paints containing manganese pigments |
| Jackson Hester | Manganese and Vitamin C |
| carlroth.com | Mangan - Fișa cu date de securitate |

26. Fier

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 26, simbol chimic Fe, grupa 8 (VIII B), perioada 4, bloc (orbital) d, număr CAS 7439-86-6, număr CE 231-096-4, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d⁶, 4s², are 2, 8, 14, 2 electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 55,845 u, rază atomică 140 (126) picometri, rază de covalență 125 (132 +/- 3)

pm, rază Van der Waals 194 pm, număr de oxidare (-4, -2, -1, 0,+1), +2, +3, (+4, +5, +6, +7), amfoteric, prima energie de ionizare 762,5 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1561,9 kJ/mol, a treia energie de ionizare 2957 kJ/mol, a patra energie de ionizare 5290 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 7230 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 9560 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 12060 kJ/mol, a opta energie de ionizare 14580 kJ/mol, a noua energie de ionizare 22540 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 25290 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: Spectrul atomic de emisie este complex, cu linii de amplitudine semnificativă la: 253,72 nm, 371,99 nm, 427, 18 nm, 438,35 nm, 495,76 nm și 538,34 nm. Spectrul integral se extinde de la 200,04 nm la 799,89 nm (NIST). Alte linii semnificative se observă la: 248,64 nm, 260,54 nm, 301,34 nm, 357,5 nm (NIST) și la 323,46 nm, 357,5 nm (Kurucz). În spectrul vizibil, principalele linii sunt de culoare albastru deschis și verde.

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare gri argintiu, lucios, solid, punct de topire 1538 grade Celsius (1811 K), punct de fierbere 2861 grade Celsius (3134 K), densitate 7,860 g/cm³ (lichid 6,98 g/cm³), energia de fuziune 13,81 kJ/mol, energia de vaporizare 340 kJ/mol, capacitatea termică molară 25,10 kJ/mol, volum molar 7,093 x 10 E-6 m³/kmol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 11,8 micrometri / (mK), viteza sunetului 5120 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 1455 C (1728 K), 10 Pa la 1617 C (1890 K), 100 Pa la 1818 C (2091 K), 1000 Pa la 2073 C (2346 K), 10 000 Pa la 2046 C (2679 K), 100 000 Pa la 2859 C (3132 K).

STRUCTURĂ: Are trei forme alotopice stabile. La temperatura ambiantă este cubică cu volum centrat a=286,65 pm (fierul alfa). La temperaturi între 912 Celsius (1185 K) și 1394 Celsius (1667 K), este cubică cu fețe centrate, cu a=364,690 pm (fierul gamma). Peste 1394 grade Celsius revine la structura cubică cu volum centrat (fierul teta). La presiuni de peste 10 GPa și temperaturi înalte, fierul poate forma și structuri hexagonale compacte (fier epsilon).

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 96,1 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de 9,6 10E+6 S/m, ferromagnetic, electronegativitate 1,83 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de 529 x 10E-6 cm³/mol, conductivitatea termică este de 80,4 W(m-K), căldura specifică este de 25,10 J/(kg-K), expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 21,7 micrometri/(mK).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 170 GPa, rezistență la torsiune 82 MPa, duritate Moh 4 (oțen, fluorit), duritate Brinell 200-1180 MPa, modul de elasticitate Young 211 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: Se oxidează ușor iar oxizii se exfoliază astfel că oxidarea se perpetuează. Fierul metalic pur este mai moale decât aluminiul, dar se întărește prin impurități (carbon, siliciu). Oxidul de fier amestecat cu aluminiu poate fi aprins (termit) și arde la temperaturi foarte înalte (topește metalele). Legat de proteine (hemoglobină, mioglobină, metaloenzime) este esențial pentru respirația celulară și tisulară. Suprafețele bine lustruite reflectă lumina ca o oglindă. Oxidul feric feros (Fe₃O₄) are bune proprietăți

magnetice (magnetit). Fierul metalic nu este magnetizat, dar sub acțiunea unui câmp magnetic electronii se rearanjează și augmentează puterea câmpului (transformatoare, electromagneți) iar magnetizarea este remanentă.

IZOTOPI: Sunt descriși 28 de izotopi, dintre care 4 sunt stabili: Fe54 (5,85 %), Fe56 (91,8 %), Fe57 (2,12 %), Fe58 (0,28 %). Dintre radioizotopi, Fe60 are un timp de înjumătățire de 2,6 milioane de ani, Fe55 de 2,73 ani, Fe59 de 44,6 zile, Fe52 de 8,2 ore. Restul se dezintegrează rapid. Toți izotopii au 26 de protoni și 19-46 de neutroni, după cum urmează: Fe45 (19, 1,89 ms), Fe46 (20, 9 ms), Fe47 (21, 21,8 ms), Fe48 (22, 44 ms), Fe49 (23, 70 ms), Fe50 (24, 155 ms), Fe51 (25, 305 ms), Fe52 (26, 8,27 ore), Fe53 (27, 8,51 min), Fe54 (28, stabil), Fe55 (29, 2,7 ani), Fe56 (30, stabil), Fe57 (31, stabil), Fe58 (32, stabil), Fe59 (33, 44,5 zile), Fe60 (34, 2,6 milioane ani), Fe61 (35, 5,98 min), Fe62 (36, 68 s), Fe63 (37, 6,1 s), Fe64 (38, 2 s), Fe65 (39, 1,3 s), Fe66 (40, 440 ms), Fe67 (41, 394 ms), Fe68 (42, 187 ms), Fe69 (43, 109 ms), Fe70 (44, 94 ms), Fe71 (45, 30 ms), Fe72 (46, 10 ms). Toate dezintegrările sunt de tip beta. Izotopi înrudiți sunt cei ai: manganului (Mn45-Mn55), cromului (Cr43-Cr49), cobaltului (Co59-Co68). Izotopul F60 a fost identificat în natură doar în fierul meteoritic.

ALIAJE: Cu alte metale formează: feromanagan, ferocrom, feronichel, feromolibden, ferotitan, ferowolfram, feroaluminu, feromagneziu, ferovanadiu, ferouraniu. Cu nemetale formează: ferocarbon, ferosiliciu, ferobor, ferofosfor, feroniobiu. Oțelurile sunt aliaje compuse din fier, carbon și diferite alte metale, în mii de combinații. Fiecare țară are standarde proprii pentru clasificarea oțelurilor, în funcție de compoziția chimică sau de proprietățile mecanice. În Europa se utilizează un cod format din o literă simbol ce desemnează aplicabilitatea și trei cifre prin care se exprimă rezistența mecanică în MPa. Codurile sunt: S (rezistență minimă), P (vase și linii de presiune), L (pentru țevi și tuburi), E (inginerie), B (armături metalice), R (material rulant), H (hiper-tare), D (tablă și platbandă), T (conserve), M (electric). De exemplu S355 înseamnă că rezistența la rupere este de minim 355 MPa. Coduri adiționale pot indica elemente din compoziție, forma de prezentare, proprietăți speciale. Standardizarea în funcție de compoziție se face prin coduri numerice compuse astfel: 1.0xxx (oțeluri nealiat), 1.1xxx (oțeluri speciale), 1.2xxx (oțeluri pentru scule), 1.3xxx (oțeluri cu proprietăți speciale), 1.4xxx (oțeluri rezistente la temperaturi înalte), 1.5xxx-1.8xxx (oțeluri rezistente la presiuni înalte), 1.9xxx (oțeluri speciale nealiat), 2.xxx (diverse aliaje). Prin cifrele xxx se indică proprietăți fizice și metalele din compoziție.

ABUNDENȚĂ: Fierul este al 6-lea element ca abundență în Univers (primul dintre metale) cu o concentrație medie de circa 1090 ppm (0,1 %). În scoarța terestră, fierul este al 4-lea element ca abundență, la o concentrație medie de 56 300 ppm (5,63 %). În solurile urbane concentrația medie este în jur de 22 300 ppm (2,23 %), jumătate cât aluminiul, dublu cât potasiul. În corpul omenesc fierul legat organic reprezintă 60×10^{-6} din masă, adică în jur de 4,2 grame, în majoritate în sânge, ficat și mușchi. În apa mărilor și oceanelor fierul este la o concentrație de 2×10^{-9} Kg/litru, comparabil cu aluminiu, titan sau vanadiu.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Cea de a treia energie de ionizare este mai mică decât a metalelor comune, comparabilă cu a aluminiului, staniului și fosforului. Cea de a opta energie de ionizare este mai mică decât a altor metale, comparabilă cu potasiul și calciul. În compuși prezintă numeroase stări de oxidare, mai frecvent însă +2 și +3. Reacționează cu apa și cu aerul formând oxizi. În combinație cu carbonul poate forma soluții solide, utilizate pentru producerea oțelurilor: carbură de fier (cementită), ferită, austenită. Prin reacție cu monoxidul de carbon se formează pentacarbonil de fier (Fe(CO)₅, cu aplicații în sinteze organice. Prin reacție cu cianuri se formează tiocianați (Fe(SCN)₃).

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄), halogenuri (FeCl₂, FeCl₃, FeCl₆), carbonați (Fe₂(CO)₈, Fe(CO)₅), nitriți (F₂N, Fe₃N₄, Fe₄N, Fe₇N, Fe₁₆N₂), fosfide (FeP), sulfuri (FeS, Fe₃S₄, FeS₂, Fe₂S₃), sulfați (FeSO₄), hidruri (FeH), carburi (Fe₃C).

COMPUȘI ORGANICI: hemoglobine, citocromi, transferine, lactoferine, feritine

RESURSE MINERALE: În minerale fierul oxidat (Fe_2O_3 , FeO) reprezintă: hematit (98-99 %), magnetit (93-99 %), limonit (86-89 %), franklinit (63-71 %), goethite (63 %), siderit (61-62 %), jakobsit (60-80 %), pirotină (60-62 %), marcasit (46-47 %), pirit (46 %), ilmenit (43-51 %), vivianit (43-45 %), pseudobrookit (42-66 %), knebelit (42-44 %), cubanit (41 %), ludwingit (39-43 %), hisingerit (38-54 %), diadochit (38-40 %), farmacosiderit (36-38 %), frieseite (35 %), riebeckit (35 %), skorodit (35 %), sternbergit (35 %), calcopirit (33 %), arsenopirit (32 %), egirin (32 %), nontronit (29-36 %), pitticit (28-44 %), lollingit (27-28 %), cloritoid (27 %), pentrlandit (25-43 %), cromit (25 %), glauconit (24-30 %), hedenbergit (23-26 %), melanterit (22-26 %), valeriit (20-27 %), orthit (20-22 %), glaucodot (20-23 %), ankerit (18 %), hornblendă (16-33 %), cummingtonit (15-30 %), columbit (13-22 %), epidot (12-18 %), antofilit (10-29 %), biotit (10-27 %), neotocit (10-25 %), boehmit (1-23 %), olivine (0-70 %), formațiuni de fier în bandă (15 %) și în alte sute de minerale în concentrație sub 20 %.

EXTRACȚIE: Din minereuri (hematit, magnetit) se extrage în furnale, prin reducere cu cocs, la temperaturi de peste 1500 grade Celsius. În condiții de laborator se poate reduce din oxizi sau cloruri cu hidrogen. Fierul astfel obținut se numește fontă și conține 4-5 % carbon. Reducând în continuare conținutul în carbon până la mai puțin de 2 % se obține oțel de calitate diferite. Fierul se poate extrage din minereuri și prin ardere cu termit (pudră de aluminiu). Cantități reduse de fier se pot extrage din oxizii topiți prin electroliză.

PRODUCȚIE ANUALĂ: În anul 2019 producția mondială de minereuri de fier a fost de peste 2 500 milioane de tone, principalii producători fiind (în milioane de tone): Australia (930), Brazilia (480), China (350), India (210), Rusia (100), Africa de Sud (77), Ucraina (62), Canada (54), SUA (48), Kazakhstan (43), Iran (38), Suedia (37), Mexic (23). Producția mondială de fier forjabil a fost de peste 1100 milioane de tone, principalii producători fiind (în milioane de tone): China (710), Japonia (84), India (54), Rusia (51), Coreea de Sud (47), Brazilia (30), Germania (28), SUA (26), Ucraina (25) Anglia (9). Producția mondială de oțel a fost de peste 1800 milioane de tone, principalii producători fiind: China (1018), India (154), Uniunea Europeană (136), Japonia (90), SUA (80), Rusia (72), Coreea de Sud (66), Turcia (35), Germania (36), Brazilia (34).

VALOARE ECONOMICĂ: Minereul de fier se comercializează la prețuri între 80-140 dolari/tonă, iar oțelul la prețuri între 3500-4400 dolari/tonă. Profilul de oțel laminat (100 mm) se vinde la prețuri între 10-15 dolari/metru liniar. Barele din oțel rotund (22 mm) se vând la prețuri de 4-6 dolari/metru liniar. Tabla din oțel (12 mm grosime) se vinde la prețuri între 120-150 dolari/m².

UTILIZĂRI: Circa 90 % din obiectele metalice (vapoare, trenuri, automobile, utilaje industriale, fier-beton, unlete) sunt produse din oțel. Compuși ai fierului se utilizează pentru a cataliza diverse procese de sinteză (amoniac, hidrocarburi, anilină). Oxizii de fier se utilizează ca pigmenți minerali. Clorura de fier se utilizează în tratamentul apelor uzate.

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Fierul este un microelement esențial în organismul viețuitoarelor cu sânge cald, ca element de transport și utilizare a oxigenului, în cadrul unor complexe organice cu substanțe proteice (hemoglobine, citocromi, catalaze). Organismul uman conține circa 4 grame de fier, dintre care 3/4 sunt legate în centrul activ al hemoglobinelor sanguine. Deficitul de fier se asociază cu anemii grave (feriprive) astfel că valoarea hemoglobinei este un indicator bun pentru capitalul de fier din organism. Excesul de fier (hipersideremie) este rar, în boli de sânge sau maligne. Pierderile de fier din organism sunt proporționale cu pierdrile sanguine, în medie fiind în jur de 1 mg/zi la bărbați și 1,5-2 mg/zi la femei. Aportul zilnic de fier este recomandabil să fie între 10-20 mg/zi (25-30 mg/zi în timpul sarcinii), excesul fiind eliminat prin scaun și urină (nu există intoxicații cu fier din alimente). Principalele surse de fier sunt (în mg/100g): ficat (11), gălbenuș ou (7 mg/buc), ciocolată (6 mg/35 grame), carne (3,5), tofu (3), nuci (3 mg), migdale (3), pește (1,25), fasole boabe (2,5), spanac (1 mg). Fierul hemic (de origine animală) este mai ușor de digerat și

asimilat decât fierul de origine vegetală. Anemii feriprive severe se instalează atât prin lipsa de aport cât și prin eliminări crescute: dializă, tratament cu diuretice, diabet, neoplazii, sindroame hemoragipare. Dintre plante, soia, fasolea și sorgul sunt puternic sensibile la absența fierului în sol, iar porumbul, lucerna, bumbacul, orezul și legumele sunt moderat sensibile.

TOXICITATE: Pulberea fină de fier este inflamabilă și se aprinde spontan în contact cu aerul, riscul de incendiu fiind de gradul 2. Reacția este violentă prin contact cu substanțe oxidante: aldehide, clor, fluor, perclorați, peroxizi, acizi tari. Obiectele masive din fier prezintă riscul unor accidente traumatice sau termice (arsuri, degerături). Dacă este ingerat, pulberea de fier produce iritații și ulcerații ale mucoaselor digestive, cu dureri abdominale, vărsături, hemoragii și sindrom hipovolemic. Intoxicația cu fier se poate produce și prin supradozarea preparatelor cu fier din tratamentul diferitelor forme de anemie. Simptomatologia este manifestă începând de la doze de 20-60 mg/kg corp. La doze de peste 120 mg/kg corp evoluția poate fi fatală. Tratamentul intoxicației voluntare se face prin spălături gastrice și intestinale, asociat cu tratament chelator (Desferal). Fumul conținând vapori de fier este extrem de toxic, iritativ, caustic.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: În mediul industrial se utilizează mijloace standard de protecție: salopetă, cască, ochelari, mănuși. Incendiile nu se sting cu apă ci cu pudră specifică, nisip sau cenușă, se utilizează mască respiratorie. Suprafețele contaminate cu pudră de fier se spală cu multă apă. În cazul expunerii profesionale, pulberile de fier din atmosferă nu trebuie să depășească 10 mg/m³, dacă muncitorii se protejează prin mască respiratorie (filtru EN 143). Pudra de fier se păstrează la loc uscat, la distanță de surse de căldură sau flacără deschisă. În caz de transport se aplică măsurile pentru produse inflamabile.

PROTECȚIA MEDIULUI: Industria metalurgică este principala activitate industrială cu impact negativ asupra mediului prin: gaze toxice (CO₂, CO, N₂, H₂S), reziduri solide (steril, crom hexavalent), ape uzate (1 m³/tonă). Industria oțelului contribuie cu 73 % la efectul de seră (încălzirea globală) și 54 % la potențialul de eutrofizare a mediului.

ISTORIC: Fierul metalic a fost descoperit accidental încă din epoca neolitică, în cuptoarele pentru ars ceramica de calitate. Furnalul a fost inventat în China, în jurul anului 550 îen, primele obiecte obținute fiind din fontă (greutăți, statuete, amulete). În România, primele obiecte din fier au apărut spre sfârșitul Epocii Bronzului, în jurul secolului X îen (vârfuri de săgeată, cuie, unelte mici). Obiecte ca atare nu au supraviețuit timpurilor, dar au fost identificate urme de oxizi de fier în tezaurele de aur din Epoca La Tene. Localități tip din Epoca Fierului sunt cele de la București, Pantelimon, Tei, Căscioarele, Sultana, Moldova Nouă, Gărvan, Sabangia. În Transilvania, Epoca Fierului a început în jurul secolului V îen și a atins maximum de dezvoltare în Epoca Dacică, prin marile cetăți de la Sarmizegetusa, Porolisum, Râșnov, Gilău, Piatra Craivii. În epoca medievală furnalele metalurgice erau de situate în vecinătatea cuptoarelor pentru pâine sau ceramică, un exemplu caracteristic fiind așezarea de la Hansca (Lăpușna), cu 15 furnale metalurgice datând din secolele X-XIII. Pe fondul unui fost atelier de fierărie, cu forjă, în anul 1806 a fost inaugurat la Govăjdia (Hunedoara) primul furnal cu flux continuu din Europa, unde s-a turnat apoi fonta pentru oțelul din care s-a ridicat celebrul turn Eiffel (Paris). În anul 1857 germanul Carl Wilhelm Siemens a patentat un model de cuptor cu vară deschisă, iar în anul 1865 francezul Pierre-Emile Martin a dezvoltat un procedeu regenerativ de recirculare a gazelor fierbinți, ambele inovații fiind aplicate apoi și pentru cuptoarele cu arc electric. În România, cea mai mare oțelărie a fost cea de la Huneodara, cu o capacitate de producție în anul 1954 de 30 tone/oră (peste 370 000 tone/an), urmată apoi în deceniul următor de Oțelăria Siemens-Martin 2, cu o capacitate de peste 1000 tone/oră. În anul 2008 producția de oțel în România a fost de 5 milioane tone, cu o industrie formată din 32 500 angajați.

DIVERSE: Multe organisme acumulează și depozitează fierul sub forma de biominerale, cele mai importante categorii fiind: carbonați, hidroxizi, oxalați, oxizi, fosfați, sulfați, sulfuri, silicați. Sunt descrise peste 60 de astfel de biominerale cu fier, cele mai importante fiind: hidroxizi ferici, oxi-hidroxizi, precipitate coloidale,

ferrihidrit, lepidocrocit, goethit, magnetit, pirit. Principalele specii producătoare de biominerale sunt: bacterii (*Leptothrix*, *Gallionella*), sau nevertebrate marine (moluște, melci). Biomineralele feroase pot fi utile în cadrul organitelor celulare senzoriale pentru a detecta câmpul gravitațional sau magnetic și radiația luminoasă. Feritina este singura proteină asociată cu astfel de biominerale, rolul lor biologic fiind mai degrabă pasiv. Procesul de biomineralizare a faunei marine a jucat un rol important în formarea unora dintre depozitele masive de fier, cum sunt de exemplu formațiunile de fier în bandă din Australia de Vest.

BIBLIOGRAFIE:

James Swank	History of the Manufacture of Iron in All Ages
Harold Cobb	The History of Stainless Steel
V. Shatokha	Iron Ores and Iron Oxide Materials
J. Silver	Chemistry of Iron
H. Berns, W. Theisen	Ferrous Materials - Steel and cast Iron
A. Ghosh et al	Ironmaking and Steelmaking - Theory and Practice
A. Sarangi et al	Alternative Routes to Iron Making
K. Bugayev et al	Iron and Steel Production
M. Durand-Charre	Microstructure of Steels and Cast Irons
K. Thelning	Steel and its heat treatment
Rafael Mesquita	Tool Steels - Properties and Performance
William Roberts	Cold Rolling of Steel
John Bringas et al	Handbook of Comparative World Steel Standards
William Segui	Steel Design
S. Chandrasekaran	Advanced Steel Design of Structures
Yuqing Weng	Advanced Steels - The Recent Scenario in Steel Science and Technology
Erich Folkhard	Welding Metallurgy of Stainless Steel
M. Bauccio	ASM metals reference book
Larry Barton et al	Iron Nutrition in Plants and Rhizospheric Microorganisms
R. Frankel, R. Blakemore	Iron Biominerals
D. Fortin, S. Langley	Formation and occurrence of biogenic iron-rich minerals
Randall Lauffer	Iron and Human Disease
F. Clydesdale et al	Iron Fortification of Foods
Ioan Carcea et al	Ingineria proceselor metalurgice
G. Olmez et al	The environmental impacts of iron and steel industry
W. Sun et al	Environmental impact assesment of wastewater from iron and steel industry
T. Liang et al	Environmantal impact evaluation of iron and steel plant in China
carlroth.com	Safety Data Sheet - Iron

27. Cobalt

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 27, simbol chimic Co, grupa 9 (VIII B), perioada 4, bloc (orbital) d, număr CAS 7440-48-4, număr CE 231-158-0, configurație electronică $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^7, 4s^2$, are 2, 8, 15, 2 electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 58,933 u, rază atomică 125 picometri, rază de covalență 126 (150 +/- 7) pm, rază Van der Waals 240 pm, număr de oxidare (-3, -1, 0, +1), +2, +3, (+4, +5), amfoteric, prima energie de ionizare 760,4 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1648 kJ/mol, a treia energie de ionizare 3232 kJ/mol, a patra energie de ionizare 4950 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 7670 kJ/mol, a șasea energie de ionizare

9840 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 12440 kJ/mol, a opta energie de ionizare 15230 kJ/mol, a noua energie de ionizare 17959 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 26570 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: Linii spectrale de intensitate mare specifice atomului de cobalt sunt la: 241,62 nm, 345,37 nm și 351 nm. Spectru complet se întinde de la 200,23 nm la 799,78 nm, cu linii semnificative la: 514,56 nm, 516,45 nm, 525,26 nm, 543, 77 nm, 653,87 nm, 665,81 nm (NIST), respectiv de la 175 nm la 999,99 nm, cu linii semnificative la 331,20 nm și 348,54 nm (Kurucz). În spectrul vizibil nu sunt linii observabile cu ochiul liber.

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare gri argintiu, lucios, solid, punct de topire 1495 grade Celsius (1768 K), punct de fierbere 2927 grade Celsius (3200 K), densitate 8,90 g/cm³ (lichid 7,75 g/cm³), energia de fuziune 16,06 kJ/mol, energia de vaporizare 370 kJ/mol, capacitatea termică molară 24,81 kJ/mol, volum molar 6,622 x 10⁻⁶ m³/kmol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 13 micrometri / (mK), viteza sunetului 4720 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 1517 C (1790 K), 10 Pa la 1687 C (1960 K), 100 Pa la 1892 C (2165 K), 1000 Pa la 2150 C (2423 K), 10 000 Pa la 2482 C (2755 K), 100 000 Pa la 2925 C (3198 K).

STRUCTURĂ: Cristale sferice strâns împachetate (hpc) la temperaturi mai mici de 450 grade Celsius și cristale cubice cu fețe centrate (fcc) la temperaturi superioare. În forma sa minerală, cobaltitul (LaCoO₃) este format din cristale romboherdale distorsionate, CoO₆ este octahedral sau cubo-octohedral.

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 62,4 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de 0,172 x 10E+6 S/m, ferromagnetic, electronegativitate 1,83 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de 529 x 10E-6 cm³/mol, conductivitatea termică este de 100 W(m-K), căldura specifică este de 420 J/(kg-K), expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 21,7 micrometri/(mK).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 180 GPa, rezistență la torsiune 75 MPa, duritate Moh 5 (sticlă, apatit), duritate Brinell 470-3000 MPa, modul de elasticitate Young 209 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: Oxizii de cobalt de culoarea albastră (albastru cobalt) au fost utilizați ca pigment mineral încă din Antichitate. Proprietățile ferromagnetice sunt aproximativ 2/3 din cele ale fierului (permeabilitatea magnetică).

IZOTOPI: Sunt descriși 28 de izotopi, dintre care doar Co59 este stabil, Co60 are un timp de înjumătățire de 5,2714 ani, Co57 de 272 zile, Co56 de 77,2 zile și Co58 de 70,8 zile. Restul radioizotopilor se dezintegrează rapid. Toți izotopii au 27 de protoni și 22-48 de neutroni, după cum urmează: Co49 (22, 35 ns), Co50 (23, 44 ms), Co51 (24, 60 ms), Co52 (25, 115 ms), Co53 (26, 242 ms), Co54 (27, 193 ms), Co55 (28, 17,5 ore), Co56 (29, 77,233 zile), Co57 (30, 271,74 zile), Co58 (31, 70,86 zile), Co59 (32, stabil), Co60 (33, 5,2714 ani), Co61 (34, 1,650 ore), Co62 (35, 110 s), Co63 (36, 26,9 s), Co64 (37, 300 ms), Co65 (38, 1,2 s), Co66

(39, 180 ms), Co67 (40, 425 ms), Co68 (41, 199 ms), Co69 (42, 227 ms), Co70 (43, 119 ms), Co71 (44, 97 ms), Co72 (45, 62 ms), Co73 (46, 41 ms), Co74 (47, 50 ms), Co75 (48, 40 ms). Toate dezintegrările sunt de tip beta. Izotopi înrudiți sunt cei ai fierului (Fe49-Fe58) și nichelului (Ni60-Ni72). Izotopul Co60 se utilizează pentru radioterapie, sterilizare și pasteurizare sau măsurători densimetrice (cu raze gamma de 1,17 MeV și 1,33 MeV).

ALIAJE: 1. alacrite (Cr 20 %, W 15 %, Ni 10 %, Co 55 %) rezistă la oxidare până la temperaturi de 1100 Celsius 2. cobalt-crom, megallium, vitallium (Cr 30 %, Mo 5 %, Co 65 %) inoxidabil, utilizat pentru proteze dentare 3. havar (Cr 20 %, Fe 19 %, Ni 12 %, W 2,4 %, Mo 2 %, Mn 1,4 %, C 0,2 %, Co 43 %) cu rezistență mecanică foarte mare, pentru valve și supape 4. nivaflex (Ni 21 %, Cr 18 %, Fe 5 %, W 4 %, Mo 4 %, Ti 1 %, Co 47 %), nonmagnetic pentru ceasuri mecanice 5. permendur (Fe 49 %, V 2 %, Co 49 %) ferromagnetic (2,4 tesla) pentru transformatoare și generatoare electrice 6. stellite (Cr 33 %, W 18 %, Ni 10 %, Co 49 %) foarte rezistent la uzură, pentru scule tăietoare 7. vicalloy (Fe 37 %, V 10 %, Co 53 %) ferromagnetic, pentru motoare electrice.

ABUNDENȚĂ: Este al 31-lea element ca abundență în scoarța terestră, la o concentrație medie de 25 ppm (0,0025 %), comparabil cu litium și plumb. În solurile urbane concentrația medie este în jur de 14,1 ppm (0,0014 %), jumătate cât cupru, comparabil cu arsen sau niobiu. În apa mărilor și oceanelor concentrația medie este de 2×10^{-11} Kg/litru, comparabil cu argint, mercur sau zircon. În corpul omenesc este prezent în cantități infime (21×10^{-9} %), în jur de 3 miligrame, legat de vitamina B12.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Prima energie de ionizare este egală cu a fierului, a patra și a noua energie de ionizare sunt mai mici decât a fierului (comparabil cu manganul). Raza atomică este practic egală cu a fierului, motiv pentru care este înalt miscibil în aliaje. În scoarța terestră se găsește numai sub formă de compuși. Cobaltul metalic este slab reducător, se acoperă în contact cu aerul atmosferic cu o suprafață protectoare de oxid. Se dizolvă în halogeni și acid sulfuric. Se oxidează la temperaturi înalte producând Co₃O₄. Este inert față de hidrogen și azot, chiar și la temperaturi înalte. Reacționează spontan cu bor, carbon, fosfor sau arsen. Reacționează lent cu acizii slabi și foarte lent cu apa.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (CoO, Co₂O₃, Co₃O₄), sulfuri (CoS₂, Co₂S₃), halogenuri (CoF₂, CoCl₂, CoBr₂, CoCl₄), sulfati (CoSO₄), carbonați (Co(CO₃)₃), nitriți (Co(NO₂)₄(NH₃)₂), oxalați (Co(C₂O₄)₃), selenuri (CoSe, CoSe₂, Co₃Se₄), hidroxizi (Co(OH)₂, CoOOH)

COMPUȘI ORGANICI: cobalamine, vitamina B12, cobalt ciclooctadiene, metionin aminopeptidaza, glucozo izomeraza, carboxitransferaza, adenilat decarbonilaza, bromoperoxidaza.

RESURSE MINERALE: sub formă de oxizi (CoO) în 127 de minerale, printre care: eritrit (38 %), cobaltină (38-35 %), skutterudit, smaltit (19-28 %), saflorit (12-28 %), glaucodot (12-17 %), annabergit (3-4 %), pentlandit (1-11 %), arsenopirit (1 %), rammelsbergit (0-2 %), psilomelan (0-1 %). Combinat cu: hidrogen în 116 minerale, arsen în 93 de minerale, sulf în 72 minerale (linnaeit 47 %), nichel în 56 minerale, fier în 45 de minerale, cupru în 25 minerale, seleniu în 19 minerale.

EXTRACȚIE: După calcinare minereul polimetalic este digerat cu acid sulfuric și apoi cuprul este separat electrolitic iar fierul și aluminiul se precipită prin adaos de calcar. Extracția continuă apoi cu hidrosulfură de sodiu (NaHS) pentru a precipita nichelul, hidrogen sulfurat și carbonat de sodiu pentru a separa zincul. Infiltratul final se purifică prin electroliză. Din concentrat mineral metalul se poate extrage și prin topire în atmosferă reducătoare.

PRODUCȚIE ANUALĂ: Producția mondială a anului 2022 a fost de 190 000 tone, față de rezervele exploatabile estimate la 8,3 milioane de tone. Principalii producători au fost (în tone de minereu): RD Congo

(130 000), Indonezia (10 000), Rusia (9 000), Australia (5 900), Canada (3 900), Cuba (3 800), Insulele Filipine (3 800), Madagascar (3 000), Noua Guinee (3 000), Turcia (2 700), Maroc (2 300), China (2 200), SUA (800).

VALOARE ECONOMICĂ: În ultimul deceniu prețul cobaltului a oscilat între 25-75 dolari/kg. În anul 2023 prețul a crescut la 33 420 dolari/tonă cu valori record de 54 880 dolari/tonă. Pentru minereul concentrat (30 % puritate) prețul oscilează între 5 000-7 000 dolari/tonă.

UTILIZĂRI: aliaje superperformante pentru turbine, motoare cu reacție sau proteze dentare, magneți permanenți, baterii (litiu-cobalt), catalizatori pentru sinteze chimice (carboxilați de cobalt), lacuri și vopsele, pigment pentru sticlă și cristal (smalt, cobalt blue, cobalt green, cobalt violet), smalt pentru porțelanuri, cobaltoterapie (Co60), scintigrafie (Schilling test), spectroscopie Mossbauer, galvanizare

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Vitamina B12, cu rol în maturarea celulelor pluripotente din măduva osoasă a animalelor cu sânge cald, are în centrul activ un atom de cobalt, asemănător cu cel de fier în molecula de hemoglobină. Necesarul de vitamina B12 este între 2,5 -5 micrograme/zi și este asigurat în mod normal prin alimente (carne, ficat, pește, ou, lapte). Când concentrația plasmatică de vitamina B12 scade sub 150-180 picomoli/litru (200-250 pg/ml) se instalează anemia megaloblastică cu efecte devastatoare asupra organelor bogat vascularizate (creier, ficat, rinichi, mușchi). Surse vegetale de cobalt sunt nucile, spanacul, brocoli sau ovăzul. Pentru ierbivore principala sursă de vitamina B12 o reprezintă însă bacteriile ce contaminatează cerealele și plantele verzi. Există specii de plante care asimiliează și concentrează cobaltul, în locul fierului, având ca urmări deficitul de fier, urmat de tulburări în dezvoltare, ofilire și necroza frunzelor. Ciupercile și unele dintre insecte concentrează cobaltul reprezentând o importantă sursă de contaminare pentru fauna sălbatică.

TOXICITATE: Sărurile de cobalt sunt moderat toxice, doza minimă letală fiind situată între 150 - 500 mg/kg corp (15-50 g/doză). Toxicitatea crește însă în cazul unui deficit de fier, ca urmare a unor mecanisme competitive. Praful și pudra de cobalt sunt iritante pentru piele și căile respiratorii, fibrozante pentru parenchimul pulmonar. În mediu profesional, pentru lucrătorii protejați prin mască, limita admisibilă pentru pulberile din aerul inspirat este de 0,05-0, 1 mg/m³. La concentrații de peste 20 mg/m³ viața și sănătatea lucrătorilor este în pericol imediat. Cobaltul metalic este printre substanțele cu potențial carcinogen, iar cobaltul radioactiv (din deșeurile radioactive) distruge țesutul endocrin și hematofactor. Pudra fină de cobalt este inflamabilă și se poate autoaprinde spontan.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Mijloace standardizate de protecție: salopetă, cască, mănuși, ochelari, mască respiratorie. Suprafețele contaminate se spală cu multă apă. Cobaltul se păstrează în ambalaje special destinate. Se evită contactul cu nitratul de amoniu, acizii tari, perclorați, peroxizi, permanganați și alte substanțe puternic oxidante (pericol de incendiu). Incendiile cu pudră de cobalt nu se sting cu apă, se sting cu nisip, dolomită, cenușă sau grafit. Zonele contaminate cu cobalt radioactiv trebuie evacuate și decontaminate de către personal specializat.

PROTECȚIA MEDIULUI: Extracția și prelucrarea minereurilor de cobalt prezintă aceleași tipuri de risc asupra ecosistemului ca fierul, manganul, aluminiul sau nichelul, principalele forme de contaminare fiind prin aerul atmosferic sau apele freatice. Principalele noxe din procesul de exploatare sunt: monoxidul de carbon (0,3 kg/kg de cobalt produs), apele uzate (0,22 m³/kg de cobalt produs) și consumul de combustibili pentru transport. În cazul unor explozii nucleare necontrolate Co60 este unul dintre principalii izotopi contaminanți (alături de iod și stronțiu). Prezența cobaltului în sol este un puternic inhibitor al activității biologice globale și scade rezistența plantelor de cultură în fața dăunătorilor.

ISTORIC: Sărurile de cobalt s-au utilizat ca pigmenți minerali încă din antichitate, un exemplu tipic fiind

porțelanurile din China din timpul dinastiilor Tang și Ming. Fenicienii și anatolienii au utilizat cobalt pentru a produce sticlă colorată, iar egiptenii au utilizat un amestec de oxizi de fier, cupru și cobalt. Denumirea este la origine germană, de la kobold, cu semnificația de spiriduș (goblin), deoarece prin aderea minereului se elimina un fum extrem de toxic, bogat în arsen. Paracelsius și Georgius Agricola au fost printre primii mineralogi care au descris substanțe denumite cobalt. Elementul chimic cobalt a fost descris pentru prima oară în anul 1735, prin chimistul Georg Brand. Timp de încă două secole a fost utilizat aproape exclusiv ca pigment, în producția de sticlă și porțelanuri. Primele aliaje au fost dezvoltate în jurul anului 1900, inițial pentru seturi de tacâmuri de lux, inoxidabile. De exemplu, stellite-ul (Co, Cr, Mo, Fe) a fost inventat de metalurgistul Elwood Haynes, fondatorul Companiei Haynes Stellite, în anul 1912. Radioizotopul Co60 a fost identificat în anul 1938 prin savanții John Livingood și Glenn Seaborg, iar începând cu anul 1950 a fost utilizat extensiv pentru experimente de fizică nucleară.

DIVERSE: Cobaltoterapia este unul dintre subiectele delicate ale medicinei moderne, prin comparație cu radioterapia în general. Mediatizată entuziast în anii 1950-60, pentru tratamente oncologice (prin necroza țesuturilor maligne), cobaltoterapia a fost progresiv înlocuită prin terapia cu particule generate de un accelerator liniar de particule, nu atât pentru creșterea eficienței ci datorită faptului că nu generează deșeuri radioactive. Cantitativ însă, cobaltul Co60 utilizat pentru cobaltoterapie este în cantități neglijabile, ce pot fi utilizate și stabilizate în aliaje cu fier, pentru a produce obiecte ce sunt oricum expuse la un nivel ridicat de radiații (turbine, motoare cu reacție). Spre deosebire de radioterapie și chimioterapie, cobaltoterapia acționează local, extrem de țintit, eliminând riscul imunodeficienței prin efectul genotoxic asupra limfocitelor sanguine.

BIBLIOGRAFIE:

- | | |
|----------------------|---|
| Khan Maaz et all | Cobalt |
| Roger Rumbu | Extractive Metallurgy of Cobalt |
| Y. Yildiz et all | Cobalt Compounds and Applications |
| R.S. Young | Cobalt in biology and biochemistry |
| S. Okamoto et all | The biological occurrence and trafficking of cobalt |
| J. Kim, H. Gibb | Cobalt and Inorganic Cobalt Compounds |
| K.G. Fisher | Cobalt Processing Developments |
| Paul Crook | Cobalt and Cobalt Alloys |
| T. Takami | Functional Cobalt Oxides - Fundamentals, Properties, Applications |
| B. Raveau et all | Cobalt Oxides - From Crystal Chemistry to Physics |
| S. Farjana et all | Life cycle assessment of cobalt extraction process |
| R. Rastogi et all | Fixation of low and medium level radioactive waste in stable solid media |
| A. Bhaskarapillai | Imprinted Polymers for Radioactive Waste Reduction |
| A. Yazawa et all | Method of separating radioactive metals from iron alloy |
| Judit Gal et all | Cobalt and secondary poisoning in the terrestrial food chain |
| M. Zaborowska | Biological activity of soil contaminated with cobalt, tin, and molybdenum |
| J. Farfan et all | Environmental benefits of circular economy approach to use of cobalt |
| L.D. Redden et all | Aspects of producing high purity cobalt and nickel from superalloy scrap |
| F. Malaisse et all | Copper-Cobalt Flora of Upper Katanga and Copperbelt |
| Fleur Scheele et all | Cobalt blues |
| O. Rigaud et all | Genotoxic effects of radiotherapy and chemotherapy on the circulating lymphocytes |
| nj.gov/health | Cobalt Hazardous Substance Fact Sheet |

28. Nichel

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 28, simbol chimic Ni, grupa 10 (VIII B), perioada 4, bloc (orbital) d, număr CAS 7440-02-0, număr CE 231-111-4, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d⁸, 4s² (sau 3d⁹, 4s¹), are 2, 8, 16, 2 (sau 2, 8, 17, 1) electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 58,593 u, rază atomică 124 picometri, rază de covalență 126 (124 +/- 4) pm, rază Van der Waals 163 pm, număr de oxidare (-2, -1, 0, +1), +2, (+3, +4), amfoteric, prima energie de ionizare 737,1 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1753 kJ/mol, a treia energie de ionizare 3395 kJ/mol, a patra energie de ionizare 5300 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 7339 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 10400 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 12800 kJ/mol, a opta energie de ionizare 15600 kJ/mol, a noua energie de ionizare 18600 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 21670 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: Linia cea mai intensă este la 231,61 nm, cu alte linii caracteristice la: 301,20 nm, 341,48 nm, 349,50 nm, 352,44 nm și 361,94 nm. Spectru complet se întinde de la 216,56 nm la 791,74 nm, cu linii semnificative la 221,65 nm, 323,30 nm și 350,26 nm (NIST), respectiv de la 175,05 nm la 999,99 nm cu linii semnificative la 360,48 nm, 362,83 nm, 388,97 nm, 738,62 nm și 997,61 nm (Kurucz). În spectrul vizibil principalele linii sunt de culoare albastru deschis și verde.

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare alb argintiu, lucios, solid, punct de topire 1455 grade Celsius (1728 K), punct de fierbere 2730 grade Celsius (3003 K), densitate 8,908 g/cm³ (lichid 7,81 g/cm³), energia de fuziune 17,48 kJ/mol, energia de vaporizare 379 kJ/mol, capacitatea termică molară 26,07 kJ/mol, volum molar 6,588 x 10⁻⁶ m³/kmol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 13,4 micrometri / (mK), viteza sunetului 4900 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 1510 C (1783 K), 10 Pa la 1677 C (1950 K), 100 Pa la 1881 C (2154 K), 1000 Pa la 2137 C (2410 K), 10 000 Pa la 2468 C (2741 K), 100 000 Pa la 2911 C (3184 K).

STRUCTURĂ: Cristale cubice cu fețe centrate cu ochiul rețelei de 352 Å, stabile până la presiuni de 70 GPa. Structura cristalină a aliajului cu memorie elastică dintre nichel și titan (Ti₂Ni) este tot de tip cubic cu fețe centrate, unitatea fiind formată din 96 de atomi, cu dimensiunea a = 11 x 278 Å, repartizați astfel: 64 atomi de titan în poziții 4f și 16 c, respectiv 32 de atomi de nichel în poziții 32 c. Monosulfura de nickel (NiS) din milerit are o structură cristalină rombohedrală, formată din piramide tetragonale distorsionate cu unitatea a=9,6190 Å și c=3,1499 Å.

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 69,3 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de 14,3 x 10E+6 S/m, ferromagnetic, electronegativitate 1,91 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de 529 x 10E-6 cm³/mol, conductivitatea termică este de 90,9 W/(m-K), căldura specifică este de 444 J/(kg-K), expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 21,7 micrometri/(mK).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 180 GPa, rezistență la torsiune 76 MPa, duritate Moh 4 (fier, oțel, fluorit), duritate Brinell 667-1600 MPa, modul de elasticitate Young 200 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: raza atomică fiind practic egală cu a fierului este perfect miscibil în aliaje, proprietăți fizice foarte apropiate de cele ale cobaltului, mai moale și mai ductil. Este ferromagnetic la temperatura ambiantă (până la 355 Celsius), cu proprietăți magnetice intermediare între fier și supermagneți. Se pretează bine la electrogalvanizare. Este alergen, prezent în enzimele unor plante sau microbi fiind un catalizator pentru reacții de hidrogenare.

IZOTOPI: Sunt descriși 31 de izotopi ai nichelului, dintre care 5 sunt stabili: Ni58 (68,1 %), Ni60 (26,2 %), Ni61 (1,14 %), Ni62 (3,63 %) și Ni64 (0,96 %). Alți doi radioizotopi se dezintegrează foarte lent: Ni59 (76 000 ani) și Ni63 (100 ani) iar Ni56 se înjumătățește în 6 zile. Toți izotopii au 28 de protoni și 20-53 de neutroni, după cum urmează: Ni48 (20, 10 ms), Ni49 (21, 13 ms), Ni50 (22, 9 ms), Ni51 (23, 30 ms), Ni52 (24, 38 ms), Ni53 (25, 45 ms), Ni54 (26, 104 ms), Ni55 (27, 204 ms), Ni56 (28, 6 zile), Ni57 (29, 36 ore), Ni58 (30, stabil), Ni59 (31, 76555 ani), Ni60 (32, stabil), Ni61 (33, stabil), Ni62 (34, stabil), Ni63 (35, 100 ani), Ni64 (36, stabil), Ni65 (37, 2,5 ore), Ni66 (38, 55 ore), Ni67 (39, 21 s), Ni68 (40, 29 s), Ni69 (41,12 s), Ni70 (42, 6 s), Ni71 (43, 3 s), Ni72 (44, 1,6 s), Ni73 (45, 0,8 s), Ni74 (46, 0,68 s), Ni75 (47, 0,6 s), Ni76 (48, 470 ms), Ni77 (49, 300 ms), Ni78 (50, 120 ms), Ni79 (51, 43 ms), Ni80 (52, 24 ms). Toate dezintegrările sunt de tip beta. Izotopi înrudiți sunt cei ai: cobaltului (Co50-Co59), fierului (Fe51-Fe52) și cuprului (Cu63-Cu80). Prin dezintegrare Ni56 decade la Co56, apoi la Fe56.

ALIAJE: 1. cu Fe în Invar (Ni 36 %, Fe 64 %) sau alte aliaje cu Ni 72-83 % pentru proprietățile sale magnetice 2. cu Cu în Monel 400 (Ni 64 %, Cu 36 %) pentru rezistență înaltă la coroziune pentru temperaturi sub 200 Celsius 3. cu Mo în Alloy B2 (Ni 70 %, Mo 26 %, Fe 2 %, Co 1 %, Mn 1 %) pentru containere rezistente la acid clorhidric, fosforic sau sulfuric, pentru valve și supape în industria chimică 4. cu Cr în Alloy 600 (Ni 72 %, Cr 14 %, Co 8 %, Fe 6 %) pentru rezistența la coroziune în industria chimică și aeronautică cu Cr și Fe în Alloy 800 (Ni 32 %, Cr 21 %, Fe 45 %, Mn 1 %, Si 1 %) pentru tablă rezistentă la rupere și coroziune, țevi schimbătoare de căldură, calorifere 5. cu Ti în Nitinol (Ni 55 %, Ti 45 %) pentru materiale cu memorie (revin la forma inițială prin încălzire) și materiale cu proprietăți superelastice.

ABUNDENȚĂ: În scoarța terestră nichelul este al 23-lea element ca abundență, la o concentrație medie de 84 ppm (0,0084 %), adică de trei ori mai mult decât cobalt, comparabil cu zinc. În solurile urbane concentrația medie este în jur de 33 ppm, dublu cât cobalt, comparabilă cu cupru. În apa mărilor și oceanelor nichelul se găsește la o concentrație medie de $5,6 \times 10E-10$ (kg/litru) (0,5 nanograme/litru), comparabil cu mangan și crom. În corpul omenesc nichelul reprezintă a $140 \times 10E-9$ parte, adică în jur de 15 mg, comparabil cu mangan sau seleniu. În unele minerale atinge concentrații de 40-60 %, iar în materialul meteoritic poate atinge concentrații de peste 10 %.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Prima și a zecea energie de ionizare sunt semnificativ mai mici decât a fierului, comparabil cu titanul. Este reactiv chimic, dar mai lent decât cobaltul sau fierul, în contact cu aerul se acoperă cu un strat protector de oxid. Cu fierul formează spontan aliaje, prezente în roci ultramafice, în limonit și pentlandit sau în meteoriți. Se oxidează prin contact cu saliva, transpirația sau alte lichide ale corpului.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (NiO, Ni₂O₃), hidroxizi (Ni(OH)₂), halogenuri (NiF₂, NiCl₂, NiBr₂, NiI₂), sulfuri (NiS, NiS₂, Ni₃S₂, Ni₃S₄, Ni₉S₈), arsenuri (NiAs, NiAs₂, NiAs₃, NiAsS, NiAsSe), nitriți (Ni₃N, Ni(N₂)₄), fosfuri (Ni₂P), siliciuri (Ni₃Si, Ni₂Si, Ni₃Si, NiSi, NiSi₂), aluminu-nichel (NiAl), sulfați (NiSO₄), carbonați (Ni₄CO₃), nitrați (Ni(NO₃)₂), fosfați (Ni₃(PO₄)₂)

COMPUȘI ORGANICI: săruri ale acizilor organici, coenzime (cofactor F430, Ni-superoxid dismutaza), nichel tatracarbonil, alcoxi.

RESURSE MINERALE: millerit (64-65 %), nichelină (43-44 %), annabergit (37-39 %), gersdorfit (35 %), rammelsbergit (28 %), pentlandit (19-35 %), skutterudit (0-2 %), pyrrhotit (0-2 %). Este prezent în alte câteva zeci de minerale rare. Nichel exploatabil se găsește frecvent în combinație cu fier și sulf, în roci mafice și ultramafice, în noduli de mangan și fiermangan, sau în depozite de fier (limonit, laterit, pentlandit).

EXTRACȚIE: Se extrage din minerale prin metalurgie extractivă, după coacerea și concentrarea minereului prin extracție magnetică până la o puritate de peste 75 %. Cel mai frecvent sulfura de nichel se concentrează în bazine de flotație. Cuprul se îndepărtează din concentrat prin digestie cu hidrogen sulfurat, apoi nichelul se dizolvă în sulfat de amoniu și acid sulfuric (processul Sherritt-Gordon). Purități superioare se obțin apoi prin electroliză.

PRODUCȚIE ANUALĂ: Producția mondială a anului 2023 a fost de 3,3 milioane de tone, principalii producători fiind (în milioane de tone): Indonezia (1,6), Insulele Filipine (0,33), Rusia (0,22), Noua Caledonie (0,19), Australia (0,16), Canada (0,13), China (0,11). Rezervele globale exploatabile sunt estimate la circa 95 milioane de tone, repartizate astfel (în milioane de tone): Australia (21), Indonezia (21), Brazilia (16), Rusia (7,5), Insulele Filipine (4,8), China (2,8), total alte țări (20). Importante rezerve de nichel se găsesc însă pe fundul oceanelor.

VALOARE ECONOMICĂ: În ultimele decenii prețul minereului de nickel a oscilat între 11 - 53 dolari/kg cu o valoare maximă de 100 dolari/kg în anul 2022.

UTILIZĂRI: galvanizare, aliaje rezistente la coroziune, magneți permanenți, catalizator pentru sinteze chimice (nuclei aromatici pentru sinteze organice), baterii reîncărcabile (spumă de nichel), pigmenți minerali pentru sticlă și porțelan, corzi pentru gitară

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: În sânge concentrația normală este mai mică de 0,77 nanograme/ml și nu se cunoaște nici un rol fiziologic în organism. Este însă implicat în metabolismul unor plante, bacterii, insecte și ciuperci sub forma unui cofactor pentru enzime precum ureaza, hidrogenaza, dehidrogenaza, metan reductaza, superoxid dismutaza sau glicozilaza. Limita maximă admisibilă pentru nichelul ingerat prin alimentație este de 1 mg/zi, în condițiile în care dieta normală conține 70-100 micrograme/zi, dintre care mai puțin de 10 % se adsoarbe din intestin. Din hrana încălzită direct în conserve cu tablă nichelată se îngeră între 8-90 micrograme de nichel/porție.

TOXICITATE: În mediul natural nichelul nu depășește în mod normal concentrații de 100 mg/kg în sol și sedimente, 10 mg/kg în plante, 10 micrograme/litru în apa potabilă, 1 microgram/litru în apa oceanelor și 20 nanograme/m³ în aerul inspirat, astfel că intoxicațiile sunt practic excluse. Doza letală este de peste 9 mg/kg corp. Fumul de țigară, gazele de eșapament, apele industriale uzate, exploatările miniere, bijuteriile, protezele dentare, armele, monedele și instalațiile de hemodializă sunt sursele uzuale pentru intoxicația cu nichel. Intoxicația se produce de obicei prin acumulare și reprezintă un risc crescut pentru imunodepresie, infecții cronice și boli canceroase. Prin contact repetat cu piele poate produce dermatite de contact, lichen plan, eczeme sau eritem, motiv pentru care monedele cu nichel au fost în mare parte retrase. Alimente bogate în

nickel sunt: ciocolata, ceaiul, fructele de mare (creveți, crab, moluște, somon), soia, fasolea, mazărea, spanacul.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: În mediul industrial concentrația nichelului în aerul inspirat nu trebuie să depășească 1 mg/m³, în condiții excepționale și 0,015 mg/m³ în cazul expunerii de lungă durată. La concentrații de peste 10 mg/m³ există pericol imediat pentru viață și sănătate. Pentru fauna aquatică pericolul intoxicației începe de la concentrații de 7-8 micrograme/litru. Echipamentul de protecție pentru lucrători este cel standardizat: salopetă, cască, mănuși, ochelari sau mască de față. Suprafețele contaminate se spală cu multă apă. În caz de incendiu, fumul emanat este toxic iar praful este iritant. Nichelul este greu inflamabil dar incendiile nu se sting cu jet de apă ci cu spumă carbonică sau pudră.

PROTECȚIA MEDIULUI: Peste 80 % din nickel se prelucrează metalurgic: 58 % oțel inoxidabil, 14 % aliaje pe bază de nichel, 9 % oțel turnat, 9 % galvanizare, 5 % baterii. Noxele eliberate în mediu pentru extracție sunt în permanentă creștere, atât prin creșterea generală a volumelor de minereu prelucrat cât și prin scăderea procentului de nichel din zăcămintele exploatare. În ansamblu, produsele cu nichel contribuie pentru 55 % din potențialul global de modificări climatice (încălzirea globală) și pentru 60-70 % din necesarul de energie (147-485 MJ pentru fiecare kilogram de nichel produs).

ISTORIC: Pigmenții minerali erau cunoscuți încă din Antichitate. Denumirea a fost aleasă de germani, în Evul Mediu, atunci când nu au reușit să extragă cupru din nichelină, un mineral cu aspect foarte apropiat de cuprit. Frustrați, au denumit mineralul Kupfernichel (fără cupru). În anul 1751, Baronul Axel Cronsted a extras din nichelină un metal alb, pe care l-a denumit nickel. În secolul următor, nichelina s-a utilizat aproape exclusiv ca pigment mineral pentru sticlă și porțelanuri. Nichel metalic s-a obținut prin extracție metalurgică după anul 1848, când s-a descoperit în Norvegia un important zăcământ de pyrrhotit. Un important zăcământ s-a descoperit în anul 1865 în Noua Caledonie, apoi, începând cu anul 1889, nichelul a intrat în compoziția unor aliaje de oțel special. Importante depozite de nichel s-au descoperit apoi în Canada, începând cu anul 1883, Rusia (1920) și Africa de Sud (1924). În secolul XX, nichelul a fost o resursă esențială pentru producția de monede. În Canada, de exemplu, toate monedele cu valoare superioară au fost confecționate din aliaje cu nichel, iar în SUA termenul de nickel era echivalent cu cel de monedă de 10 cenți. În prezent, se mai utilizează nichel pentru monedele de 1 și 2 Euro, 1 dolar și 2 Lire Sterline.

DIVERSE: 1. Proprietățile ferromagnetice ale nichelului, combinate cu rezistența la corozine, îl recomandă pentru aplicații cu magneți în mediu umed (magnet pentru pescuit). Nichelul devine saturat magnetic la un flux de 6500 gauss, iar după întreruperea câmpului magnetic menține un magnetism rezidual de circa 3000 gauss. Gradul de puritate nu influențează prea mult proprietățile magnetice. Spre deosebire de fier, care se dilată în câmpuri magnetice slabe și se contractă dacă este expus la câmpuri magnetice puternice, nichelul se contractă indiferent de intensitatea câmpului magnetic la care este expus (efectul Joule). Efectul maxim este la peste 6500 gauss, când diferența de lungime atinge 30 de părți per milion. Proprietățile magnetice ale nichelului diminuează progresiv prin creșterea temperaturii, și dispar complet la peste 300 grade Celsius, dar temperatura de demagnetizare crește pentru aliajele cu fier și cobalt. 2. Printre tehnicile de plating se numără și aplicarea stratului protector de nichel, pe obiecte metalice sau nemetalice, utilizând exclusiv soluții chimice (NaH₂PO₂, NaBH₄, (CH₃)₂NHBH₃, HCHO, N₂H₂). Se pot nichela și obiecte din plastic.

BIBLIOGRAFIE:

F. Crundwell et all	Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group Metals
R. Hausinger	Biochemistry of Nickel
V. Rajamani et all	The Crystal structure of millerite
G. Yurko et all	The Crystal Structure of Ti ₂ Ni
F. Delaunois et all	Electroless Nickel Plating - Fundamentals to Applications
W. Sha, X.Wu et all	Electroless copper and nickel-phosphor plating

Ulrich Heubner	Nickel Alloys
John Everhart	Engineering Properties of Nickel and Nickel Alloys
J. DuPont et all	Welding Metallurgy and Weldability of Nickel-Base Alloys
A. Zimmerman	Nickel-Hydrogen Batteries - Principles and Practice
D. Zamble et all	The Biological Chemistry of Nickel
Helene Pellissier	Enantioselective Nickel-Catalysed Transformations
K. Otsuka et all	Shape Memory Materials
R. Taras et all	Assessment of the technical level of magnetic fishing tools
M. Mistry et all	Lyfe cycle assessments of nickel products
P. Harasim et all	Nickel in the environment
G. Mudd et all	Global trends and environmental issues in nickel mining
C. Tsadilas et all	Nickel in Soil and Plants
G. Genchi et all	Nickel: Human Health and Environmental Toxicology
pubs.usgs.gov	Nickel
nickelinstitute.org	Nickel Alloys
carlroth.com	Nickel - Safety data sheet

29. Cupru

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 29, simbol chimic Cu, grupa 11 (IB), perioada 4, bloc (orbital) d, număr CAS 7440-50-8, număr CE 231-159-6, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d¹⁰, 4s¹, are 2, 8, 18, 1 electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 65,546 u, rază atomică 128 picometri, rază de covalență 132 (+/- 4) pm, rază Van der Waals 140 pm, număr de oxidare (-2, 0), +1, +2, (+3, +4), amfoteric, prima energie de ionizare 745,3 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1957,9 kJ/mol, a treia energie de ionizare 3555 kJ/mol, a patra energie de ionizare 5536 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 7700 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 9900 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 13400 kJ/mol, a opta energie de ionizare 16000 kJ/mol, a noua energie de ionizare 19200 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 22400 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: spectrul atomic al cuprului este complex cu linii caracteristice la: 282,44 nm, 296,12 nm, 324,74 nm, 406,27 nm, 510,34 nm, 521,83 nm. Întregul spectru se întinde de la 200,17 nm la 793,31 nm, cu linii puternice la 257,71 nm, 276,89 nm, 330,79 nm (NIST), respectiv de la 175,32 nm la 999,48 nm cu linii intense la 264,56 nm, 279,18 nm, 329,04 nm, 490,97 nm, 818,45 nm, 986,13 nm (Kurucz). În domeniul vizibil sunt multiple linii de culoare albastră, verde și roșie.

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare roșu portocaliu, lucios, solid, punct de topire 1084,62 grade Celsius (1557,77 K), punct de fierbere 2562 grade Celsius (2835 K), densitate 8,96 g/cm³ (lichid 8,02 g/cm³), energia de fuziune 13,26 kJ/mol, energia de vaporizare 300,4 kJ/mol, capacitatea termică molară 24,44 kJ/mol, volum molar 7,11 x 10⁻⁶ m³/kmol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 16,5 micrometri / (mK), viteza sunetului 3810 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 1236 C (1509 K), 10 Pa la 1388 C (1661 K), 100 Pa la 1577 C (1850 K), 1000 Pa la 1816 C (2089 K), 10 000 Pa la 2131 C (2404 K), 100 000 Pa la 2561 C (2834 K).

STRUCTURĂ: cristalină cubică cu fețe centrate. Cuprul nativ este un policristal, cel mai mare cristal

descoperit fiind de 4,4 x 3,2 x 3,2 cm, cel mai mare bulgăre de cupru nativ a cântărit 420 tone (Keweenaw SUA). La presiuni înalte sulfura de cupru (CuS₂) formează cristale asemănătoare cu pirita, iar la presiuni normale cristalele pot fi cubice cu fețe centrate sau sferice strâns împachetate.

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 16,78 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de 5,96 x 10E+7 S/m, diamagnetic, electronegativitate 1,90 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de -5,46 x 10E-6 cm³/mol, conductivitatea termică este de 401 W(m-K), căldura specifică este de 385 J/(kg-K), expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 21,7 micrometri/(mK).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 140 GPa, rezistență la torsiune 48 MPa, duritate Moh 3 (magneziu, unghie, calcit), duritate Brinell 235-878 MPa, modul de elasticitate Young 110-128 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: Are conductivitatea electrică mai mare decât majoritatea metalelor, comparabil cu argint, aur și aluminiu. Conductivitatea termică este mult mai mare decât a fierului și oțelurilor, mai mică decât aur, argint mai mare decât aluminiu. Este moale, maleabil, ductil, cu rezistență moderată la rupere. Sărurile de cupru sunt toxice, se utilizează ca bactericide, fungicide sau ca strat protector.

IZOTOPI: Sunt descriși 29 de izotopi, dintre care doi sunt stabili: Cu⁶³ (69,2 %), Cu⁶⁵ (30,8 %), iar Cu⁶⁴ și Cu⁶⁷ se înjumătățesc la 12 respectiv 62 de ore. Toți izotopii cuprului au 29 de protoni și 24-51 de neutroni, după cum urmează: Cu⁵³ (24, 300 ns), Cu⁵⁴ (25, 75 ns), Cu⁵⁵ (26, 40 ms), Cu⁵⁶ (27, 93 ms), Cu⁵⁷ (28,196 ms), Cu⁵⁸ (29, 3,2 s), Cu⁵⁹ (30, 81,5 s), Cu⁶⁰ (31, 23,7 min), Cu⁶¹ (32, 3,33), Cu⁶² (33, 9,6 min), Cu⁶³ (34, stabil), Cu⁶⁴ (35, 12,7 ore), Cu⁶⁵ (36, stabil), Cu⁶⁶ (37, 5,12 min), Cu⁶⁷ (38, 61,83 ore), Cu⁶⁸ (39, 31,1 s), Cu⁶⁹ (40, 2,85 min), Cu⁷⁰ (41, 44,5 s), Cu⁷¹ (42, 19,4 s), Cu⁷² (43, 6,5 s), Cu⁷³ (44, 4,2 s), Cu⁷⁴ (45, 1,6 s), Cu⁷⁵ (46, 1,22 s), Cu⁷⁶ (47, 641 ms), Cu⁷⁷ (48, 469 s), Cu⁷⁸ (49, 342 ms), Cu⁷⁹ (50,188 ms), Cu⁸⁰ (51,100 ms). Izotopii Cu⁵³-Cu⁶³ se dezintegrează beta plus, iar izotopii Cu⁶⁵-Cu⁸⁰ se dezintegrează beta minus. Izotopii înrudiți sunt cei ai: nichelului (Ni⁵¹-Ni⁶⁴) și zincului (Zn⁶⁴-Zn⁸⁰).

ALIAJE: bronzuri cu staniu (C5xxxx), cu zinc (C1xxxx-C4xxxx și C66400-C69800), cu aluminiu (C60600-C64200), cu siliciu (C64700-C66100), cu nichel și argint (C7xxxx). Sunt cele mai vechi aliaje cunoscute de om, formate uneori în natură. Ca material pentru instalații bronzurile cu staniu sunt standardizate: STAS 197-60 pentru cele turnate și STAS 93-51 pentru cele laminate. Bronzurile cu aluminiu sunt STAS 198-49 pentru cele turnate și STAS 203-59 pentru cele laminabile. Bronzurile speciale, cu plumb sunt STAS 1512-50. Rezistența medie a bronzurilor este între 20-65 Kgforță/mm². Dintre aliajele cu aur și argint cele mai cunoscute sunt: electrum (Au 75-80 %, Cu 6-23 %, Ag 0-15 %), shibuichi (Au 0-1 %, Cu 40-77 %, Ag 23-60 %), aurul roșu (Au 50-75 %, Cu 20-50 %, Ag 0-5 %). Aliajele cu nichel se utilizează pentru monede. Unele aliaje conțin până la 10 % fier, pentru creșterea rezistenței mecanice sau proprietăți magnetice. Există zeci de denumiri specifice pentru diferitele tipuri de bronzuri și aliaje.

ABUNDENȚĂ: În scoarța terestră cuprul este al 26-lea element ca abundență, la o concentrație medie de 60 ppm (0,006 %), comparabil cu zinc (70 ppm) sau nichel (84 ppm). În solurile urbane concentrația medie este de 39 ppm (0,004 % sau 150 mg/kg), comparabil cu litiu (49 ppm), plumb (54 ppm) sau nichel (33 ppm). În apa mărilor și oceanelor cuprul este la o concentrație medie de $2,5 \times 10^{-10}$ (Kg/litru), comparabil cu mangan, crom sau nichel. În apa potabilă cuprul nu trebuie să depășească 0,5 micrograme/litru. În corpul omenesc cuprul reprezintă o milionime din masă, adică aproximativ 72 miligrame, comparabil cu aluminiu (60 mg) sau stronțiu (32 mg). În vegetație concentrația medie este în jur de 20 mg/kg. În atmosferă în mod normal cuprul nu depășește concentrații de 1 nanogram/m³

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Prima energie de oxidare este mai mică decât pentru fier și cobalt dar mai mare decât pentru nichel. Ca urmare se oxidează în contact cu aerul sau apa, însă, spre deosebire de fier, stratul de oxid (negru) izolează ferm restul metalului. Prin contact cu bioxidul de carbon, oxidul de cupru se transformă în carbonat, de culoare verde gri. Se oxidează prin contact cu compuși ai sulfului. Hidrogenul reduce oxizii de cupru la metal și apă. Se dizolvă în acid sulfuric concentrat sau în amoniac concentrat iar cu halogenii formează săruri. Cuprul extrage mercurul din sărurile sale, fierul și zincul extrag cuprul din sărurile sale (a doua energie de oxidare este mai mică). Cuprul metalic însă poate extrage fierul din monoxidul de fier (FeO) prima energie de oxidare fiind mai mică.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (CuO, Cu₂O), hidroxizi (Cu(OH)₂), sulfuri (CuS₂, CuS, Cu₂S, Cu₈S₅, Cu₇S₄, Cu₉S₅), sulfatați (CuSO₄), halogenuri (CuF, CuCl, CuBr, CuI), nitrați (Cu(NO₃)₂), carbonați (CuCO₃), fosfați (Cu₃(PO₄)₂), siliciuri (Cu₅Si), arsenati (Cu₃(AsO₄)₂)

COMPUȘI ORGANICI: fenilcupru, acetat de cupru, stearat de cupru, laurat de cupru, oxalat de cupru, biohibridi metal-organici (cu albumină, ceruloplasmină, celuloză, cistină)

RESURSE MINERALE: sub formă de oxizi în cupru nativ (100 %), oxizi: cuprit (100 %), tenorit (100 %), brochantit (70 %), libethenit (66-67 %), olivenit (55-57 %), diopiaz (50 %), oxizi și sulfuri în calcozină (80 %), digenite (78 %), covelină (66 %), bornit (64 %), antlerit (53 %), enargeit (50 %), germanit (45-52 %), tetrahedrit (37-45 %), calcopirit (35 %), sub formă de carbonați în malachit (72 %), ehlit-pseudomalachit (70 %), azurit (69 %), sau arsenati în domeykit (70-72 %), tirolit (45-46 %). Alte minerale bogate în oxizi de cupru sunt: crizocol (38-47 %), veszelyit (37-41 %), calcantit (32 %), stanină (30 %), cubanit (25 %), eukairit (25 %), auricalcit (19-22 %), linarit (20 %), emplectit (19 %), valeriit (17-20 %), jalpait (14 %), bournonit (12-13 %), pearceit (10-15 %), caledonit (10 %), johannit (8 %).

EXTRACȚIE: Cuprul se extrage mai ales metalurgic, din oxizi (peste 80 % din producție). Minerul poate fi concentrat prin flotație (zăcămintele moderne conțin mai puțin de 2 % cupru). Prin calcinare, din minerale se concentrează sulfura de cupru, iar prin topire oxidul de fier se reduce cu siliciu. În cursul istoriei, cuptoarele pentru bronzuri, sticlă și fier au avut de multe ori întrebuintări paralele (topiri fracționate). Cuprul de mare puritate se extrage prin electroliză, din soluții apoase de sulfat de cupru (3-4 %) și acid sulfuric (10-16 %). Reciclarea cuprului contribuie semnificativ (circa 30 %) la scăderea costurilor de producție. O sursă importantă de cupru o reprezintă și rezidurile industriei extractive din secolele trecute (sterilul) cu concentrații de cupru până la 14 %, față de 2 % cât au zăcămintele exploatare modern.

PRODUCȚIE ANUALĂ: Producția mondială a anului 2020 a fost de 16,8 milioane de tone, cei mai mari producători fiind (în milioane de tone): Chile (5,7), Peru (2,2), China (1,7), R.D. Congo (1,3), SUA (1,2), India (0,9), Australia (0,87), Rusia (0,85), Zambia (0,83), Mexic (0,69), Kazakhstan (0,58), Canada (0,57), Spania (0,42), Polonia (0,4). Resursele globale exploatabile sunt estimate la circa 5 miliarde de tone, dintre care 700 milioane de tone în zăcămintele de suprafață.

VALOARE ECONOMICĂ: În ultimii 20 de ani, prețul mediu pentru cupru a crescut de 1,5 dolari/kg (1999) la 4-8 dolari/kg (2020).

UTILIZĂRI: Cuprul metalic pur este utilizat extensiv pentru conductoare electrice, de orice tip (motoare electrice, transformatoare, generatoare, cablaj, circuite integrate). Bronzurile se utilizează pentru: lucrări de artă, echipamente electrice, tablă izolatoare, monede, muniție, țevi și radiatoare de căldură, arcuri și materiale elastice, containere anticorozive, valve și supape, robineti, brațe robotice, electrozi de sudură, matrițe, șuruburi și fitting-uri, unelte și scule, schimbătoare de căldură. În prezent, pentru fiecare locuitor al planetei se utilizează 35-55 kg cupru sau aliaje de cupru.

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Majoritatea microorganismelor sunt distruse de contactul direct cu cuprul metalic sau aliajele sale (prin depolarizarea membranelor celulare). În cantități infime cuprul este însă esențial pentru activitatea unor metalo-proteine și enzime, precum: citocrom oxidaze, superoxid dismutaze, hemocianine, nitro-oxid reductaze, amino-oxidaze, tirozinaze, ferroxidaze. Cuprul organic, legat de proteine, se adsorbe prin hrană, în procent de 15-97 % și acoperă toate nevoile organismului. Nu există deficiențe de cupru decât în cazul unor boli digestive grave, cu carențe multiple. Nu sunt necesare nici un fel de suplimente de cupru, iar în dieta zilnică nu trebuie să depășească 0,9-1,3 mg/zi pentru adulți și 0,2 mg/zi pentru nou născuți. Principalele surse de cupru sunt: carnea, semințele, legumele rădăcinoase și fructele.

TOXICITATE: În cea mai mare parte, sărurile de cupru anorganic tranzitează tubul digestiv cu efecte iritative locale. Intoxicația cu cupru este manifestă începând de la doze de peste 5 mg/kg corp. Cele mai frecvente intoxicații sunt cele cu sulfat de cupru (vitriol), utilizat în agricultură ca fungicid și erbicid. Doza toxică începe de la 50 mg/kg corp iar doza letală începe de la 100 mg/kg corp (20-70 grame de CuSO_4). Intoxicația acută se manifestă prin vărsături, hemoragii digestive, anemie hemolitică, icter și insuficiență renală. Intoxicația cronică se manifestă prin ciroză hepatică, insuficiență renală și degenerescență neuro-musculară. Tratamentul intoxicației acute se face cu substanțe chelatoare (penicilamină). Intoxicația cronică se poate produce atunci când se folosesc țevi sau vase din cupru pentru apa potabilă.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Pentru tabla și obiectele din cupru, sau bronz nu sunt necesare mijloace suplimentare de protecție, cu excepția celor uzuale: salopetă, mănuși, ochelari, cască sau bonetă. În caz de incendiu, fumul degajat este toxic. Incendiile se pot stinge cu apă, spumă sau pudră ignifugă, dar se evită jetul de apă (produce vapori toxici). Hrana, furajele și lichidele nu se păstrează sau transportă în containere din cupru. În aerul inspirat concentrația maxim admisibilă este de 1 mg/m³ iar în fum de maxim 0,2 mg/m³. În apa dulce organismele acvatice suferă începând de la concentrații de 7,8 micrograme/litru iar în apa de mare începând de la 5 micrograme/litru. Apele reziduale pot conține peste 230 mg/litru iar sedimentele marine pot conține peste 700 mg/kg.

PROTECȚIA MEDIULUI: Deversarea deșeurilor industriale în apele curgătoare sau în apa mării conduce la afectarea gravă a ecosistemului acvatic cu mortalitate ridicată în rândul nevertebratelor, algelor și peștilor. Automatizarea tehnicilor de minerit și transportul electric contribuie semnificativ la reducerea emisiei de noxe, cu 4-20 Kg CO₂/tona de minereu extras. Eutrofizarea scade cu 8-15 % iar expunerea personalului uman se reduce cu 15-20 % (până la 100 %). Global, pentru extracția și prelucrarea cuprului se consumă peste 600 milioane GJ de energie (40 GJ/tonă) și se produc 60 milioane de tone CO₂ (4 kg CO₂ pentru fiecare kg de cupru).

ISTORIC: Cuprul metalic sau cuprul aliat cu staniu sau plumb (bronzuri) se formează relativ frecvent și în natură, în cursul erupțiilor vulcanice. Ca urmare, cuprul metalic a fost cunoscut și utilizat încă din epoca neolitică (chalcolitică). Denumirea latinească vine de la cyprium, denumire utilizată de romani pentru metalul extras din minereul adus din Insula Cipru. Homer a descris primele arme confecționate din cupru, în epoca Războiului Troian. Printre cele mai vechi mine din Europa este cea de la Falun (Suedia), din care s-au extras

circa două treimi din cuprul european. Deschisă în jurul anului 1000 en, a format primele linii de comerț în anul 1275, în timpul Regelui Magnus III Ladulas. Un document din anul 1288 atestă c \approx 12,5 % din profiturile minei reveneau Episcopului de Vasteras. Prima rafinărie profesională pentru galvanizare a fost Norddeutsche Affinerie din Hamburg, fondată în anul 1876. După anul 1880, SUA au extras peste 1/3 din producția mondială de cupru. Ingineria electrică a cuprului a debutat în anul 1831, când Michael Faraday a descoperit inducția electromagnetică. Primul dinam electric a fost inventat în anul 1861 de Werner von Siemens, iar Thoma Edison a inventat în anul 1878 becul electric. Secolul 21 depinde de cupru pentru superconductori, automobile electrice, panouri solare, desalinizarea apei de mare.

DIVERSE: Cuprul este un metal indispensabil pentru viața civilizată, în primul rând prin conductivitatea electrică. Diferitele aliaje trebuie să găsească o soluție de compromis între proprietățile mecanice și cele electrice. Astfel, cuprul pur are o conductivitate electrică de peste 50 MS/m, dar rezistența sa mecanică este sub 200 MPa. Aliajele cu Co,Cr,Ti și Si au o conductivitate electrică între 40-50 MS/m și o rezistență mecanică între 400-600 MPa. Aliajele Cu-Ag au o conductivitate electrică între 30-40 MS/m și o rezistență mecanică între 600-800 MPa, iar aliajele Cu-Be au o conductivitate electrică între 10-30 MS/m și o rezistență mecanică între 1000-1400 MPa. Alama, bronzurile comune și aliajele Cu-Sn sau Cu-Pb au proprietăți bune anticorozive, dar conductivitatea electrică este mai mică de 10 MS/m iar rezistența mecanică este cuprinsă între 200-800 MPa.

BIBLIOGRAFIE:

I. Davis et all	Copper and Copper Alloys
M. Schlesinger et all	Extractive Metallurgy of Copper
W. Devenport et all	Extractive Metallurgy of Copper
Robert Gordon	Production residues in copper technological cycles
W. Lawrence et all	The Crystalline Structure of Copper
D. Chatain et all	Equilibrium Shape of Copper Crystals Grown on Sapphire
Luca Collini	Copper Alloys
W. Elwell et all	Analysis of Copper and its Alloys
B. Blake-Coleman	Copper Wire and Electrical Conductors
H. Lipowsky et all	Copper in the Automotive Industry
Raymond Mikesell	The World Copper Industry - Structure and Economic Analysis
David Scott	Copper and Bronze in Art
K. Karlin et all	Bioinorganic Chemistry of Copper
G. Anilkumar	Copper Catalysis in Organic Synthesis
M. Linder et all	Biochemistry of Copper
T. Gupta	Copper Interconnect Technology
F. Fisher et all	An Econometric Model of the World Copper Industry
K. Moreau et all	Environmental impact improvements due to introducing automation into mines
Di Dong et all	Assessing the future environmental impacts of copper production in China
J. Castilla et all	Marine environmental impact due to mining activities of El Salvador copper mine
Royer Sharman	Copper Toxicity
carlroth.com	Sopper Foil - Safet Data sheet

30. Zinc

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 30, simbol chimic Zn, grupa 12 (IIB), perioada 4, bloc (orbital) d, număr CAS 7440-50-8, număr CE 231-159-6, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d¹⁰, 4s², are

2, 8, 18, 2 electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 65,38 u, rază atomică 134 picometri, rază de covalență 122 (+/- 4) pm, rază Van der Waals 139 pm, număr de oxidare (-2, 0, +1), +2, amfoteric, prima energie de ionizare 906,4 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1733,3 kJ/mol, a treia energie de ionizare 3833 kJ/mol, a patra energie de ionizare 5731 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 7970 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 10400 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 12900 kJ/mol, a opta energie de ionizare 16800 kJ/mol, a noua energie de ionizare 19600 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 23000 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: Zincul metalic emite linii caracterisrice la: 289,08 nm, 330,25 nm, 334,50 nm, 472,21 nm, 481,05 nm, 636,23 nm. Întregul spectru se întinde de la: 201,19 nm la 636,23 nm (NIST), respectiv de la 202,55 nm la 992,51 nm (Kurucz). În domeniul vizibil cele mai intense linii sunt de culoare galben portocaliu și roșu.

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare gri albăstrui spre alb, lucios, solid, punct de topire 419,53 grade Celsius (692,68 K), punct de fierbere 907 grade Celsius (1180 K), densitate 7,14 g/cm³ (lichid 6,57 g/cm³), energia de fuziune 7,32 kJ/mol, energia de vaporizare 115 kJ/mol, capacitatea termică molară 25,47 kJ/mol, volum molar 7,11 x 10⁻⁶ m³/kmol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 30,2 micrometri / (mK), viteza sunetului 3850 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 340 C (610 K), 10 Pa la 400 C (670 K), 100 Pa la 477 C (750 K), 1000 Pa la 579 C (852 K), 10 000 Pa la 717 C (990 K), 100 000 Pa la 906 C (1179 K).

STRUCTURĂ: cristale hexagonale strâns împachetate, distorsionate, distanța dintre atomi fiind de 290,6 picometri. Oxidul de zinc are o structură cristalină tetrahedrală, coordonată, cu 4 atomi de oxigen în jurul fiecărui atom de zinc și rețea cubică sau hexagonală (în wurtzit). Oxidul de zinc format pe tabla galvanizată este format din cristale dihexagonale aplatizate cu raportul axial a/c = 1/1,608, cu orientare paralelă.

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 59 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de 1,69 x 10E+7 S/m, diamagnetic, electronegativitate 1,65 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de -11,4 x 10E-6 cm³/mol, conductivitatea termică este de 116 W(m-K), căldura specifică este de 387 J/(kg-K), expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 21,7 micrometri/(mK).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 140 GPa, rezistență la torsiune 48 MPa, duritate Moh 3 (magneziu, unghie, calcit), duritate Brinell 235-878 MPa, modul de elasticitate Young 110-128 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: Este tare, casant, maleabil la temperaturi de 100-150 grade Celsius, galvanizabil, pulverizabil prin ciocănire la temperaturi de peste 210 grade Celsius, formează aliaje cu cuprul la temperaturi moderate (alamă, alpaca, bronz) și aliaje binare cu numeroase alte metale (Al, Sb, Bi, Fe, Pb, Hg, Ag, Sn, Mg, Co, Ni, Te, Na). Raza atomică este egală cu a magneziului astfel că sunt ușor miscibile. Oxidul de zinc are

proprietăți piezoelectrice și semiconductoare cu o cădere în bandă de 3,37 eV (la temperatura camerei).

IZOTOPI: Sunt descriși 30 de izotopi, dintre care 5 sunt stabili: Zn64 (49,2 %), Zn66 (27,7 %), Zn67 (4 %), Zn68 (18,5 %) și Zn70 (0,6 %). Dintre radioizotopi Zn65 se înjumătățește în 244 zile, Zn72 la 46,5 ore, Zn69 la 13,8 ore iar Zn71 la 4 ore. Toți izotopii au 30 de protoni și 24-53 de neutroni, după cum urmează: Zn54 (24, 1,6 ms), Zn55 (25, 20 ms), Zn56 (26, 36 ms), Zn57 (27, 38 ms), Zn58 (28, 84 ms), Zn59 (29, 182 ms), Zn60 (30, 158 s), Zn61 (31, 89 s), Zn62 (32, 9,18 ore), Zn63 (33, 38,47 min), Zn64 (34, stabil), Zn65 (35, 243,6 zile), Zn66 (36, stabil), Zn67 (37, stabil), Zn68 (38, stabil), Zn69 (39, 56,4 min), Zn70 (40, stabil), Zn71 (41, 2,45 min), Zn72 (42, 46,5 ore), Zn73 (43, 23,5 s), Zn74 (44, 95,6 s), Zn75 (45, 10,2 s), Zn76 (46, 5,7 s), Zn77 (47, 2 s), Zn78 (48, 1,47 s), Zn79 (49, 995 ms), Zn80 (50, 545 ms), Zn81 (51, 290 ms), Zn82 (52, 100 ms), Zn83 (53, 80 ms). Pentru izotopii Zn56-Zn65 dezintegrările sunt de tip beta plus, iar pentru izotopii Zn69-Zn82 dezintegrările sunt de tip beta minus. Izotopi înrudiți sunt cei ai: nichelului (Ni52-Ni58), cuprului (Cu55-Cu65), galiului (Ga69-Ga82).

ALIAJE: alamă (Cu 55-97 %, Zn 3-45 %), zinc fier (Fe 5 %, Zn 95 %) este de 20 de ori mai rezistent la coroziune decât zincul pur, zinc-aluminiu ZA8-ZA27, Zamak (Al 8-28 %, Zn 72-92 %), bronzuri (Cu 60-90 %, Zn 10-40), zinc-plumb Spelter, cu punct de topire scăzut, zinc-cadmium-telur, este semiconductor cu o cădere în bandă de 1,4-2,2 eV, cu topire la temperaturi înalte (peste 1000 C), cupru-zinc-siliciu Tombac (Cu 80 %, Zn 16 %, Si 4 %) cu rezistență mecanică crescută (500 MPa), zinc-argint-aluminiu Zinag, este superplastic (deformabil) utilizat în industria auto, zinc-magneziu (Mg 3-10 %, Zn (0-97 %)) sporesc considerabil proprietățile anticorozive ale zincului.

ABUNDENȚĂ: Este al 24-lea element ca abundență în scoarța terestră, la o concentrație medie de 70 ppm (0,007 %), comparabil cu Ni (84), Cr (102) sau Cu (60). În solurile urbane concentrația medie este de 158 ppm, dar extrem de variabilă (10-300 ppm). În apa mărilor și oceanelor, concentrația medie este de $4,9 \times 10^{-9}$ kg/litru (5 micrograme/litru), comparabil cu titan, vanadiu, fier sau arsen. În corpul uman zincul reprezintă circa 2,3 grame (25-30 mg/kg corp), comparabil cu Fe (4,6 g). În medie, țesuturile plantelor conțin 15-25 mg/kg iar fructele conțin 20-60 mg/kg. În atmosferă zincul nu depășește în mod normal concentrații de peste 1 microgram/m³, iar în apa de izvor este sub 20 micrograme/litru)

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Reacționează efervescent cu acidul clorhidric pentru a elibera hidrogen (pericol de incendiu). Chimic este asemănător cu magneziul, dar mai reactiv (cu energii de ionizare mai scăzute), este puternic reducător (donator de protoni). Reacționează ușor cu acizi, baze sau nemetale. În soluții apoase formează cu complex hidratat octohedral (Zn(H₂O)₆). Este prezent în centrul activ al enzimelor ca element catalizator pentru reacții biochimice. În contact cu CO₂ din aer se acoperă cu un strat protector de carbonat. Arde cu flacără albastră eliberând în fum oxizi de zinc. Cu clorul formează clorură de zinc, la temperaturi de peste 285 Celsius. Zincul poate fi identificat ușor cu hârtie de cobaltocianură de potasiu (Testul Rinnmann).

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (ZnO), sulfuri (ZnS), halogenuri (ZnCl₂, ZnCl₄), nitruți (Zn₃N₂), fosfuri (Zn₃P₂), arsenuri (Zn₃As₂), carbonați (Zn₅(OH)₆CO₃), nitrați (Zn(NO₃)₂), clorați (Zn(ClO₃)₂), sulfați (ZnSO₄), fosfați (Zn(PO₄)₂), cromati (ZnCrO₄), hidroxizi (Zn(OH)₂).

COMPUȘI ORGANICI: acetat (CH₃COOZn), metaloenzime (peptidaze, carboxipeptidaze, histidine, oxidaze și peroxidaze), legat de proteine (macroglobuline, albumine, transferine, cisteine).

RESURSE MINERALE: Peste 95 % din zinc se extrage din sphalerite (ZnSFe), conține circa 33-60 % Zn. Alte surse importante (în ZnO) sunt: zincite (100 %), hemimorfit (67-68 %), smithsonit (64-65 %), wurtzit (62-67 %), auricalcit (54 %), blendă (44-67 %), goslarit (23-28 %), veszelyit (23-27 %), franklinit (21-30 %). Alte minerale cu un conținut variabil în zinc sunt: tetrahedrit, spinel, pearceit, adamit, calamine, gahnite, hopeite, hidrozincit, kalinit, kottigite, fosfilit, reinerit, rosasite, stilleite, sweetite, willemite, zhanghengite,

zinclanterite. În total resursele exploatabile sunt estimate la peste 2 miliarde de tone.

EXTRACȚIE: După măcinare, minereul se concentrează prin flotație și calcinare, iar zincul metalic se extrage metalurgic. Un procent crescut de zinc (95 %) se extrage prin metode hidrometalurgice, după predigestia zinc ferritei cu soluții reducătoare. Prin electroliză, zincul se poate extrage în soluții de acid sulfuric concentrat. Până la 30 % din producția mondială actuală se obține din zinc reciclat.

PRODUȚIE ANUALĂ: Anual se extrag peste 13 milioane de tone, principalii producători fiind (în milioane de tone: China (4,3), Peru (1,4), Australia (1,3), India (0,8), SUA (0,78), Mexic (0,69), Bolivia (0,46), Rusia (0,3), Canada (0,3), Kazakhstan (0,29), Suedia (0,23).

VALOARE ECONOMICĂ: În Uniunea Europeană prețul mediu de producție este în jur de 500 Euro/tonă, iar prețurile globale de producție oscilează între 400-700 Euro/tonă. Prețul comercial oscilează între 2200 și 3400 dolari/tonă pe piața mondială iar în Europa este în jur de 3000 Euro/tonă.

UTILIZĂRI: Este al 4-lea cel mai utilizat metal (după Fe, Al și Cu), cu numeroase aplicații: strat anticoroziv (tablă galvanizată), aliaje, semiconductor, pigment mineral, sudură, lucrări de artă. Alama se utilizează pentru echipamente de comunicații, unelte și scule, valve și supate, instrumente muzicale, obiecte decorative și sculpturi. Aliajele cu aluminiu se topesc la temperaturi joase (400-500 C) și sunt ușor de turnat în forme, pentru componente în industria auto și robineți. Bronzurile cu zinc se utilizează în special în construcții, ca elemente arhitecturale. Clorura de zinc se utilizează pentru conservarea lemnului, iar sulfura de zinc pentru vopsele reflectorizante. Oxidul de zinc este un pigment mineral alb.

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Zincul este esențial în organismul animalelor și plantelor ca element reducător în centrul activ al unui foarte mare număr de enzime (peste 300), cu rol metabolic sau în sinteza de nucleoproteine (expresia genetică). Absența zincului din sol duce la scăderea drastică a productivității, în special în cazul cerealelor. Concentrația medie este de 55 mg/kg, dar cu oscilații între 10-300 mg/kg, cu extreme de 2 mg/Kg (South Australia). Pentru plante, capacitatea de adsorbție a zincului depinde de o serie de factori: pH, carbonat de calciu, condiții oxido-reducătoare, activitatea microbiană, rhizosferă, umiditate, prezența fosforului. Solurile nisipoase, calcaroase sau sărate sunt de obicei deficiente în zinc. În nutriția zilnică este recomandabil ca zincul să reprezinte 6-10 mg/zi. Principalele surse alimentare de zinc sunt: carne, pește, ouă, lapte, făina de grâu, semințe, legume și fructe. Deficitul de zinc se înregistrează doar în cazuri de malnutriție sau malabsorbție severă, dar înregistrează aproape un milion de decese/an..

TOXICITATE: Zincul metalic este toxic, cu puternice proprietăți citostatice. Dacă sunt ingerate, monedele din zinc pot produce complicații grave. Unguentele cu zinc în contact cu mucoza nazală produc anosmie. Dacă este ingerată, în contact cu acidul clorhidric din stomac pudra de zinc formează clorură de zinc, având ca rezultat gastrite sau ulcer. Suplimentele de zinc în doze de peste 80 mg/zi, afectează funcția renală, iar la doze de peste 100 mg/zi produce anemie feriprivă (prin competiție cu fierul). În sol, dacă depășește concentrații de 500 ppm, interferează cu absorbția fierului sau a manganului.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Nu necesită mijloace de protecție suplimentare față de cele standard: salopetă, mănuși, ochelari, mască de față. Suprafețele contaminate cu pudră de zinc se spală cu multă apă. Incendiile se pot stinge cu mijloace uzuale, dar la temperaturi înalte zincul se topește și emană vapori extrem de toxici. Arde la temperaturi de peste 500 grade Celsius și poate provoca explozii. Dacă este deversat în canale de scurgere produce colmatări (prin oxidare). Se păstrează la loc uscat, în containere bine închise, la temperatura camerei. În mediu profesional, pentru oxidul de zinc limita maxim admisibilă este de 5 mg/m³. Reacționează violent cu: baze tari, compuși de amoniu, azide, cloruri, hidrocarburi halogenate, nitrați, acizi tari substanțe oxidante.

PROTECȚIA MEDIULUI: Pe lângă praful natural, solul primește particule de zinc și în urma poluării industriale, sau urbane. În medie, în Europa, solul primește anual 217 g de zinc/hectar, cu extreme de 20 g/ha în Finlanda și 540 g/ha în Germania (54 mg/m²). O parte dintre fertilizatorii agricoli conțin cantități semnificative de zinc. De exemplu, Superfosfatul conține peste 600 mg/kg și contribuie cu alte până la 90 g zinc/ha. În apele reziduale zincul atinge valori cuprinse între 90-49000 mg/kg. Dacă se concentrează în sol, începând de la concentrații de peste 500 ppm, zincul are efect inhibitor asupra dezvoltării plantelor, prin mecanism competitiv cu fierul și manganul necesare unor enzime vitale. În zonele de maximă poulare s-au înregistrat în sol valori de peste 2000 ppm, până la 180 000 ppm (18 %). Pentru a produce o tonă de zinc se consumă curent electric în jur de 4 MW/oră, pentru un consum total de energie în jur de 20 Gj.

ISTORIC: Aliaje naturale ale zincului de tip bronz au fost cunoscute încă din Antichitate, dar zincul metalic a fost izolat relativ târziu, deoarece în furnale se vaporizează cu mult înainte de topirea cuprului. Timp de secole bronzul, alama și alte aliaje ale zincului se obțineau metalurgic direct din minerale, fără nici un fel de cunoștințe despre compoziția chimică. Cantități industriale de zinc au fost produse în India, din oxid de zinc, începând cu secolul al XII-lea, tehnologia fiind descrisă într-un vechi tratat de alchimie. Denumirea actuală a fost introdusă de Paracelsus (Theophrastus von Hohenheim) în secolul al XVI-lea. În Europa, zincul metalic a fost extras din oxid pentru prima oară în anul 1668, prin olandezul Respour, iar în Anglia primul patent a fost obținut în anul 1738. Luigi Galvani și Alessandro Volta au contribuit în secolul al XVIII-lea la dezvoltarea primelor celule galvanice, strămoșii bateriilor cu dimetal (Cu-Zn). Primul "rege al zincului" a fost bancherul Piotr Antoni Steinkeller, din Polonia, cel care a extins galvanizarea oțelului la sară industrială. Interesul biochimic pentru zinc a debutat în anul 1940, când s-a descoperit că zincul formează centrul activ ale anhidrazei carbonice, enzima care controlează nivelul CO₂ din sânge.

DIVERSE: Electrogalvanizarea este procesul prin care obiectele din oțel sunt acoperite cu un strat subțire de zinc inoxidabil. Reacția are loc aplicând curent electric într-o soluție de săruri de zinc și acid clorhidric, în care oțelul este conectat la catodul circuitului iar anodul este din zinc. Anual se consumă astfel peste 5 milioane de tone de zinc. Dat fiind că Uniunea Europeană a interzis utilizarea cromului hexavalent în producția de componente auto, majoritatea proceselor industriale utilizează în prezent zinc și nichel sau zinc și fier. Grosimea medie a stratului protector este de 4 microni. Eficiența stratului protector crește însă foarte mult dacă este acoperit și cu un strat de crom trivalent. Soluțiile din baia de electroliză sunt standardizate iar culoarea stratului protector poate fi: albastru deschis, verde deschis, galben iridescenț sau negru. Tehnici moderne utilizează curent pulsant (Pulse Plating) în locul curentului continuu, pentru a reduce de trei ori dimensiunea granulelor de zinc depuse, crescând astfel efectul anticoroziv.

BIBLIOGRAFIE:

- | | |
|----------------------|---|
| P. Craddock et al | The early history of zinc |
| M. Schonnenbeck | History of Zinc, its Production and Usage |
| A. Boulamanti et al | Production costs of the nonferrous metals in the EU and other countries |
| Vivek Kashyap et al | Selective Extraction of Zinc from Zinc Ferrite |
| Ailiang Chen et al | Hemimorphite Ores - Technologies for Zinc Extraction |
| N. Leclerc et al | Hydrometallurgical extraction of zinc from zinc ferrites |
| Xiaoge Zhang | Corrosion and Electrochemistry of Zinc |
| Frank Porter | Corrosion Resistance of Zinc and Zinc Alloys |
| Sakae Fujita et al | Corrosion and corrosion test methods of zinc coated steel sheets on automobiles |
| M. Schlesinger et al | Modern Electroplating |
| Edward Budman | Alkaline Noncyanide Zinc Plating |
| Eric Sierka | Industrial Zinc Plating Process |
| W. Hansal et al | Pulse Plating |
| R. Ramanauskas | Structural and corrosion characterization of pulse plated zinc coatings |
| O. Kralova et al | Biodegradable zinc-iron alloys |

C. Klingshrin et all	Zinc Oxide - From Fundamental Properties Towards Novel Applications
CaizhenYao et all	Effects of Mg on microstructure and corrosion properties of Zn-Mg alloy
A. D. Robson	Zinc în Soils and Plants
Brian Alloway	Zinc in Soils and Crop Nutrition
Nigel Hooper	Zinc Metalloprotease in Health and Disease
P. Igic et all	Toxic Effects Associated With Consumption of Zinc
Lawrence Bragg	The Crystalline structure od zinc oxide
Carol Grissom	Zinc Sculpture in America 1850-1950
I. Bertini et all	Zinc Enzymes
carlroth.com	Zinc dust - Safety Data Sheet

31. Galiu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 31, simbol chimic Ga, grupa 13 (IIIA), perioada 4, bloc (orbital) p, număr CAS 7440-55-3, număr CE 231-163-8, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p¹ are 2, 8, 18, 3 electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 69,723 u, rază atomică 135 picometri, rază de covalență 122 (+/- 3) pm, rază Van der Waals 187 pm, număr de oxidare (-5, -4, -3, -2, -1, 0, +1, +2), +3, amfoteric, prima energie de ionizare 578,8 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1979,3 kJ/mol, a treia energie de ionizare 2963 kJ/mol, a patra energie de ionizare 6180 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: Linii spectrale caracteristice atomului de galiu sunt la: 287,44 nm, 294,37 nm, 403,32 nm și 417,20 nm. Spectrul integral se întinde de la 205,65 nm la 780,16 nm cu o linie întesă la 522,60 nm (NIST), respectiv de la 209,08 nm la 959,40 nm (Kurucz). În domeniul vizibil, se identifică două linii de culoare violet și două linii intense de culoare roșie.

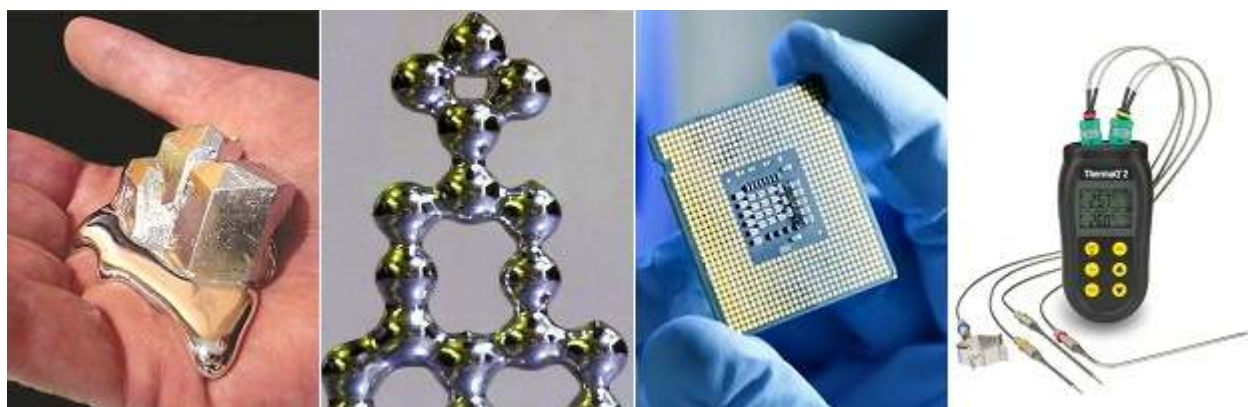
PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare alb argintiu, lucios, solid, punct de topire 29,76 grade Celsius (302,91 K), punct de fierbere 2400 grade Celsius (2673 K), densitate 5,91 g/cm³ (lichid 6,095 g/cm³), energia de fuziune 5,59 kJ/mol, energia de vaporizare 256 kJ/mol, capacitatea termică molară 25,86 kJ/mol, volum molar 11,86 x 10⁻⁶ m³/kmol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 18 micrometri / (mK), viteza sunetului 2740 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 1037 C (1310 K), 10 Pa la 1175 C (1448 K), 100 Pa la 1347 C (1620 K), 1000 Pa la 1565 C (1838 K), 10 000 Pa la 1852 C (2125 K), 100 000 Pa la 2245 C (2518 K).

STRUCTURĂ: cristale ortorombice cu 8 atomi per unitate, situate la distanțe de 244 picometri. Unitatea cristalelor are : a=5,515 Å, b=4,515 Å, c=7,657 Å.

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 270 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de 1,69 x 10E+7 S/m, diamagnetic, electronegativitate 1,81 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de -21,6 x 10E-6 cm³/mol, conductivitatea termică este de 33 W/(m-K), căldura specifică este de 370 J/(kg-K), expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 21,7 micrometri/(mK).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 12 GPa (cristale de galium nitrit), rezistență la torsiune 0,8 MPa (cristale galium nitrit) duritate Moh 1,5 (talc, grafit, ghips), duritate Brinell 56,8-68,7 MPa,

modul de elasticitate Young 9,8 GPa. Este moale, casant, se fracturează concoidal.



ALTE PROPRIETĂȚI: La temperaturi de 50-100 grade Celsius este foarte coroziv față de majoritatea metalelor (pentru gravuri în metal). La 30 grade Celsius are o tensiune superficială de 709 dyn/cm. Galiul pur are proprietăți semiconductoare. În natură se găsește doar sub formă de compuși, în zăcămintele de zinc sau aluminiu. Se topește dacă este ținut în palmă, iar prin solidificare își mărește volumul cu 3,10 %.

IZOTOPI: Au fost descriși 31 de izotopi ai galiului, dintre care doi sunt stabili: Ga69 (60,1 %) și Ga71 (39,9 %). Dintre radioizotopi Ga67 se înjumătățește la 3,3 zile, iar Ga66, Ga68, Ga72 și Ga73 la câteva ore. Toți izotopii au 31 de protoni și 25-55 de neutroni, după cum urmează: Ga56 (25, ?), Ga57 (26, ?), Ga58 (27, ?), Ga59 (28, ?), Ga60 (29, 70 ms), Ga61 (30, 168 ms), Ga62 (31, 116 ms), Ga63 (32, 32,4 s), Ga64 (33, 156 s), Ga65 (34, 15,2 min), Ga66 (35, 9,47 ore), Ga67 (36, 3,26 zile), Ga68 (37, 67,7 min), Ga69 (38, stabil), Ga70 (39, 21,14 min), Ga71 (40, stabil), Ga72 (41, 14 ore), Ga73 (42, 4,86 ore), Ga74 (43, 8,1 min), Ga75 (44, 126 s), Ga76 (45, 32,6 s), Ga77 (46, 13,2 s), Ga78 (47, 5 s), Ga79 (48, 2,8 s), Ga80 (49, 1,7 s), Ga81 (50, 1,2 s), Ga82 (51, 600 ms), Ga83 (52, 308 ms), Ga84 (53, 85 ms), Ga85 (54, 50 ms), Ga86 (55, 30 ms). Izotopii Ga60-Ga68 se dezintegrează beta plus spre zinc, iar izotopii Ga70-Ga86 se dezintegrează beta minus, spre germaniu. Izotopii înrudiți sunt cei ai: zincului (Zn55-Zn70) și germaniului (Ge70-Ge86).

ALIAJE: galinstan (Ga 62-95 %, In 5-22 %, Sn 0-16 %), galfenol (Ga 19-23 %, Fe 77-81 %) cu proprietatea de a-și schimba forma dacă este expus la un câmp magnetic, indalloy (Ga 61 %, In 25 %, Sn 13 %, Zn 1 %) este lichid cu proprietăți semiconductoare, aliaje cu staniu și zinc (Ga 20-95 %, Sn 2-74 %, Zn 3-28 %) cu punct de topire între 19- 225 grade Celsius. În stare lichidă este perfect miscibil cu Al, In, Sn și Zn.

ABUNDENȚĂ: În natură se găsește exclusiv sub formă de compuși, dar fără a forma zăcămintele exploatabile. În scoarța terestră este al 35-lea element ca abundență la o concentrația medie de 19 ppm (0,0019 %), comparabilă cu Pb, Co, Li sau Ni. În solurile urbane concentrația medie este de 16,2 ppm, comparabilă cu As și Co. În apa mărilor și oceanelor concentrația medie este de 3×10^{-11} Kg/litru (4-5 picomoli/litru), comparabilă cu Ag, Hg, Ge, Zr. În corpul uman nu se găsesc urma detectabile.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Prima energie de ionizare este mai mică decât a metalelor feroase, comparabilă cu aluminiul și stronțitul. În majoritatea compușilor chimici este însă în starea a treia de oxidare, cu o energie de ionizare egală cu a fierului sau cromului. La temperatura camerei se acoperă cu un strat de oxid și devine inert față de aer sau apă. Reacționează violent cu halogenii chiar și la temperaturi scăzute. Clorura de galiu conține galiu în ambele stări de ionizare (1 și 3). În sulfura de galiu, se formează legături Ga-Ga între ioni în starea 2 de oxidare. Galiu se dizolvă în acizi tari, iar în contact cu amoniacul formează hidroxid de galiu. La temperaturi de peste 100 grade Celsius se oxidează. La temperaturi de 500-700 Celsius, oxidul de galiu (Ga₂O) este un agent puternic reducător, capabil să reducă H₂SO₄ la H₂S. La temperaturi de peste 1000 Celsius reacționează cu sulfurul pentru a forma sulfuri.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (Ga_2O , Ga_2O_3), hidroxizi ($\text{Ga}(\text{OH})_3$), halogenuri (GaCl_2 , Ga_2Cl_4), sulfuri (GaS , Ga_2S_3 , Ga_2S_4), nitruri (GaN), arsenuri (GaAs), fosfuri (GaP)

COMPUȘI ORGANICI: trimetilgaliu, triclorura de galiu (toți compușii organometalici ai galiului sunt extrem de toxici)

RESURSE MINERALE: Nu există minerale bogate în galiu. Rare ori atinge concentrații mai mari de 50 ppm. Se extrage din blendă, cărbune sau bauxită, în paralel cu zinc sau aluminiu. Rezervele estimate sunt de peste un milion de tone.

EXTRACȚIE: Exclusiv ca subprodus al procesării zincului sau aluminiului, uneori prin distilarea cărbunelui. Se extrage din săruri în soluții de etil eter, urmată de electroliză în soluții puternic alcaline, de obicei ca subprodus al extracției de aluminiu și zinc. Galiu ultrapur se obține prin cristalizare fracționată repetată.

PRODUCȚIE ANUALĂ: Peste 400 de tone în anul 2018, principalii producători fiind (în tone): China (404), Rusia (13), Ucraina (8), Japonia (3), Coreea de Sud (3). Circa 40-45 % din producție provine din reciclare. Circa 60 de companii din 18 state sunt principalii furnizori de galiu pentru aplicații electronice.

VALOARE ECONOMICĂ: Sub formă de săruri (arsenură) prețul mediu este între 185-420 dolari/kg iar purificat între 508-690 dolari/kg.

UTILIZĂRI: în termometre (în loc de mercur), pentru aliaje cu punct foarte jos de topire (falinstan), arsenura și nitrura de galiu în electronică ca dopant în semiconductori (circuite integrate), în diode luminescente (LED), ca pigment pentru pietre prețioase de sinteză, în medicină ca traser sau ca agent antiinflamator și citostatic, ca lubrifiant la temperaturi foarte înalte.

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu se cunoaște nici un rol fiziologic, în organism se comportă ca sărurile de fier (deși face parte din grupa aluminiului). Diferite studii a identificat proprietăți citostatice, imunosupresoare, sau antimicrobiene, probabil prin mecanisme de membrană celulară. În sânge este transportat de transferină, pentru a fi depozitat în oase. Se concentrează în tumori și procese inflamatorii, probail transportat de macrofage.

TOXICITATE: Este coroziv față de alte metale. Dacă este ingerat produce arsuri și iritații locale, până la ulceratii. În apă este dăunător pentru flora și fauna acvatică. În caz de incendiu nu arde, dar eliberează vapori foarte toxici, iritanți. Poate reacționa exploziv în combinație cu apă oxigenată și acid clorhidric. Dacă este ingerat se fixează în oase, de unde este eliminat lent (circa 3 luni) prin urină. O serie de compuși sunt toxici. De exemplu arsenura de galiu, toxică însă mai ales prin arsen.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Mijloace de protecție standard: salopetă, cască, mănuși, ochelari, mască respiratorie la nevoie. Suprafețele contaminate se spală cu multă apă. Incendiile se sting cu mijloace obișnuite, dar se evită jetul de apă direct pe metalul încins. Apa se aplică de la distanță cât mai mare, pentru a evita vaporii eliberați (se utilizează aparat pentru respirație). Pentru manevrarea galiului se evită uneltele și sculele din aluminiu. Se păstrează la loc uscat, în containere din plastic, ferit de contactul cu apa.

PROTECȚIA MEDIULUI: Prezența galiului în mediul acvatic este letală pentru plante începând de la concentrații de 60 mg/litru, iar pentru nevertebrate începând de la 90 mg/litru. În apele uzate eliminate de industria electronică ca urmare a prelucrării arsenurii de galiu principalul toxic este arsenul, la o concentrație de 15 mg/litru, iar în sedimente concentrația arsenului poate crește până la 1900 mg/litru

ISTORIC: A fost descoperit în anul 1875 de chimistul francez Paul Emile Lecoq, inițial spectroscopic, apoi

prin electroliza hidroxidului de galiu într-o soluție de hidroxid de potasiu. A denumit elementul după țara sa de origine, Gaul (Franța). Prevăzut de Dmitri Mendeleev încă din anul 1871, noul element s-a încadrat corect în tabel, exact așa cum era de așteptat. Timp de un secol a fost utilizat doar în termometre, sau ca agent de flux pentru a scădea temperatura de topire a altor metale. Începând cu anul 1960 s-au descoperit proprietățile semiconductoare ale arsenurii de galiu și a fost utilizat în electronică sau pentru diode luminescente.

DIVERSE: Cea mai veche aplicație pentru galiu este termometria, deoarece este în stare lichidă între 30 și 2400 grade Celsius, iar presiunea vaporilor este redusă chiar și la temperaturi înalte. Din acest motiv este utilizat de elecție pentru temperaturi între 50 și 500 grade Celsius. A fost dezvoltat chiar și un nanotermometru în interiorul unui nanotub de carbon cu diametrul de 40-150 nanometri și citire sub microscop. Senzorii și microsenzorii au o importanță progresiv crescută nu doar pentru instrumente științifice, dar și pentru sonde și electroaparatura casnică, cuptoare și mașini de gătit. Termometria cu galiu se poate face însă și la temperaturi extrem de scăzute, între 1 și 40 grade Kelvin (-272 Celsius) pe baza proprietăților semiconductoare ale unui aliaj compus din galiu, indiu și germaniu.

BIBLIOGRAFIE:

Nora Foley et all	Gallium
Floyd Gray et all	Gallium and Gallium Compounds
Yonghwa Chung	Electrochemistry of Gallium
Sadao Adachi	Properties of Aluminium Gallium Arsenide
Fanghai Lu et all	Resources and extraction of gallium
Shenjun Qin et all	Coal deposits as promising alternative sources for gallium
R. Moskalyk	Gallium: the backbone of the electronics industry
Rudiger Quay	Gallium Nitride Electronics
Sorab Ghandi	VLSI Fabrication Principles - Silicon and Gallium Arsenide
Qian Zhang	Experimental Characterization of Gallenol (FeGa) Alloys
M. Mizuguchi et all	Iron based magnetostrictive material Fe-Ga alloy
A. Lahrman et all	Sensors in Household Appliances
F.J. Low	Gallium-Doped Germanium Resistance Thermometers
B. Sharma et all	A refinement of the crystal structure of gallium
Yihua Gao et all	Carbon nanothermometer containing gallium
Raymond Hayes	The interaction of gallium with biological systems
C. Chitambar	Medical Applications and Toxicities of Gallium Compounds
K. Tottance et all	Measurement of arsenic and gallium content of gallium arsenide waste streams
ibm.gov.in	Indian Minerals Yearbook 2021 - Gallium
pub.usgs.gov	United States Geological Survey - Gallium
carlroth.com	Gallium - Safety data sheet

37. Rubidiu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 37, simbol chimic Rb, grupa 1 (IA), perioada 5, bloc (orbital) s, număr CAS 7440-17-7, număr CE 231-126-6, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p⁶, 5s¹ are 2, 8, 18, 8, 1 electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 85,456 u, rază atomică 248 picometri, rază de covalență 220 (+/- 9) pm, rază Van der Waals 303 pm, număr de oxidare -1, +1, bază tare, prima energie de ionizare 403 kJ/mol, a doua energie de ionizare 2633 kJ/mol, a treia energie de ionizare 3860 kJ/mol, a patra energie de ionizare 5070 kJ/mol, a

cinca energie de ionizare 6850 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 8140 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 9570 kJ/mol, a opta energie de ionizare 13120 kJ/mol, a noua energie de ionizare 14500 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 26740 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: linie caracteristică atomului de rubidiu la 780,03 nm. Întregul spectru se întinde de la 202,38 nm la 797,49 nm, cu linii de intensitate mare la 204,22 nm, 210,27 nm, 212,52 nm, 214,38 nm, 360,06 nm, 380,26 nm, 435,51 nm, 469,08 nm, 469,43 nm, 520,66 nm, 573,96 nm, 626,94 nm, 641,32 nm (NIST), respectiv de la 314,14 nm la 953,98 nm (Kurucz). În spectrul vizibil rubidiul emite o undă de culoare roșu intens, de unde și denumirea.

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare alb argintiu, lucios, solid, moale, punct de topire 39,30 grade Celsius (312,45 K), punct de fierbere 688 grade Celsius (961 K), densitate 1,563 g/cm³, densitate lichid 1,46 g/cm³, energia de fuziune 2,19 kJ/mol, energia de vaporizare 69 kJ/mol, capacitatea termică molară 31,06 kJ/mol, volum molar 55,788 cm³/mol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 90 micrometri/(mK), viteza sunetului 1300 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 161 C (434 K), 10 Pa la 213 C (486 K), 100 Pa la 279 C (552 K), 1000 Pa la 368 C (641 K), 10 000 Pa la 469 C (769 K), 100 000 Pa la 2245 C (685 K).

STRUCTURĂ: cristale cubice centrate simetric, cu unghiuri de 90 de grade și unitatea $a = b = c = 558,5$ nm.

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 128 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de $8,3 \times 10E+6$ S/m, paramagnetic, electronegativitate 0,82 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de $17 \times 10E-6$ cm³/mol, conductivitatea termică este de 58,2 W(m-K), căldura specifică este de 364 J/(kg-K).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 2,5 GPa, rezistență la torsiune N/A (nu este cazul), duritate Moh 0,3 (talc, grafit), duritate Brinell 0,216 MPa, modul de elasticitate Young 2,4 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: valența 1, afinitate electronică 46,9 kJ/mol, toxic, inflamabil, foarte moale, ductil, reacționează violent cu apa

IZOTOPI: Sunt descriși peste 45 de izotopi ai rubidiului, dintre care Rb85 (72,2 %) este stabil, iar Rb87 (27,8 %) se înjumătățește în 49 miliarde de ani, suficient însă pentru o radioactivitate naturală de circa 670 Bq/g (expune un film fotografic în 110 zile). Raportul Rb87/Sr87 se utilizează pentru datarea rocilor vechi nealterate (de adâncime). Alți trei izotopi se dezintegrează în câteva zile: Rb83 (86,2 zile), Rb84 (32,9 zile), Rb 86 (18,7 zile). Toți izotopii rubidiului au 37 de protoni și 34-67 neutroni, după cum urmează: Rb72 (35, 2 microsecunde), Rb73 (36, 30 ns), Rb74 (37, 64 ms), Rb75 (38, 19 s), Rb76 (39, 36 s), Rb77 (40, 3,77 min), Rb78 (41, 17,66 min), Rb79 (42, 22,9 min), Rb80 (43, 33,4 s), Rb81 (44, 4,5 ore), Rb82 (45, 1,27 min), Rb83 (46, 86,2 zile), Rb84 (47, 33,1 zile), Rb85 (48, stabil), Rb86 (49, 18,6 zile), Rb87 (50, 49 miliarde de ani), Rb88 (51, 17,7 min), Rb89 (52, 15,15 min), Rb 90 (53, 158 s), Rb91 (54, 58,4 s), Rb92 (55, 4,49 s), Rb93

(56, 5,84 s), Rb94 (57, 2,7 s), Rb95 (58, 377 ms), Rb96 (59, 202,8 ms), Rb97 (60, 169,9 ms), Rb98 (61, 114 ms), Rb99 (62, 50,3 ms), Rb100 (63, 51 ms), Rb101 (64, 32 ms), Rb102 (65, 37 ms). Izotopii Rb72-Rb73 se dezintegrează la Kr emițând un proton. Izotopii Rb74-Rb84 se dezintegrează beta plus (la Kr). Izotopii Rb84-Rb102 se dezintegrează beta minus (la Sr). Izotopi înrudiți sunt cei ai: kriptonului (Kr71-Kr86) și stronțului (Sr84-Sr102).

ALIAJE: Rubidiul lichid este coroziv pentru aliajele din aluminiu sau oțel, puțin miscibil cu acestea. Formează aliaje cu sodiu, potasiu, fier, aur, bismut, plumb, de interes științific. Nici unul dintre aliaje nu are aplicații industriale.

ABUNDENȚĂ: În scoarța terestră este al 22-lea element ca abundență, la o concentrație medie de 90 ppm (0,009 % sau 90 mg/kg), comparabil cu zinc sau cupru. În apa mărilor și oceanelor rubidiul este la o concentrație medie de $1,2 \times 10E-7$ kg/litru (0,000012 % sau 0,12 mg/litru), comparabil cu litiu sau azot. În corpul uman, rubidiu se găsește la o concentrație medie de $4,6 \times 10E-6$ kg/litru (0,00046 %, sau 4,6 mg/litru) adică în total circa 360 de miligrame.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Prima energie de ionizare este mai mică decât a sodiului sau litiului, și decât a oricărui alt element (cu excepția franciului). Este mai reactiv decât potasiu dar mai puțin reactiv decât cesiu, se autoaprinde în apă eliberând hidrogen, se poate autoaprinde și în aer umed. Formează un amalgam cu mercur și aliaje cu aur, fier, sodiu și potasiu, dar nu și cu litiu.

COMPUȘI ANORGANICI: compuși halogenați (RbCl, RbBr, RbI, RbF, RbAg4I5), hidruri (RbH), sulfuri (Rb2S), hidroxizi (RbOH), oxizi (Rb2O, Rb6O, Rb9O2, RbO2), peroxizi (Rb2O2), azide (RbN3), carbonați (RbCO3), perclorați (RbClO4), permanganați (RbMnO4), sulfați (Rb2SO4), selenuri (Rb2Se).

COMPUȘI ORGANICI: acetat (RbCOOH), oxalat (RbC2O4).

RESURSE MINERALE: în pegmatite granitice, sub formă de oxizi (Rb2O), în minerale precum: lepidolit (1-2 %), ortoclaz (0-1 %), leucit (0-1 %), pollucit (0-1 %), carnalit (0-1 %), zinnwaldit (0-1 %). Pe insula Elba (Italia), a fost izolat un mineral denumit rubicine (varietate de microclin) cu până la 17,5 % rubidiu.

EXTRACȚIE: Prin cristalizare fracționată, împreună cu cesiu, din concentrate minerale de alumina (Cs,Rb)Al(SO4)2 x 12H2O, după circa 30 de etape succesive de purificare. Un procedeu alternativ extrage rubidul din Alkarb, un produs secundar din procesul de purificare a potasiului ce poate conține până la 21 % rubidiu și cesiu. În Canada (Bernic, Manitoba), principala sursă de cesiu și rubidiu o reprezintă mineralul pollucite (castorit), un zeolit bogat în metale alcaline: (Cs,Na)2Al2Si4O12 x 2H2O. Mai rar ca produs secundar în procesul de purificare a litiului, sodiului, aurului, sau altor metale.

PRODUCȚIE ANUALĂ: 2-4 tone pe an. Nu se raportează date statistice pentru producția de rubidiu metalic sau compuși ai săi.

VALOARE ECONOMICĂ: în jur de 90-100 dolari/gram la o puritate de 99,75 % (metalic). Pentru compuși prețul oscilează între 5-10 dolari/gram (acetat, bromură, clorură, nitrat).

UTILIZĂRI: aplicații laser, datarea radiometrică a rocilor de adâncime, tomografie cu emisie de protoni, pentru studii radioizotopice, ca standard de frecvență a rezonanței atomice pentru ceasuri de mare precizie (oscilator) și telecomunicații, ca material pirotehnic, sticlă specială (oglină) pentru fibre optice.

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: În contact cu țesuturile organice, rubidiul pur reacționează extrem de energic, producând arsuri și necroze sau autocombustie. Formează rapid compuși cu elementele nemetale (O, H, Cl,

S, N) motiv pentru care trebuie menținut în uleiuri minerale sau în atmosferă de gaz inert. Reactivitatea chimică este comparabilă cu a potasiului. În mod similar, clorura de rubidiu este o sare stabilă, puțin reactivă, solubilă în apă, metabolizată de organismele vii asemănător cu clorura de potasiu. Clorura de rubidiu-87 se utilizează pentru studiul permeabilității membranelor față de potasiu (canalele pentru potasiu), pentru a evalua perfuzia miocardică și geneza tulburărilor de ritm cardiac. Toxicitatea clorurii de rubidiu este comparabilă cu cea a clorurii de potasiu. Clorura de rubidiu se elimină din organism prin urină, este dializabilă. Hrana animalelor de casă conține rubidiu în concentrație în medie de 1-22 ppm (1-25 mg/kg).

TOXICITATE: Rubidiul pur este extrem de reactiv cu apa producând flacără deschisă sau explozii. Emană fum toxic, coroziv, iritant pentru ochi și mucoasa respiratorie. Clorura de rubidiu nu este toxică la concentrațiile existente în natură. Organismul uman conține circa 360 mg de rubidiu, dar în tratamentul depresiei s-au administrat doze de clorură de rubidiu de până la 720 mg/zi, fără efecte secundare notabile. Din acest motiv, izotopul Rb87 se utilizează extensiv pentru studii de farmacodinamie și metabolism celular (la fel ca potasiul se concentrează în spațiul intracelular). În organismul uman, semi-timpul plasmatic este de 30-45 zile. Este metabolizat în competiție cu potasiul, dar în doze mari este letal, prin hipopotasemie. Clorura de rubidiu este letală prin ingestie la doze de peste 4400 mg/kg corp (comparabil cu sarea de bucătărie).

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Salopetă, bonetă, mănuși, ochelari de protecție. Rubidiul pur se manevrează cu maximum de prudență, la fel ca potasiul metalic. Izotopii radioactivi necesită măsuri speciale pentru munca în mediu cu radiații. Rubidiul metalic trebuie ferit de contactul cu apa, cu aerul umed sau cu produse și țesuturi biologice. Se manevrează doar în atmosferă de gaz inert, sub nișă. Suprafețele contaminate accidental se spală cu multă apă. Incendiile nu se sting cu apă, spumă carbonică sau tetraclorură de carbon, ci doar cu materiale din clasa D: nisip sau cenușă (grafit). Incendiul se poate reaprinde după ce a fost stins, nu trebuie lăsat nesupravegheat. Aparatul pentru respirație este obligatoriu și echipament complet de protecție.

PROTECȚIA MEDIULUI: La concentrațiile existente în natură, sau prin procesele industriale de extracție și purificare, rubidiul nu reprezintă un pericol major pentru echilibrul natural. Izotopul Rb87 poate fi utilizat pentru studii geologice evolutive, sau pentru studii de farmacodinamie.

ISTORIC: A fost descoperit în Germania, în anul 1861, prin spectroscopie, de către Robert Bunsen și Gustav Kirchhoff în timp ce analizau o probă de lepidolit. Ca urmare a spectrului atomic de culoare roșu închis a fost denumit rubidiu, de la Latinescul rubidus. Din primele 150 de kilograme procesate, Kirchhoff și Bunsen au extras doar 0,24 % oxid de rubidiu, adică 360 de grame, iar după reducerea cu hidrogen au rezultat doar 0,51 grame de clorură de rubidiu. A fost al doilea element, după cesiu, descoperit prin spectroscopie. În anul 1908 s-a observat că rubidiul natural impresionează lent filmul fotografic, deci este radioactiv, dar încă nu era elaborată o teorie izotopică sistematică. Dezintegrarea rubidiului la stronțiu a fost demonstrată spre sfârșitul anilor 1940. Până în prezent, rubidiul a prezentat interes doar pentru cercetare științifică, sau în aplicații laser. După anul 1960 frecvența de rezonanță a atomului de rubidiu a fost utilizată ca standard pentru măsurători de precizie a timpului (ceasuri atomice).

DIVERSE: Datarea cu rubidiu-stronțiu este o metodă radiometrică utilizată pe larg în geologie pentru a evalua straturile de roci nealterate (de adâncime). Principiul este următorul: izotopii stabili ai stronțiului (Sr88 și Sr 86) se utilizează pentru a determina concentrația naturală a stronțiului în rocile respective, iar izotopul Sr87 (stabil), rezultat din dezintegrarea rubidiului se utilizează pentru a estima numărul de dezintegrări, știind că Rb87 se înjumătățește la 49 miliarde de ani (respectiv produce 670 Bq/g). Din raportul Rb87/Sr87 se poate deduce oarecum exact vechimea rocii respective (cu cât masa evaluată este mai mare, cu atât crește precizia determinării, dar nu se știe chiar exact cât Sr87 a fost inițial). Pentru o mai mare precizie, se prelevă cât mai multe probe, din puncte diferite ale zăcămintului și se face media. Spectrometrele calculează automat raportul Sr87/Sr86, presupus a fi constant în întreaga magmă de origine. Având densitate mică, atât rubidiul cât și stronțiu sunt mai ușoare decât alte metale din compoziție și se întâlnesc cu predilecție în straturile

superioare ale crustei, rar în manta. Metoda se utilizează uneori și în paleontologie, comparând stronțiu depus în oase cu cel din rocile adiacente oaselor fosilizate.

BIBLIOGRAFIE:

G. Leddicotte et all	The Radiochemistry of Rubidium
Frank Wagner	Rubidium and Rubidium Compounds
G. Faure et all	The Geochemistry of Rubidium and Strontium
Bengu Ertan	Rubidium Extraction
M. Mohammadi	Extraction of Rubidium form gold waste
T. Pinchback et all	Corrosion of Structural Alloys in Liquid Rubidium
Roger Wiens	Radiometric Dating
W. Compston et all	Rubidium-strontium dating of shales by the total-rock method
Fang Wang et all	Spectroscopy Study of Rubidium Spectrum Lamps
K. Suzuki et all	Small-sized rubidium oscillator
Daniel Adam Stek	Rubidium 86 D Line data
W. Riley et all	A History of the Rubidium Frequency Standard
W. Weidemann	Application critical parameters for rubidium standards
J. Nathanson	The Optical Properties of Rubidium
A. Kishinevski et all	Modification of glass cell walls by rubidium vapor
B. Zhdanov et all	Rubidium vapor laser pumped by two laser diode arrays
Anton Beynen	Rubidium in petfood
pubs.usgs.gov	Mineral Commodity Summary - Rubidium
indico.cern.ch	Rubidium material hazard analysis
carlroth.com	Rubidium Chloride Safety Data Sheet

38. Stronțiu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 38, simbol chimic Sr, grupa 2 (IIA), perioada 5, bloc (orbital) s, număr CAS 7440-24-6, număr CE 231-133-4, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p⁶, 5s² are 2, 8, 18, 8, 2 electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 87,62 u, rază atomică 215 picometri, rază de covalență 195 (+/- 10) pm, rază Van der Waals 249 pm, număr de oxidare +1, +2, bază tare, prima energie de ionizare 549,5 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1064,2 kJ/mol, a treia energie de ionizare 4138 kJ/mol, a patra energie de ionizare 5500 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 6910 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 8760 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 10230 kJ/mol, a opta energie de ionizare 11800 kJ/mol, a noua energie de ionizare 15600 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 17100 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: linii caracteristice intense la 422 nm și 461 nm, mai puțin intense la 408 nm, 641 nm, 650 nm și 688 nm. Spectrul integral se întinde de la 201,76 nm la 767,31 nm (NIST), respectiv de la 176,96 nm la 966,13 nm (Kurucz).

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare alb argintiu, lucios, solid, moale, punct de topire 777 grade Celsius (1050 K), punct de fierbere 1377 grade Celsius (1650 K), densitate 2,64 g/cm³, densitate lichid 2,375 g/cm³, energia de fuziune 7,43 kJ/mol, energia de vaporizare 141 kJ/mol, capacitatea termică molară 26,4 kJ/mol, volum molar 33,189 cm³/mol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 22,5 micrometri/(mK), viteza sunetului N/A, presiunea vaporilor 1 Pa la 523 C (796 K), 10 Pa la 609 C (882 K), 100 Pa la 717 C (990 K),

1000 Pa la 866 C (1139 K), 10 000 Pa la 1072 C (1345 K), 100 000 Pa la 1373 C (1646 K).

STRUCTURĂ: cristale cubice cu fețe centrate

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 132 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de $7,7 \times 10E+6$ S/m, paramagnetic, electronegativitate 0,95 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de $-92 \times 10E-6$ cm³/mol, conductivitatea termică este de 35,4 W(m-K), căldura specifică este de 306 J/(kg-K).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune N/A, rezistență la torsiune 6 GPa, duritate Moh 1,5 (lemn, plastic), duritate Brinell N/A, modul de elasticitate Young N/A.



ALTE PROPRIETĂȚI: potențialul electric reducător este de -2,89 V (față de -2,84 V pentru calciu și -2,92 V pentru bariu)

IZOTOPI: Sunt descriși 36 de izotopi, dintre care 4 sunt stabili: Sr84 (0,56 %), Sr86 (9,86 %), Sr87 (7 %), Sr88 (82,6 %). Alți 4 izotopi au timpul de înjumătățire măsurat în zile: Sr85 (65 zile), Sr89 (50 zile), Sr82 (25 zile), Sr83 (1,35 zile) iar Sr90 se înjumătățește în 28,9 ani. Toți izotopii au 38 de protoni și 35-70 de neutroni, după cum urmează: Sr73 (35, 25 ms), Sr74 (36,50 ms), Sr75 (37, 88 ms), Sr76 (38,7,9 s), Sr77 (39, 9 s), Sr78 (40, 159 s), Sr79 (41, 2,25 min), Sr80 (42, 106,3 min), Sr81 (43, 22,3 min), Sr82 (44, 25,36 zile), Sr83 (45, 32,4 ore), Sr84 (46, stabil), Sr85 (47, 64,85 zile), Sr86 (48, stabil), Sr87 (49, stabil), Sr88 (50, stabil), Sr89 (51, 50,57 zile), Sr90 (52, 28,9 ani), Sr91 (53, 9,63 zile), Sr92 (54, 2,66 ore), Sr93 (55, 7,42 min), Sr94 (56, 75,3 s), Sr95 (57, 23,9 s), Sr96 (58, 1 s), Sr97 (59, 429 s), Sr98 (60, 0,65 s), Sr99 (61,0,269 s), Sr100 (62, 202 ms), Sr101 (63, 118 ms), Sr102 (64, 69 ms), Sr103 (65, 50 ms), Sr104 (66, 30 ms). Izotopii Sr73-Sr85 se dezintegrează beta plus (la Rb). Izotopii Sr89-Sr104 se dezintegrează beta minus (la Y). Izotopi înrudiți sunt cei ai rubidiului (Rb73-Rb87) și yttriumului (Y89-Y104).

ALIAJE: cu aluminiu (Al80-97,5 %, Sr 2,5020 %), cu aluminiu, siliciu și mangan (Al 87 %, Si 12 %, Mn 1 %, Sr 0,02 %), cu magneziu și calciu în implanturi (Mg 99 %, Ca 0,4 %, Sr 0,3 %)

ABUNDENȚĂ: Este al 15 element ca abundență în scoarța terestră, la o concentrație medie de 370 ppm (0,037 %, 370 mg/kg), comparabil cu bariu (500 ppm) sau sulf (520 ppm). În solurile urbane, concentrația medie este ceva mai mare, în jur de 458 ppm. În Europa, concentrația medie în sol este de 95 mg/Kg, respectiv 89 mg/kg în solul humic. În apa mărilor și oceanelor, concentrația stronțului este în jur de $7,9 \times 10E-6$ (kg/l), adică 8 mg/litru, comparabilă cu siliciu (2 mg/litru), fluor (1,3 mg/litru) sau bor (4 mg/litru). În apa dulce, potabilă, concentrația medie este de 0,360 mg/litru (maxim 3,11 mg/litru). În Sistemul Solar, concentrația medie este de $2,2 \times 10E-5$ Kg/litru (22 mg/litru), iar în corpul omenesc se găsesc circa 320 mg de stronțiu, adică $4,6 \times 10E-6$ din masa corporală.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: prima și a doua energie de ionizare sunt mai mici decât la calciu și magneziu. Compușii halogenați și nitrați sunt solubili în apă (6-19 mol/100 moli de apă). În contact cu aerul se acoperă cu un strat subțire de oxid sau se autoaprinde. Reacționează chimic intermediar între calciu și bariu. Se dizolvă în amoniac formând o soluție de culoare albastru închis. Dislocuiește calciul din sărurile sale.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (SrO , SrO_2 , $\text{Sr}(\text{O}_2)_2$), hidroxizi ($\text{Sr}(\text{OH})_2$), halogenuri (SrF_2 , SrCl_2 , SrBr_2 , SrI_2), azide ($\text{Sr}(\text{N}_3)_2$), fluorosilicați (SrSiF_6), nitriți ($\text{Sr}(\text{NO}_2)_2$), nitrați ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$), sulfiți (SrSO_3), sulfatați (SrSO_4), selenatiți (SrSeO_4), cromatiți (SrCrO_4), cloratiți ($\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$), bromatiți ($\text{Sr}(\text{BrO}_3)_2$), percloratiți ($\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$)

COMPUȘI ORGANICI: carbonați (SrCO_3), acetatiți ($\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), oxalatiți ($\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_2)$), malonatiți ($\text{Sr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)$), succinatiți ($\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2)$), benzoatiți ($\text{Sr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})$)

RESURSE MINERALE: Principalele surse sunt mineralele celestit (57 %) și strontianit (60 %). Este prezent în concentrații detectabile în numeroase minerale bogate în calciu, în special în cele cu origine biogenă: aragonit, piroclor, lepidolit, amazonit, pollucit, microclin, zinnwaldit, muscovit, rhodizit, biotit.

EXTRACȚIE: Carbonatul de stronțiu (stronțianit) se extrage din sulfatul de stronțiu (celestit) fie cu soluție de carbonat de calciu, fie prin calcinare și dizolvare în apă, precipitat apoi cu bioxid de carbon. Stronțiu metalic se produce prin reducerea oxidului de stronțiu cu aluminiu, sau prin electroliză.

PRODUCȚIE ANUALĂ: Se exploatează sub forma mineralului celestin (SrSO_4), cei mai mari producători fiind: China (150 000 t), Spania (90 000 t), Mexic (70 000 t), Argentina (10 000 t), Maroc (2 500 t). Anual se produc în jur de 350 000 tone.

VALOARE ECONOMICĂ: Ca reactiv chimic, stronțiul metalic se comercializează la prețuri în jur de 1-25 dolari/gram (1 000-25 000 dolari/kg). Mineralul celestit se vinde ca flori de mină, la prețuri cuprinse între 50-400 dolari/geodă. Valoarea globală a comerțului cu stronțiu este în jur de 0,5 miliarde de dolari/an. Prețul celestitului ca mineral industrial a crescut de la 6 dolari/tonă în anul 1914 la 23 000 dolari/tonă în anul 1939 și 43 000 dolari/tonă în anul 1941, utilizat în industria zahărului.

UTILIZĂRI: sticlă impermeabilă (dar netransparentă) pentru radiații X (în tuburi catodice), în industria ceramică și în industria sticlei, în studii biologice pentru metabolismul calciului, pentru materiale fotoluminescente (aluminatul de stronțiu, gloanțe trasor), ca material pirotehnic (carbonatul de stronțiu) pentru culoarea roșu, pentru producția de magneți (ferrită), în producția de pastă de dinți (clorura de stronțiu), pentru tratamentul metastazelor osoase (Sr^{89}), ca sursă de căldură pentru generatoare termoelectrice (Sr^{90} în loc de plutoniu), în aliaje cu aluminiu, ca înălbitor în producția de zahăr tos, în electrozi de sudură.

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Stronțiul nu este un microelement vital pentru organismele vii, dar unele protozoare (*Acantharea*) utilizează stronțiu în loc de calciu pentru formarea unui schelet rigid de susținere. În organismul uman stronțiul dislocuiește calciul și se depune în oase (în mod normal nu mai mult de 1/2000-1/1000 din calciu). Stronțiul stabil nu prezintă în mod normal nici un pericol pentru sănătate, dar o dată metabolizat este foarte greu de eliminat și se acumulează. În concentrații mari produce tulburări ale metabolismului osos și tulburări ale transmisiei neuro-musculare. Aportul zilnic prin apa potabilă oscilează între 0,275 și 0,780 mg/zi, iar aportul alimentar adaugă alte 1,2-2,3 mg de stronțiu/zi (în special prin salate, cereale și produse lactate). În doze mici (sub 5 mg/zi), stronțiul crește densitatea oaselor și scade incidența cariei dentare. În doze mai mari de 5 mg/zi produce rahitism sau distrofie musculară. Este probabil că acumularea stronțiului se asociază pozitiv și cu fenomenul de îmbătrânire precoce.

TOXICITATE: Stronțiul metalic este coroziv și iritant pentru țesuturi, produce arsuri asemănătoare calciului

metalic. Toxicitatea este comparabilă cu a calciului. Ingerat accidental poate produce salivație, vărsături, colici abdominale, diaree, insuficiență respiratorie, boală trombotică, infarct miocardic. Carbonatul de calciu poate fi letal, dacă este inhalat. Concentrația maximă admisă în aerul inhalat este de 0,0005 mg/m³ în cazul epunerii profesionale. Clorura de stronțiu este toxică pentru viețuitoarele acvatice începând de la concentrații de 40 mg/litru, iar pentru organismele terestre DL50 începe de la concentrații de 2250 mg/kg corp. Prin acumulare în organism produce osteodistrofie și miotonie. Izotopul Sr90 este un produs al dezintegrării uraniului, prezent printre produșii de reacție din centralele termionucleare. Accidentul de la Centrala Nucleară Cernobyl a contaminat o arie de peste 30 000 de kilometri pătrați (300 x 100) cu mai mult de 10 000 Bq/m² (de 100 de ori peste limita normală).

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Stronțiul metalic se păstrează exclusiv în hidrocarburi (ulei mineral) ferit de contactul cu apa sau aerul umed. Echipament de protecție standard: salopetă, bonetă, mănuși, ochelari, mască de față. Zonele contaminate minor se spală cu apă din abundență. În caz de incendiu nu se utilizează apă, zăpadă carbonică sau produși halogenați. Fumul emanat în timpul incendiului este toxic. Rezidurile de stronțiu nu se varsă în sistemul de canalizare. Din apele uzate poate fi acumulat și îndepărtat cu ajutorul unor specii de alge (*Scenedesmus spinosus*, *Closterium moniliferum*).

PROTECȚIA MEDIULUI: Deși nu are nici un rol fiziologic, stronțiul este preluat de plante și concentrat în țesuturi, dislocuind calciul. S-au determinat măsurători de până la 240 Bq/g pentru stronțiul radioactiv acumulat în unele plante rădăcinoase. Țesuturile vii nu fac nici o diferență între stronțiul stabil și cel radioactiv, ca urmare asimilarea stronțiului radioactiv poate fi diminuată competitiv prin administrare de stronțiu stabil. La concentrațiile din natură stronțiul nu reprezintă un pericol ecologic, dar concentrațiile pot crește exponențial în cazul unor accidente nucleare sau industriale.

ISTORIC: A fost descoperit în anul 1787 de medicul militar William Cruickshank într-un zăcământ de plumb de lângă localitatea Strontian, din Scoția, de unde și denumirea noului element, propusă de profesorul Thomas Hope de la Universitatea Glasgow. Sir Humphry Davy a izolat pentru prima dată stronțiul metalic, prin electroliză, în anul 1808. Prima aplicație a constat din catalizarea procesului de cristalizare a zahărului tos din sfecla de zahăr cu hidroxid de stronțiu. La începutul secolului XX sute de mii de tone de hidroxid de stronțiu se utilizau anual doar în industria zahărului. După anul 1950 principala sursă de extracție a stronțiului a devenit mineralul celestite (celestine SrSO₄), un produs natural al protozoarelor din familia Acantharea prezent în cantități mari în sedimente marine carbonatate. După anii 1950, izotopi radioactivi ai stronțiului au fost identificați ca produși de dezintegrare ai uraniului. Stronțiul-90 este utilizat în medicina nucleară pentru evaluarea metabolismului osos. După anii 1960 circa 75 % din producție a fost utilizată pentru producerea tuburilor catodice pentru televizoare.

DIVERSE: În procesul de purificare a zahărului melasa se amestecă la temperaturi de peste 100 grade Celsius cu o soluție de hidroxid de stronțiu, iar apoi soluția este agitată pentru a precipita disucratul de stronțiu. După spălare și filtrare, precipitatul este spălat din nou în soluție de hidroxid de stronțiu, apoi dizolvat în soluție rece de hidroxid. După câteva zile, soluția se tratează cu bioxid de carbon pentru a precipita stronțiul sub formă de carbonat de stronțiu. Soluția este apoi spălată cu apă și deshidratată, pentru a forma cristale de zahăr. În principiu, tot stronțiul se reciclează. După calcinare este dizolvat în apă pentru a forma din nou hidroxid de stronțiu, dar purificarea nu este niciodată chiar perfectă. Alternativ, extragerea zahărului din melasă se poate face cu hidroxid de calciu, sau cu hidroxid de bariu, dar nici una dintre metode nu este chiar perfectă.

BIBLIOGRAFIE:

Stanley Skoryna	Handbook of Stable Strontium
Charles Harness	Strontium Minerals
Peter Watts et all	Strontium and Strontium Compounds

A. Schreck et all	Strontium A Materials Survey
G. Faure et all	Strontium Isotope Geology
McArthur et all	Strontium isotope stratigraphy
T. Nedobukh et all	Strontium: Source, Occurrence, Properties and Detection
N. Poluehktov et all	Analytical chemistry of strontium
Edward Delden	Standard Fabrication Practices for Cane Sugar Mills
M. Timpel et all	The role of strontium in modifying aluminium-silicon alloys
O. Okwonna	The influence of Strontium on the Hardness of Al-Si-Mn Alloy
Hao Peng et all	Strontium in public drinking water and associated public health risks
A. Burger et all	Strontium in the environment
V. Hollriegel et all	Strontium in the Environment and Possible Human Health Effects
D. Gupta et all	Behaviour of Strontium in Plants and the Environment
P. Pathak et all	Strontium Contamination in the Environment
Louis Ahrens	Measuring Geologic Time by the Strontium Method
Andrew Sillen et all	Strontium and paleodietary research
M. Cohen-Solal	Strontium overload and toxicity: impact on renal osteodystrophy
M. Chowdhury et all	Strontium - Fish Physiology
carlroth.com	Strontium chloride hexahydrate Safety Data Sheet

39. Ytriu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 39, simbol chimic Y, grupa 3 (IIIB), perioada 5, bloc (orbital) d, număr CAS 7440-65-5, număr CE 231-174-8, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p⁶, 4d¹, 5s² are 2, 8, 18, 9, 2 electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 88,906 u, rază atomică 180 picometri, rază de covalență 190 (+/- 7) pm, rază Van der Waals N/A, număr de oxidare +1, +2, +3, bază slabă, prima energie de ionizare 600 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1180 kJ/mol, a treia energie de ionizare 1980 kJ/mol, a patra energie de ionizare 5847 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 7430 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 8970 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 11190 kJ/mol, a opta energie de ionizare 12450 kJ/mol, a noua energie de ionizare 14110 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 18400 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: linii caracteristice atomului de yttriu sunt la 371,03 nm, 398,80 nm și 467,49 nm. Spectrul complet este complex și se întinde de la 294,84 nm la 726,42 nm cu linii ample la: 449,17 nm, 490,61 nm, 546,65 nm, 560,63 nm, 653,86 nm (NIST), respectiv de la 224,30 nm la 883,59 nm cu linii intense la: 317,31 nm, 434,88 nm, 449,17 nm, 483,99 nm, 513,52 nm, 546,65 nm, 560,63 nm, 653,86 nm, 734,65 nm, 832,96 nm (Kurucz).

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare alb argintiu, lucios, solid, moale, punct de topire 1526 grade Celsius (1799 K), punct de fierbere 2930 grade Celsius (3203 K), densitate 4,472 g/cm³, densitate lichid 4,24 g/cm³, energia de fuziune 11,42 kJ/mol, energia de vaporizare 363 kJ/mol, capacitatea termică molară 26,53 kJ/mol, volum molar 19,894 cm³/mol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 10,6 micrometri/(mK), viteza sunetului 3300 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 1610 C (1883 K), 10 Pa la 1802 C (2075 K), 100 Pa la 2047 C (2320 K), 1000 Pa la 2354 C (2627 K), 10 000 Pa la 1072 C (2763 K), 100 000 Pa la 3334 C (3607 K).

STRUCTURĂ: cristale prismatice hexagonale strâns împachetate. Oxidul de yttrium este sub forma de cristale cubice, stabile până la temperaturi de 1800 grade Celsius

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 596 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de $1,8 \times 10^6$ S/m, paramagnetic, electronegativitate 1,3 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de $5,921 \times 10^{-9}$ m³/mol, conductivitatea termică este de 17,2 W/(m-K), căldura specifică este de 306 J/(kg-K).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 41,2 GPa, rezistență la torsiune 26,6 GPa, duritate Moh N/A, duritate Brinell 200-586 MPa, modul de elasticitate Young 65,3 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: Sunt intermediare între pământurile rare și scandiu sau aluminiu. Este moale, cu luciu metalic, puternic cristalizat, foarte reactiv, se autoaprinde în aer dacă este pulverizat.

IZOTOPI: Sunt descriși 32 de izotopi dintre care doar Y89 este stabil, prezent în natură, iar alți trei izotopi se înjumătățesc în interval de câteva zile: Y88 (106,6 zile), Y91 (58,5 zile), Y87 (3,4 zile), Y90 (2,7 zile). Toți izotopii au 39 de protoni și 37-69 de neutroni, după cum urmează: Y76 (37, 500 ns), Y77 (38, 63 ms), Y78 (39, 54 ms), Y79 (40, 14,6 s), Y80 (41, 30,1 s), Y81 (42, 79,4 s), Y82 (43, 8,20 s). Y83 (44, 7 min), Y84 (45, 39,5 min), Y85 (46, 2,68 ore), Y86 (47, 14,74 ore), Y87 (48, 79,8 ore), Y88 (49, 106,6 ore), Y89 (50, stabil), Y90 (51, 64 ore), Y91 (52, 58,5 zile), Y92 (53, 3,54 ore), Y93 (54, 10,2 ore), Y94, (55, 18,7 min), Y95 (56, 10,3 min), Y96 (57, 5,34 s), Y97 (58, 3,75 s), Y98 (59, 0,54 s), Y99 (60, 1,47 s), Y100 (61, 735 ms), Y101 (62, 426 ms), Y102 (63, 300 ms), Y103 (64, 224 ms), Y104 (65, 180 ms), Y105 (66, 60 ms), Y106 (67, 50 ms), Y107 (68, 30 ms), Y108 (69, 20 ms). Izotopii Y76-Y88 se dezintegrează beta plus (la Sr). Izotopii Y90-Y106 se dezintegrează beta minus (la Zr). Izotopi înrudiți sunt cei ai: stronțului (Sr76-Sr88) și zirconului (Zr90-Zr106). Cel mai utilizat este izotopul Y90, în echilibru cu izotopul parental Sr90, rezultat din dezintegrarea uraniului.

ALIAJE: cu aluminiu (YAG are duritatea 8,5), cu ceriu și aluminiu (este fosforescent, pentru LED-uri), cu neodimium, erbium sau ytterbium în laser infra-roșu pentru tăierea metalelor, cu magneziu crom, molibden, titan sau zirconiu pentru a le crește duritatea, cu vanadiu ca deoxidant, cu mangan și indiu ca pigment albastru intens (YInMn blue)

ABUNDENȚĂ: Este al 29 element ca abundență în scoarța terestră (exclusiv sub formă de compuși) la o concentrație medie de 33 ppm (0,0033 %, adică 33 mg/kg). În solurile urbane concentrația medie este de 23,4 ppm (23,4 mg/kg) cu limite extreme între 10 ppm și 150 ppm. În apa mărilor și oceanelor este la o concentrație medie de $1,3 \times 10^{-11}$ kg/litru (13 părți per miliard/13 nanograme/litru). În corpul omenesc masa totală este în jur de 6×10^{-7} Kg (adică în jur de 6 miligrame). Laptele conține în jur de 4 ppm (mg/litru), legumele și plantele între 20 ppm și 100 ppm, iar semințele până la 700 ppm.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Cea de a treia energie de ionizare este mai mică decât a celorlalte elemente chimice, comparabilă doar cu cerium (1949), gadolinium (1990) sau uraniu (1900). Ca urmare, formează

preferențial compuși în starea de oxidare +3. În contact cu aerul sau cu apa se acoperă rapid cu o crustă de oxid, groasă de circa 10 microni, dar pudra metalică reacționează violent, cu eliberare de hidrogen și oxigen. Este aproape exclusiv trivalent.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (Y_2O_3), halogenuri (YF_3 , YCl_3 , YBr_3), oxicloriguri (Y_3O_4Cl), hidroxizi ($Y(OH)_3$), sulfuri (Y_2S_3), sulfati ($Y_2S_3O_{12}$), selenuri (Y_2Se_3), hidruri (YH_2 , YH_3), carburi (Y_2C_3 , YC_2), nitruri (YN), nitrați ($Y(NO_3)_3$), arsenati ($YAsO_4$),

COMPUȘI ORGANICI: oxalat ($Y_2(C_2O_4)_3$), formiat, acetat, propionat, butirat

RESURSE MINERALE: sub formă de fosfat de yttriu (YPO_4) în mineralul xenotim (44-62 %). Sub formă de oxid (Y_2O_3) împreună cu niobiu în mineralul fergusonit (25-45 %). Sub formă de silicat polimetalic, împreună cu cerium, lanthan și niobiu în mineralul ytterbit (gadolinit). Industrial se exploatează din mineralul uraninit (0-4 %), ca produs secundar al purificării uraniului. Este prezent în alte 124 de minerale alături de pământuri rare, dintre care 53 sunt silicați, 27 sunt carbonați și 20 sunt oxizi. Exemple: bastnasit (0,1 %), monazit (2-3 %), samarskit, davidit, yttriateit, yttriotungsttit, horvathit, lecoquite, formanit, chernovit. Depozitele de cărbune conțin și cantități variabile de yttrium și pământuri rare (0,1-1,4 %).

EXTRACȚIE: Se extrage și purifică împreună cu alte pământuri rare din grupa lanthanidelor, apoi se separă densimetric (este mai ușor decât lanthanidele). Metalele se extrag din minereu prin digestie cu acid sulfuric și apoi se separă densimetric prin cromatografie pe rășini schimbătoare de ioni. Oxalatul de yttriu poate fi precipitat în soluție de acid oxalic, din care oxidul se obține prin încălzire în atmosferă de oxigen.

PRODUCȚIE ANUALĂ: În jur de 600 de tone/an în anul 2001, a crescut la 6 400 de tone în anul 2014 și 8 800 de tone în anul 2022, principalul producător fiind China

VALOARE ECONOMICĂ: Prețul mediu oscilează între 35-60 dolari/kilogram pentru yttrium metalic și 3-5 dolari/kg pentru oxidul de yttrium mineral.

UTILIZĂRI: în producția de fosfor și substanțe fosforescente (ecrane Tv CRT, LED-uri), produse ceramice, produse electronice, sticlă termorezistentă, aliaje metalice, ca produs de sinterizare în producția de silicon, catalizator în reacții de polimerizare, pentru electrozii din bujie, în filtre magnetice pentru microunde, ca agent de marcaj în explorări medicale, în superconductori, în baterii cu litiu, pentru pietre prețioase semi-sintetice

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu are nici un rol cunoscut în fiziologia plantelor sau animalelor. Ajuns în organism, yttrium este transportat de albumine și eliminat parțial prin urină, legat de proteine. În doze mari se distribuie în toate spațiile lichidiene și poate produce tromboze sau fibroze pleurale și peritoneale.

TOXICITATE: Yttrium metalic poate fi extrem de toxic, iritant și coroziv pentru țesuturile umane, poate produce arsuri de diferite grade. Compușii hidrosolubili sunt moderat toxici, iar cei insolubili au o toxicitate redusă. Prin inhalare produce edem pulmonar și exudat pleural. Expunerea profesională cronică la pulberi de yttrium rezultă în boli pulmonare cronice și insuficiență respiratorie. Limita maximă admisibilă pentru pulberi în aerul inspirat este de 1 mg/m³ în mediul profesional. Începând de la concentrații de 500 mg/m³ pulberile de yttrium reprezintă un pericol imediat pentru viață și sănătate. Pulverea de yttrium este inflamabilă, în prezența apei se poate autoaprinde spontan. Pentru oxidul de yttrium concentrația maximă admisă în aerul inspirat este între 4-10 mg/m³, iar în caz de ingestie involuntară (este insolubil) toxicitatea este asemănătoare cu sarea de bucătărie (DL50 = 5 000 mg/kg corp), dar poate produce tubulopatie renală și distrofie hepatică.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Salopetă, cască sau bonetă, mănuși, ochelari sau mască de față, mască

respiratorie, echipament profesional pentru stingerea incendiilor. Încendiile se pot stinge cu mijloace obișnuite, inclusiv cu apă. Compușii yttrului nu trebuie semnalati prin semne distinctive de pericol, dar pudra de yttrium trebuie marcată ca produs inflamabil și exploziv. Se evită contactul, inhalarea sau ingestia accidentală.

PROTECȚIA MEDIULUI: Cantitățile procesate sunt prea mici pentru a impune un factor de risc asupra mediului. Este însă important ca yttriumul, alături de metalele din clasa pământurilor rare, să fie recuperat din toate sursele primare sau secundare, în special din instalațiile metalurgice și din cenușa termocentralelor pe cărbune, deoarece procesul de extracție din zăcămintele implică procesarea unor volume foarte mari de material steril.

ISTORIC: A fost descoperit în anul 1787, în cariera din satul Ytterby (Stockholm) de către chimistul Carl Axel Arrhenius, ca parte a unui mineral pe care l-a denumit ytterbite. Doi ani mai târziu, Johan Gadolin a identificat în mineralul ytterbite un nou oxid, pe care Anders Gustaf Ekeberg l-a denumit apoi yttria. Friedrich Wohler a fost primul chimist care a izolat yttrium metalic, în anul 1828, prin reducerea clorurii de yttrium cu potasiu. În anul 1842, Carl Gustaf Mosander a izolat două tipuri diferite de oxizi: YO maro închis și Y₂O₃ incolor, alături de oxid de terbiu galben și oxid de erbiu roz. În deceniile următoare au fost identificate alte 7 metale din seria lanthanidelor, denumită pe atunci seria lui Gadolin. Până în anul 1920, simbolul chimic a fost Yt, înlocuit apoi treptat cu Y. În anul 1987, Georg Bednorz și Karl Müller, de la IBM Zurich, au descoperit că oxidul de bariu, cupru și yttrium (YBa₂Cu₃O₇) are proprietăți superconductoare la temperaturi mai mari decât -238 Celsius (35 K) ce se mențin până la temperaturi de -180 grade Celsius (93 K), proprietăți ce pot fi exploatate pentru super-magneți și imagistică prin rezonanță magnetică.

DIVERSE: Yttrium este un aditiv special în aliajele polimetalice ale magneziului (de tip Elektron), în special dacă este asociat cu neodimium (3,25 %), pentru a crește rezistența la uzură a unor piese din industria aero-nautică sau auto-moto. Yttrium contribuie la aceste aliaje în procent de 2, 4 sau 6 %, solubilitatea maximă a pudrei de yttrium în magneziu topit fiind de 11 %, la temperaturi de 567 grade Celsius. Aliajele moderne ale magneziului asociază și 0,5 % zirconiu, pentru a crește performanța aliajelor la temperaturi înalte. Prin adăugare de yttrium, rezistența la compresiune a magneziului crește de la 50 MPa la 70-100 MPa. Dacă se adaugă aluminiu și zinc (Mg 80 %, Al 15 %, Zn 5 %, Y 0,25 %) rezistența la compresiune crește până la 415 MPa.

BIBLIOGRAFIE:

Christine Moore	Rare-Earth Elements and Yttrium
V. Seredin et all	Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium
R. Lambert et all	Yttrium geochemistry applied to petrogenesis utilizing Ca-Y relationships
Antonio Lanzirotti	Yttrium zoning in metamorphic garnets
C.T. Horovitz	Biochemistry of scandium and Yttrium
Zhiqui Zhang et all	Purification of yttrium
M. Socjusz-Podosek	Effect of Yttrium on structure and mechanical properties of Mg alloys
M. Wang et all	Effects of rare earth Yttrium on microstructure of Mg-Al-Zn alloy
Robert Synder	Yttrium-Aluminium Alloy Studies
Z. Lu, T.Liu, W. Porter	Role of yttrium in glass formation of Fe-based bulk metallic glasses
F. Schmidt et all	Yttrium-tin alloy system
BJ Tickner et all	The use of yttrium in medical imaging and therapy
C. Curtis	Properties of Yttrium Oxide Ceramics
D. Wood et all	Effect of Impurities on the Optical Properties of Yttrium Ion Garnet
M. Favot et all	Rare-earth elements in the circular economy: The case of yttrium
V. Innocenzi et all	Yttrium recovery from primary and secondary sources
Leonard Walker	Radioactive Yttrium 90: properties, biological behavior, clinical uses

pubs.us.gov
carlroth.com

Mineral commodity Summary - Yttrium
Yttrium oxide - Safety Data Sheet

40. Zirconiu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 40, simbol chimic Zr, grupa 4 (IVB), perioada 5, bloc (orbital) d, număr CAS 7440-67-7, număr CE 231-176-9, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p⁶, 4d², 5s² are 2, 8, 18, 10, 2 electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 91,224 u, rază atomică 160 picometri, rază de covalență 175 (+/- 7) pm, rază Van der Waals N/A, număr de oxidare (-2, 0, +1, +2, +3), +4, amfoteric, prima energie de ionizare 640,1 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1270 kJ/mol, a treia energie de ionizare 2218 kJ/mol, a patra energie de ionizare 3313 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 7752 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 9500 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: linii caracteristice de mare intensitate la 468,79 nm, 471,01 nm și 507,03 nm. Spectrul integral se întinde de la 237,44 nm la 796,35 nm (NIST), respectiv de la 235,32 nm la 982,26 nm, cu linii de mare intensitate la 256,74 nm, 291,82 nm, 323,41 nm, 325,43 nm, 328,58 nm, 332,68 nm, 339,79 nm, 354,26 nm, 369,74 nm, 396,38 nm, 398,95 nm, 400,49 nm, 415,38 nm, 437,97 nm, 447,06 nm, 460,26 nm, 471,91 nm, 496,22 nm, 515,80 nm, 586,95 nm, 631,30 nm, 692,23 nm, 720,16 nm, 741,14 nm, 901,52 nm (Kurucz). În ansablu, spectrul este complex cu multe linii între 500 și 500 nm (galbem portocaliu).

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare alb gri, lucios, solid, moale, punct de topire 1852 grade Celsius (2125 K), punct de fierbere 4377 grade Celsius (4650 K), densitate 6,52 g/cm³, densitate lichid 5,8 g/cm³, energia de fuziune 14 kJ/mol, energia de vaporizare 591 kJ/mol, capacitatea termică molară 25,36 kJ/mol, volum molar 14,022 cm³/mol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 5,7 micrometri/(mK), viteza sunetului 3800 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 2366 C (2639 K), 10 Pa la 2618 C (2891 K), 100 Pa la 2924 C (3197 K), 1000 Pa la 3302 C (3575 K), 10 000 Pa la 3780 C (4053 K), 100 000 Pa la 4405 C (4678 K).

STRUCTURĂ: cristale prismatice hexagonale strâns împachetate la temperatura camerei (Zr-alpha). La temperaturi de peste 863 Celsius se cristalele devin cubice, central centrate (Zr-beta).

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 421 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de 2,4 x 10E+6 S/m, paramagnetic, electronegativitate 1,33 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de 1,53 x 10E-9 m³/mol, conductivitatea termică este de 22,6 W/(m-K), căldura specifică este de 270 J/(kg-K).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 91,1 GPa, rezistență la torsiune 33 GPa, duritate Moh 5 (apatit, sticlă) 6,5-7 pentru oxidul de zirconiu, duritate Brinell 638-1880 MPa, modul de elasticitate Young 88 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: Este un metal de tranziție tare, asemănător cu hafnium, folosit ca material refractar (rezistent termic), opacifiant (index de reflexie foarte mare), anticoroziv. Este moale, maleabil, ductil, dar prin impurități devine tare și casant. Pulberea este puternic inflamabilă.

IZOTOPI: Sunt descriși 32 de izotopi ai zirconului, dintre care 5 stabili: Zr90 (51,5 %), Zr91 (11,2 %), Zr92 (11,7 %), Zr94 (17,4 %), Zr96 (2,8 %). Alți doi izotopi au un timp lung de înjumătățire: Zr93 (1,5 milioane de ani), Zr88 (83,4 zile). Toți izotopii au 40 de protoni și 38-70 neutroni, după cum urmează: Zr78 (38, 50 ms), Zr79 (39, 56 ms), Zr80 (40, 4,6 s), Zr81 (41, 5,5 s), Zr82 (42, 32 s), Zr83 (43, 41,6 s), Zr84 (44, 25,9 min), Zr85 (45, 7,86 min), Zr86 (46, 16,5 ore), Zr87 (47, 1,68 ore), Zr88 (48, 83,4 zile), Zr89 (49, 78,41 ore), Zr90 (50, stabil), Zr91 (51, stabil), Zr92 (52, stabil), Zr93 (53, 1,53 milioane ani), Zr94 (54, stabil), Zr95 (55, 64 zile), Zr96 (56, 2 x 10E+19 ani), Zr97 (57, 16,7 ore), Zr98 (58, 30,7 s), Zr99 (59, 2,1 s), Zr100 (60, 7,1 s), Zr101 (61, 2,3 s), Zr102 (62, 2,9 s), Zr103 (63, 1,3 s), Zr104 (64, 1,2 s), Zr105 (65, 0,6 s), Zr106 (66, 200 ms), Zr107 (67, 150 ms), Zr108 (68, 80 ms), Zr109 (69, 60 ms), Zr110 (70, 30 ms). Izotopii Zr79-Zr89 se dezintegrează beta plus (la Y), iar izotopii Zr93-Zr108 se dezintegrează beta minus (la Nb). Izotopi înrudiți sunt cei ai yttriumului (Y79-Y89) și niobiului (Nb93-Nb108). Izotopul Zr93, este un produs de dezintegrare al uraniului, produs în reactoarele nucleare la o rată de 6,3 %.

ALIAJE: cu staniu (0,25-1,7 %) și niobiu (0,8-2,8 %) în aliaje de tip Zircaloy, ZIRALO, E110, E125, E635 sau M5, pentru tuburile barelor de uraniu. Unele aliaje pot conține și Fe (0,07 %-0,24 %), Cr (0,05-0,15 %) sau Ni (0,03-0,08 %) la care se adaugă oxigenul (900-1400 mg/kg). Prin impurități, devine tare, rezistent la coroziune, dar penetrabil față de hidrura de zirconiu (hidrogen).

ABUNDENȚĂ: Este al 18-lea element ca abundență în scoarța terestră la o concentrație medie de 165 ppm (0,0165 %, 165 mg/kg). În solurile urbane concentrația medie este de 255 ppm (mg/kg) iar în apa mărilor și oceanelor concentrația medie este de 3 x 10 E-11 kg/litru, adică în jur de 0,03 micrograme/litru, comparabilă cu argint sau niobiu. În corpul omenesc se găsesc circa 250 miligrame de zirconiu.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Cea de a patra energie de ionizare este mai mică decât a altor metale, comparabilă doar cu lanthanidele sau niobiu. Ca urmare, compușii chimici sunt preferențial în starea de oxidare +4, deși poate reacționa amfoteric. Rezistă bine la acizi slabi, substanțe alcaline și apă sărată, dar se dizolvă în acid clorhidric sau în acid sulfuric, în special în prezența fluorului. Este la 5-lea cel mai electronegativ element (după hafniu, yttriu, lanthan și actiniu).

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (SrO₂), zirconați (Na₂ZrO₃, CaZrO₃, ZrSiO₄), fluorozirconați (Na₂ZrF₆), hidruri (ZrH, ZrH₂, ZrH₄), compuși divalenți (ZrB₂, ZrSi₂), halogenuri (ZrBr₃, ZrBr₄, ZrCl₃, ZrCl₄, ZrI₃, ZrI₄), carburi (ZrC), sulfatați (Zr(SO₄)₂), nitratați (Zr(NO₃)₄), fosfați (Zr(HPO₄)₂).

COMPUȘI ORGANICI: reactiv Rosenthal, reactiv Schwartz, ciclopentadienil, tetrabenzil, propionat, stearat, lactat, ciclosilicat

RESURSE MINERALE: sub formă de ZrO₂ în baddeleyit (96-99 %) și zircon (63-67 %), prezent în piroclor (0-1 %) și în alte 140 de minerale. Este prezent ca mineral accesoriu în roci vulcanice sau metamorfice, în special în pegmatite mafice și roci carbonatitice, frecvent asociat cu zăcăminte de plumb și uraniu.

EXTRACȚIE: Din pudră de zircon (ZrSiO₄) prin topire în mediu cu grafit se extrage nitrura carbonică de zirconiu, clorinată apoi și redusă cu magneziu pentru a forma clorură de magneziu și zirconiu, separat prin distilare. Se formează un burete de zirconiu, ce este apoi compactat sau topit în lingouri.

PRODUCȚIE ANUALĂ: circa 900 000 de tone/an, rezervele globale fiind estimate la peste 60 milioane de tone.

VALOARE ECONOMICĂ: În ultimele două decenii, prețul zirconului mineral a crescut de la 360 dolari/tonă la 840 dolari/tonă iar prețul zirconului metalic a scăzut de la 40 000 dolari/tonă la 23 000 dolari/tonă.

UTILIZĂRI: cristale pentru pietre prețioase sintetice, containere pentru acid sulfuric, containere pentru material radioactiv (barele de uraniu), proteze și implanturi, în stomatologie pentru coroane și obturații, lămpi de tip blitz, echipament chimic, în aliaje metalice anticorozive, catalizatori pentru producția de polipropilen sau pentru procese de alkilare, pentru capse detonatoare, în filtre de dializă pentru a fixa ureea, materiale ceramice, materiale refractare (are expansiunea termică foarte mică)

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu are nici un rol cunoscut în fiziologia plantelor sau animalelor. Aportul zilnic prin alimentație este în jur de 4 mg, provenind din: cereale (2,5 mg/kg), spanac (0,55 mg/kg), ouă (1,25 mg/kg), carne (0,75 mg/kg).

TOXICITATE: Zirconiul metalic în combinație cu oxigenul este detonant la temperaturi înalte, iar pudra de zirconiu se autoaprinde. Expunerea directă la pudră de zirconium metalic poate provoca iritații ale pielii, iar prin ingestie poate produce anemii, prin hemoliză. Dintre izotopii radioactivi Zr⁹³ se găsește în natură și are o remanență foarte mare (1/2 = 1,5 milioane de ani). Zirconiul metalic nu este toxic, deoarece se acoperă rapid cu un strat fin de oxid (se utilizează în implanturi). Compușii zirconului sunt în general puțin toxici, dar inhalarea de fumuri produce fibroze pulmonare severe, iar în contact cu ochiul pot produce arsuri chimice. Pentru oxidul de zirconiu DL50 este de 5000 mg/kg corp. Pentru fauna acvatică oxidul de zirconiu este toxic începând de la concentrații de 100 mg/litru.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Echipament standard de protecție: salopetă, bonetă, mănuși, ochelari, mască de față, la nevoie și mască respiratorie. Limita maximă admisibilă a pulberilor de zirconiu în aerul inspirat este de 5 mg/m³. În caz de incendiu, materialul se lasă să ardă sau se stinge cu mijloace din clasa D (nisip, cenușă), deoarece apa și spuma carbonică augumentează arderea (pericol de explozie).

PROTECȚIA MEDIULUI: Poluarea mediului cu pulberi de zirconiu ca urmare a industriei miniere sau metalurgice nu are decât rare ori impact asupra mediului, cu efecte strict localizate la zona de contaminare. În schimb au fost deja repetate accidente la centrale nucleare cu miez de uraniu împăcat în cămașă de zirconiu. În contact direct cu apa de răcire din reactor, la temperaturi înalte se produce hidroliza apei, iar hidrogenul eliberat formează hidrură de zirconiu și penetrează lent cămașa protectoare. În cazul reutilizării repetate, stratul protector poate fi străpuns, iar în contact cu hidrogenul barele de uraniu generează temperaturi înalte urmate de explozia instalației de răcire. Nu este vorba despre o explozie atomică, dar se produce o contaminare semnificativă a mediului cu izotopi radioactivi, printre care stronțiu 90 și zirconiul 93.

ISTORIC: Pietre prețioase conținând cristale de oxid de zirconiu (jacinth, hyacinth) au fost cunoscute în istorie încă din timpurile Biblice, dar mineralul ca atare a fost recunoscut doar după anul 1789, când chimistul

german Martin Klaproth a analizat chimic un cristal de zircon adus din India. A denumit noul element Zirkonerde, de la circ (piartra cercului) dar denumirea este în legătură și cu cuvântul zargun, de origine Persană, cu semnificația de auriu. În forma sa metalică a fost izolat pentru prima oară în anul 1824, prin Jacob Berzelius, după ce a redus fluorura de zirconiu cu potasiu. Primul proces industrial pentru extracția și comercializarea zirconului a fost dezvoltat în anul 1925, prin chimiștii Anton Eduard van Arkel și Jan Hendrik de Boer. În anul 1945, William Justin Kroll a inventat procedeul ce-i poartă numele, pentru extragerea zirconului din tetraclorură de zirconiu prin reducere cu magneziu. După 1950 zirconiu a fost utilizat în tehnologia nucleară, deoarece este rezistent la coroziune, bun conducător termic și este mult mai permeabil față de neutroni decât plumbul sau argintul.

DIVERSE: Zirconia este o piară prețioasă sintetică obținută prin topirea pudrei de zirconiu împreună cu oxid de zirconiu la temperaturi de 2700 grade Celsius. Cunoscut și sub denumirea de diamant sintetic, zirconia reușește să imite destul de bine diamantul natural și se utilizează extensiv pentru bijuteriile moderne. Primele experimente cu cristale sintetice s-au făcut începând cu anul 1819, dar cercetările cu suport științific au început doar după anul 1960. Zirconia cubică a fost inventată în Rusia, în anul 1973, pentru ca în anul 1998 producția globală să depășească 400 de tone/an. Pietrele de sinteză produse au duritatea 8,25-8,50 pe scara Moh, indice de refracție 2,171-2,177, densitate 5,65-5,95 g/cm³ și pot fi produse în culorile: transparent, galben, portocaliu, chihlimbar, maro, roz, roșu, mov, violet, lila, albastru, negru. În ce privește greutatea, zirconia este de 1,7 ori mai densă decât diamantul, așa că mărimea se estimează mai degrabă în milimetri decât în carate. Diamantul natural are aproape întotdeauna imperfecțiuni de transparență și strălucește exclusiv în culoare albă, în timp ce zirconia este perfect transparentă și poate avea reflexii colorate.

BIBLIOGRAFIE:

R. Clark et all	The Chemistry of Titanium, Zirconium and Hafnium
F. Pirkle et all	Zircon: Origin and Uses
Bozena Arnold	Zircon, Zirconium, Zirconia - Similar Names, Different materials
R. Fitzpatrick	Titanium and Zirconium Minerals
R. Nielsen et all	Zirconium and Zirconium compounds
Anil Mukherji	Analytical Chemistry of Zirconium and Hafnium
D. Cardin et all	Chemistry of organo zirconium and hafnium compounds
P. Brown et all	Chemical Thermodynamics of Zirconium
P. Wailes et all	Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium and Hafnium
B.A. Chladle et all	The Physical Metallurgy of Zirconium Alloys
P. Greenfield	Zirconium in Nuclear Technology
Mikael Lundberg	Environmental analysis of zirconium alloy production
R. Sutherlin et all	Zirconium and zirconium alloys for use in sulfuric acid applications
P. Fedorov et all	Zirconium dioxide. Review
louisvill.edu	Zirconium - Material Safety Data Sheet
carlroth.com	Zirconium oxide - Safety Data Sheet
sabion.ro	Zirconia - ce este, proprietăți
K. Nassau	Cubic zirconia, the latest diamond imitation and skull melting

41. Niobiu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 41, simbol chimic Nb, grupa 5 (VB), perioada 5, bloc (orbital) d, număr CAS 7440-03-1, număr CE 231-113-5, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p⁶, 4d⁴, 5s¹ are 2, 8, 18, 12, 1 electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 92,906 u, rază atomică 146 picometri, rază de covalență 164 (+/- 6) pm, rază Van der Waals N/A, număr de oxidare (-3, -1, 0, +1, +2, +3, +4), +5, amfoteric, prima energie de ionizare 652,1 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1380 kJ/mol, a treia energie de ionizare 2416 kJ/mol, a patra energie de ionizare 3700 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 4877 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 9847 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 12 100 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: linie caracteristică, de mare intensitate la 405,89 nm. Spectrul integral se întinde de la 202,93 nm la 795,48 nm, respectiv de la 203,30 nm la 890,57 nm, cu linii intense la: 247,99 nm, 259,09 nm, 260,13 nm, 264,11 nm, 267,36 nm, 275,31 nm, 281,16 nm, 284,36 nm, 297,41 nm, 302,27 nm, 305,55 nm, 312,75 nm, 319,93 nm, 334,16 nm, 351,03 nm, 366,65 nm, 368,80 nm, 369,47 nm, 370,41 nm, 384,41 nm, 388,54 nm, 403,91 nm, 414,72 nm, 473,65 nm, 581,94 nm, 593,41 nm, 625,17 nm (Kurucz). Majoritatea spectrului de absorbție este în domeniul ultraviolet.

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare gri, solid, cristalin, ductil, punct de topire 2477 grade Celsius (2750 K), punct de fierbere 4744 grade Celsius (5017 K), densitate 8,57 g/cm³, energia de fuziune 14 kJ/mol, energia de vaporizare 689,9 kJ/mol, capacitatea termică molară 24,60 kJ/mol, volum molar 10,841 cm³/mol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 7,3 micrometri/(mK), viteza sunetului 3480 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 2669 C (2942 K), 10 Pa la 2934 C (3207 K), 100 Pa la 3251 C (3524 K), 1000 Pa la 3637 C (3910 K), 10 000 Pa la 4120 C (4393 K), 100 000 Pa la 4740 C (5013 K).

STRUCTURĂ: cristale cubice centrate în centrul de simetrie. Pentru monoxidul de niobiu structura cristalină este tot cubică, cu unitatea matricei formată din trei atomi de niobiu și trei atomi de oxigen.

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 152 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de 6,7 x 10E+6 S/m, paramagnetic, electronegativitate 1,6 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de 2,56 x 10E-9 m³/mol, conductivitatea termică este de 22,6 W/(m-K), căldura specifică este de 265 J/(kg-K).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 170 GPa, rezistență la torsiune 38 GPa, duritate Moh 6 (opal, titan), duritate Brinell 735-2450 MPa, modul de elasticitate Young 105 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: metal de tranziție, bun conducător de electricitate, la fel de ductil ca fierul, se oxidează lent în atmosferă, are foarte bune proprietăți mecanice în special în aliaje cu fier, rezistă bine la temperaturi înalte, are proprietăți magnetice augmentate, este superconductor la temperaturi foarte joase și la temperaturi intermediare (superconductor de tip II), este refractar față de temperaturi înalte, este dificil de sudat, pur sau în aliaje.

IZOTOPI: Sunt descriși 33 de izotopi, dintre care doar Nb93 (100 %) este stabil, dar patru izotopi au timpul

de înjumătățire măsurat în ani: Nb92 (35 milioane ani), Nb94 (20 400 ani), Nb91 (680 ani), Nb93 (16,12 ani). Alți 24 de izotopi sunt relativ stabili (se înjumătățesc în mai mult de o secundă). Toți izotopii au 41 de protoni și 40-72 neutroni, după cum urmează: Nb81 (40, 44 ns), Nb82 (41, 51 ms), Nb83 (42, 4,1 s), Nb84 (43, 9,8 s), Nb85 (44, 20,9 s), Nb86 (45, 88 s), Nb87 (46, 3,75 min), Nb88 (47, 14,55 min), Nb89 (48, 2 ore), Nb90 (49, 14,6 ore), Nb91 (50, 680 ani), Nb92 (51, 34,7 milioane ani), Nb93 (52, stabil), Nb94 (53, 20 300 ani), Nb95 (54, 35 zile), Nb96 (55, 23,35 ore), Nb97 (56, 72,1 min), Nb98 (57, 2,86 s), Nb99 (58, 15 s), Nb100 (59, 1,5 s), Nb101 (60, 7,1 s), Nb102 (61, 1,3 s), Nb103 (62, 1,5 s), Nb104 (63, 4,9 s), Nb105 (64, 2,95 s), Nb106 (65, 920 ms), Nb107 (66, 300 ms), Nb108 (67, 193 ms), Nb109 (68, 190 ms), Nb110 (69, 170 ms), Nb111 (70, 80 ms), Nb112 (71, 60 ms), Nb113 (72, 30 ms). Izotopii Nb81-Nb92 se dezintegrează beta plus (la Zr), iar izotopii Nb95-Nb110 se dezintegrează beta minus (la Mo). Izotopi înrudiți sunt cei ai zirconului (Zr81-Zr92) și molibdenului (Mo92-Mo110).

ALIAJE: cu Fe (ferroniobium, oțeluri speciale), cu Ni (nichelniobium, oțel inoxidabil), cu Sn (niobiumtin, superconductori), cu Ti (niobiumtitanium, superconductori), cu Ge (niobiu-germaniu, magneți), cu Zr sau Al (niobium-zircon, niobium aluminide, ca material refractar), cu Hf sau W (C103, C-129Y, C-3009, pentru duza motoarelor cu reacție), cu Li (litiuniobat, este ferroelectric), cu Ag și Au (pentru numismatică, monede comemorative)

ABUNDENȚĂ: Este al 34-lea element ca abundență în scoarța terestră, la o concentrație medie de 20 ppm (0,002 %, 20 mg/kg). În solurile urbane concentrația medie este de 15,7 ppm, comparabilă cu arsen (15,9) sau cobalt (14,1). În apa mărilor și oceanelor concentrația medie este de 1×10^{-11} kg/litru (10 nanograme/litru), comparabilă cu yttrium, mercur sau argint. În corpul omenesc sunt circa 1,5 miligrame de niobiu, reprezentând $1,6 \times 10^{-6}$ din masa corporală, comparabil cu aluminiu sau cadmiu. Ca specie atomică, izotopii fuzionează destul de lent, compușii săi fiind astfel stabili chimic.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: cea de a cincea energie de ionizare este mai mică decât a oricărui alt element stabil, comparabilă doar cu molibden (5257) sau antimoniu (5400). Din acest motiv, compușii niobiului sunt preferențial în starea 5 de oxidare, dar este multivalent. În aer se oxidează lent și primește o culoare albăstrui (spre molibden). Rezistă bine la coroziune și acizi (inclusiv acid sulfuric sau apa regală) prin stratul de oxid dielectric. Are dimensiunea atomică și proprietăți foarte asemănătoare cu tantalul, dar la o densitate mult mai mică. Se dizolvă în acid fluorhidric asociat cu acid azotic. Reacționează chimic intermediar între vanadiu și tantal.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (Nb₂O₅, NbO₂, NbO), metal oxizi (LiNbO₃, KNbO₃, LaNbO₄, Nb₂NiO₆, MgNb₂O₉Pb₃), halogenuri (NbF₅, NbCl₅, NbF₄, NbF₇, NbCl₆, Nb₆Cl₁₈), nitruri (NbN), carburi (NbC), fosfuri (NbP), sulfuri (NbS),

COMPUȘI ORGANICI: compuși alchilați (Nb(CH₃)₆), ciclopentanili (NbH₃(C₅H₅)₂, NbCl₂(C₅H₅)₂)

RESURSE MINERALE: sub formă de oxid (Nb₂O₅) în: columbit (51-80 %) și piroclor (35-65 %), tantalit (2-28 %), casiterit (0-1 %) și titanit (0-1 %), asociat cu yttriu (YNbO₄) în fergusonit (45-54 %) și euxenit (33-47 %). Tipic este prezent ca minerale accesorii în pegmatite, în roci intruzive alcaline sau în carbonatite, uneori asociat cu pământuri rare, calciu, uraniu și thoriu. Este prezent în late 40 de minerale rare.

EXTRACȚIE: Din minerale se separă sub formă de oxizi, în paralel cu oxizii de tantal. Urmează un tratament cu acid hidrofluoric pentru a separa hidruri de niobiu și tantal solubile în apă. Din soluțiile apoase fluorurate fluorura de niobiu se extrage apoi cu solvenți organici de tipul ciclohexanului. Metalul se reduce apoi cu fluorură de potasiu sau prin electroliză.

PRODUCȚIE ANUALĂ: 68 000 tone/an, principii producători fiind: Brazilia (59 000 tone) și Canada

(6500 tone).

VALOARE ECONOMICĂ: pentru niobiul metalic 45-50 dolari/kg. Ca reactiv chimic, oxidul de niobiu se comercializează la prețuri de circa 1 dolar/gram (1000 dolari/kg). Pentru ferroniobium prețul oscilează între 6-7 dolari/kg.

UTILIZĂRI: pentru oțeluri speciale (90 %), superconductori și componente electronice, aliaje termorezistente, super-magneți, material protetic hipoalergen, bijuterii, catalizator pentru reciclarea PET-urilor, filament pentru lămpi cu vapori de sodiu, electrozi de sudură refractari

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu are nici un rol biologic cunoscut.

TOXICITATE: Pulberea este iritantă pentru ochi și mucoase și poate produce incendii spontane. Niobiul metalic este însă inert. Compușii niobiului au o toxicitate redusă. Pentru clorura de niobiu DL50 este între 10-100 mg/kg corp pentru injecție intravenoasă și 940 mg/kg corp în cazul ingestiei pe cale orală. Oxidul de niobiu produce iritații ale pielii și eroziuni, leziuni oculare, iritații ale mucoaselor respiratorii. Prin ingestie, este toxic începând de la doze de 10 mg/kg corp.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Salopetă, bonetă, mănuși, ochelari sau mască de față, mască respiratorie. În cazul contaminării cu pudră fină de niobiu, suprafețele se spală cu multă apă, timp de 15 minute. Pudra este inflamabilă. În caz de incendiu nu se utilizează apă sau spumă ci doar mijloace de stingere din clasa D (nisip, cenușă). Vaporii și fumul emis irită căile respiratorii și ochiul.

PROTECȚIA MEDIULUI: Industria minieră pentru niobiu nu prezintă elemente speciale de contaminare a mediului decât prin volumele mari de steril rămase în urma extracției și prin creșterea radioactivității naturale, în cazul zăcămintelor de uraniu și thoriu. În ce privește industria metalurgică, principalele noxe sunt produse pentru procesarea fierului sau aluminiului, contribuția niobiului fiind în general ne semnificativă.

ISTORIC: A fost identificat în anul 1801 prin chimistul Charles Hatchett în mineralul denumit columbit, descoperit în Connecticut (USA). Mult timp a fost confundat cu tantalul, dar Christian Wilhelm Blomstrand și Etienne Deville au demonstrat în anul 1864 că sunt două elemente diferite. A fost denumit după zeița Niobe, din mitologia Greacă, fiica lui Tantalus, cea care și-a pierdut toți copiii după ce a mâniat zeii prin aroganță excesivă. Chimistul suedez Jean Galissard de Marignac a obținut în anul 1864 niobiu metalic reducând clorura de niobiu în atmosferă de hidrogen, la temperaturi înalte. Prima aplicație a fost la începutul secolului XX, pentru filamentul lămpilor incandescente. După anul 1920 a fost utilizat în aliaje pentru oțeluri speciale, iar în anul 1960 fizicianul Eugene Kunzer a observat că în aliaj cu staniu este superconductor în prezența unui curent puternic și a unui câmp magnetic intens. Ca urmare a fost utilizat pentru a produce electromagneți de putere.

DIVERSE: Primul magnet superconductor cu niobiu a fost produs în anul 1954, cu un miez din fier învelit în niobiu, pentru un câmp magnetic cu intensitatea de 0,71 Tesla (7100 Gauss). După anul 1960 au fost constuiți numeroși astfel de super-magneți, având însă la bază aliaje ale niobiului cu staniu, germaniu sau titan. Denumiți și magneți superconductori de tip II, acești magneți utilizează de obicei conductori formați din 20-2100 de filamente fine de niobiu-titan, cu grosimea de 20 micrometri, înglobate într-o matrice de cupru (la exterior pare un fir de cupru obișnuit), pentru stabilitate mecanică. Pentru a obține proprietăți superconductoare, acești electro-magneți se răcesc extrem în heliu lichid. Un astfel de supermagnet poate dezvolta un câmp electromagnetic de până la 15 Tesla (150 000 Gauss). Cel mai mare astfel de supermagnet, Fermilab, formează un inel cu circumferința de 6,2 km și generează un câmp de 4,5 Tesla, pentru experimente de fizică nucleară.

BIBLIOGRAFIE:

- F. Habashi A History of Niobium
 A. Bowman et all The crystal structure of niobium monoxide
 A. Golovashkin The Optical Properties of Niobium
 R. Mitchell Primary and secondary niobium mineral deposits associated with carbonatites
 A.K. Suri Extractive Metallurgy of Niobium
 R. Moshier Analytical Chemistry of Niobium
 A.J. Deardo Niobium in modern steels
 I. Nowak et all Niobium compounds: preparation, characterization and applications
 P. Aimone et all Niobium alloys for the chemical process industry
 G. Yntema et all Niobium superconducting magnets
 Yen-Huei Hon et all Composition Phase Structure and Properties of Titanium Niobium Alloys
 H. Inouye et all Niobium in high temperature applications
 Kozo Tanabe Catalytic applications of niobium compounds
 K. Schulz et all Niobium and tantalum
 John Papp Niobium (Columbium)(Nb)
 D. Mackay et all Geology, market and supply chain for niobium and tantalum
 G. Telep et all Ultraviolet Spectrophotometric Determination of Columbium
 I. Dolganova et all Life cycle assessment of ferro niobium
 uvm.edu Niobium Powder - Safety Data Sheet
 pubchem.ncbi.nlm.nih.gov Niobium Oxide

42. Molibden

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 42, simbol chimic Mo, grupa 6 (VIB), perioada 5, bloc (orbital) d, număr CAS 7439-98-7, număr CE 231-107-2, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p⁶, 4d⁵, 5s¹ are 2, 8, 18, 13, 1 electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 95,95 u, rază atomică 139 picometri, rază de covalență 154 (+/- 5) pm, rază Van der Waals N/A, număr de oxidare (-4, -2, -1, 0, +1, +2, +3), +4, +5, +6, amfoteric, acid tare, prima energie de ionizare 684,3 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1560 kJ/mol, a treia energie de ionizare 2618 kJ/mol, a patra energie de ionizare 4480 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 5257 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 6640 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 12 125 kJ/mol, a opta energie de ionizare 13 860 kJ/mol, a noua energie de ionizare 15835 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 17 980 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: linii caracteristice la 384,40 nm, 386,41 nm și 550,60 nm. Spectrul integral se întinde de la 261,68 nm la 715,41 nm cu linii ample la 306,43 nm, 306,50 nm, 311,75 nm, 317, 56 nm, 319,89 nm, 321, 68 nm, 323,31 nm, 325,92 nm, 337,85 nm, 343,55 nm, 346,96 nm, 351,08 nm, 358,05 nm, 373,34 nm, 412,01 nm, 438,16 nm, 468,82 nm (NIST), respectiv de la 201,51 nm la 976,71 nm cu linii ample la 260,51 nm, 268,86 nm, 274,54 nm, 276,98 nm, 282,78 nm, 285,32 nm, 286,38 nm, 287,90 nm, 289,32 nm, 294,01 nm, 294,48 nm, 295,69 nm, 303,98 nm, 305,23 nm, 307,77 nm, 308,76 nm, 312,34 nm, 319,89 nm, 321,68 nm, 324,82 nm, 334,18 nm, 343,54 nm, 355,92 nm, 386,14 nm, 400,05 nm, 405,76 nm, 417,85 nm, 431,78 nm, 457,45 nm, 552,93 nm (Kurucz). Linii numeroase de mare intensitate în domeniul ultraviolet.

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare gri metalizat, solid, tare, punct de topire 2623 grade Celsius (2896 K), punct de fierbere 4639 grade Celsius (4912 K), densitate 10,28 g/cm³, densitate lichid 9,33 g/cm³, energia de fuziune 37,48 kJ/mol, energia de vaporizare 598 kJ/mol, capacitatea termică molară 24,06 kJ/mol, volum

molar 9,334 cm³/mol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 4,8 micrometri/(mK), viteza sunetului 5400 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 2469 C (2742 K), 10 Pa la 2721 C (2994 K), 100 Pa la 3030 C (3312 K), 1000 Pa la 3434 C (3707 K), 10 000 Pa la 3939 C (4212 K), 100 000 Pa la 4606 C (4879 K).

STRUCTURĂ: cristale cubice centrate în punctul de simetrie

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 53,4 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de 2×10^7 S/m, paramagnetic, electronegativitate 2,16 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de 89×10^{-6} cm³/mol, conductivitatea termică este de 138 W/(m-K), căldura specifică este de 250 J/(kg-K).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 230 GPa, rezistență la torsiune 126 GPa, duritate Moh 5,5 (opal, titan), duritate Brinell 1370-2500 MPa, modul de elasticitate Young 329 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: punct de topire înalt și coeficient de expansiune termică mic (este refractar termic)

IZOTOPI: Sunt descriși 33 de izotopi, dintre care 7 sunt stabili: Mo92 (14,7 %), Mo94 (9,19 %), Mo95 (15,9 %), Mo96 (16,7 %), Mo97 (9,58 %), Mo98 (24,3 %), Mo100 (9,74 %), iar Mo93 se înjumătățește în circa 4000 de ani. Toți izotopii au 42 de protoni și 41-73 neutroni, după cum urmează: Mo83 (41, 23 ms), Mo84 (42, 4 ms), Mo85 (43, 3,2, s), Mo86 (44, 19,6 s), Mo87 (45, 14 s), Mo88 (46, 8 min), Mo89 (47, 2,11 s), Mo90 (48, 5,56 ore), Mo91 (49, 15,49 min), Mo92 (50, stabil), Mo93 (51, 4000 ani), Mo94 (52, stabil), Mo95 (53, stabil), Mo96 (54, stabil), Mo97 (55, stabil), Mo98 (56, stabil), Mo99 (57, 2,74 zile), Mo100 (58, $8,5 \times 10^{+18}$ ani), Mo101 (59, 14,6 min), Mo102 (60, 11,3 min), Mo103 (61, 67,5 s), Mo104 (62, 60 s), Mo105 (63, 35,6 s), Mo106 (64, 8,73 s), Mo107 (65, 3,5 s), Mo108 (66, 1,09 s), Mo109 (67, 0,53 s), Mo110 (68, 0,27 s), Mo111 (69, 200 ms), Mo112 (70, 150 ms), Mo113 (71, 100 ms), Mo114 (72, 80 ms), Mo115 (73, 60 ms). Izotopii Mo83-Mo91 se dezintegrează beta plus (la Nb) iar izotopii Mo99-Mo113 se dezintegrează beta minus (la Tc). Important în medicină este izotopul Mo99 ($t_{1/2}=2,74$ zile) rezultat din fisiunea uraniului 235 ca radioizotop parental pentru Tc99m, cel mai utilizat marker izotopic din medicina nucleară.

ALIAJE: oțeluri 4xxx (Mo 0,08-0,35 %, Cr 0,4-1,1 %, Mn 0,4-1,2 %, C 0,18-0,64 %), oțeluri pentru scule (Mo 0,15-1,4 %, Mn 1-5 %, Cr 0,3 %, Ni 1-1,5 %, V 1-1,5 %). Molibdenul crește duritatea oțelurilor și rezistența la coroziune.

ABUNDENȚĂ: Este al 58-lea element ca abundență în scoarța terestră la o concentrație medie de 1,2 ppm (0,00012 %, 1,1 mg/kg), comparabil cu As, Ge, Ta, W sau U. În solurile urbane, concentrația medie de 2,4 ppm (dublă), iar în apa mărilor și oceanelor concentrația medie este de 1×10^{-8} kg/litru (0,01 ppm, adică 10 nanograme/litru), comparabilă cu fosfor, indium sau iod. În corpul omenesc se găsesc circa 5 miligrame de molibden (0,07 mg/kg corp), în centrul activ al unor enzime precum oxotransferaze, xantinoxidaze și sulfite

oxidaze. În univers este estimat ca fiind al 42-lea element ca abundență (a fost identificat în roci Lunare).

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Cea de a șasea energie de ionizare este cea mai mică dintre elementele stabile, comparabilă doar cu a telurului (6820). Energiile de ionizare a opta, a noua și a zecea sunt și ele destul de mici relativ la alte elemente chimice ușoare (de unde și proprietățile superconductoare). Nu reacționează cu apa și oxigenul atmosferic decât începând de la temperaturi de 300 grade Celsius, iar la 600 grade Celsius formează bulgări de trioxid. Poate forma compuși în stări de oxidare de la -4 la +6, preferențial în stările de oxidare +4 și +6. Cu halogenii formează compuși +2, +3,+4,+5 și +6 (MoCl₂-MoCl₆). În compuși organici formează legături qvadruple. Are tendința de a forma cationi în soluții apoase. Reacționează intermediar între crom și wolfram.

COMPUȘI ANORGANICI: halogenuri (MoF₄, MoF₅, MoF₆, MoCl₂, MoCl₄, MoCl₃, MoCl₅, MoCl₆, MoBr₂, MoBr₃, MoBr₄), siliciuri (MoSi₂), sulfuri (MoS₂), oxizi (MoO₂), oxizi metalici, molibdați (Al₂(MoO₄)₃, FeMoO₄, Li₂MoO₄, MnMoO₄, Nd₂(MoO₄)₃, Ag₂MoO₄, ZnMoO₄)

COMPUȘI ORGANICI: compuși tri și hexa carbonilici, acetat, ciclopentanili diclorurați, oxotransferază, xantinoxidază, sulfitoxidază, alte peste 50 de enzime bacteriene (legat de gruparea sulfonilică a unor metalenzime)

RESURSE MINERALE: sulfură (MoS₂) în molibdenit (100 %, din care 60 % Mo) și mai rar în drysdallite, hemusite, merelanite, tarkianite, sau sub formă de oxid (Mo₃O₈) în ilsemanit (95 %) și kamiokite, respectiv (MoO₃) în wulfenit (17-39 %) și molybdit. Compuși polimetalici oxidați ai molibdenului sunt prezenți în minerale precum: biehlite, ferrimolibdenite, ichnusaite, lindgrenite, nuragheite, powellite, szenicsite, tancaite, mai ales în depozite hidrominerale porfitritice (asociat cu cupru).

EXTRACȚIE: Cei mai importanți compuși pentru extracție sunt halogenurile (molibdenitul), din care prin încălzire se obține trioxidul de molibden (MoO₃), solubil în apă alcalinizată. Molibdenul metalic se produce din oxid prin reducere cu hidrogen, iar pentru oțeluri prin reducere cu aluminiu și fier, pentru a produce ferromolibden (cu 60 % Mo).

PRODUCȚIE ANUALĂ: în jur de 300 000 de tone, principalii producători fiind: China (100 000 t), Chile (44 000 t), SUA (42 000 t), Peru (32 000 t), Mexic (16 000 t), Armenia (7 800 t), Iran (3 500 t), Mongolia (2 300 t), Rusia (1 700 t), Uzbekistan (1 600 t). Rezervele exploatabile sunt estimate la circa 10 milioane de tone.

VALOARE ECONOMICĂ: prețul mediu oscilează între 50-100 dolari/kg, iar pentru ferromolibden și oxid de molibden între 36-40 dolari/kg.

UTILIZĂRI: oțel de rezistență (35 %), oțel inoxidabil (25 %), sinteze chimice (14 %), oțel pentru scule (9 %), fontă (6 %), superaliaje (5 %), pigmenți și cerneluri, lubrifianți disulfidici, catalizator pentru dezoxidarea NO₂ la NO sau pentru desulfurizarea petrolului, imagistică medicală (Mo⁹⁹-Tc^{99m}), superconductori, senzori pentru lumina ultravioletă, lămpi ultraviolete, ca lubrifiant, în emailuri, supliment mineral în agricultură, încorporat în mase plastice ca ignifug, în baterii cu litiu

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Este considerat printre microelementele necesare vieții, dat fiind faptul ca fost identificat în centrul activ al unor mai bine de 50 de enzime bacteriene, în special oxidaze sau nitrogenaze. În biologia plantelor, molibdenul este coenzimă cu rol în fixarea azotului de către bacterii din sol. În organismul uman principala activitate este în catabolismul purinelor, prin oxidarea xantinelor la acid uric. Molibdenul este un cofactor și pentru sulfit oxidaze, astfel că în cazul deficitului sever apar fenomene de intoxicație endogenă cu uree și sulfiți. Excesul de molibden se elimină prin urină sub formă de molibdenați.

Metabolismul molibdenului interferează cu cel al cuprului, în cazul unui aport crescut crește eliminarea cuprului prin urină și scade absorbția intestinală a cuprului prin formarea unor compuși (cupro- molibdați) neabsorbabili, motiv pentru care a fost utilizat în tratamentul intoxicațiilor cu cupru. Doza recomandabilă pentru aport prin alimentație este în jur de 50 micrograme/zi, dar în medie aportul zilnic este în jur de 100-240 micrograme/zi. Principalele surse sunt: ficatul de porc, vită sau miel (1,5 ppm), fasolea, mazărea, ouăle, semințele, cerealele.

TOXICITATE: Majoritatea compușilor au o toxicitate redusă DL50 fiind în jur de 150 mg/kg corp, dar ingestia accidentală a peste 10 mg/zi poate produce diaree, retard în dezvoltare, infertilitate, gută, tulburări hepatice, renale și pulmonare. Expunerea repetată la pulberi de molibden poate induce creșteri ale acidului uric și gută, hepatită cronică sau tubulopatie renală. Doza maximă tolerabilă pentru aportul alimentar zilnic este de 600 micrograme/zi. Pulberea de magneziu și fumul emanat în caz de incendiu sunt toxice și provoacă iritații ale pielii și mucoaselor.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Mijloace standard de protecție: salopetă, bonetă, mănuși, ochelari, mască de față, mască respiratorie. În mediul profesional, doza maximă admisibilă este de 11,7 mg/m³, fenomenele de intoxicație apar de la 60-600 mg/m³ în aerul inspirat. La doze de peste 5000 mg/m³ pulberea de molibden reprezintă un pericol imediat pentru viață și sănătate. Pentru organismele acvatice, fenomenele toxice apar de la 12,7 mg/litru. În stațiile de tratare a apei, concentrația poate atinge valori de 22 mg/litru, în sedimentele de apă dulce concentrația toxică începe de la 22 mg/litru iar în sol de la 10 mg/kg. În caz de ingestie involuntară se recomandă spălătură gastrică și ingestie de multă apă. Suprafețele contaminate se spală cu multă apă. Pulberea de molibden este greu inflamabilă la temperaturi sub 650 grade Celsius, dar atunci când arde trebuie stinsă doar cu agenți din clasa D (nisip, cenușă) iar aparatul pentru respirație este indispensabil. Reacționează violent cu oxidanți puternici (BrF₃, ClF₃, F₂, PbO₂).

PROTECȚIA MEDIULUI: Concentrația molibdenului în mediul natural nu are nici un fel de impact asupra mediului, dar în rezidurile industriei miniere molibdenul poate atinge concentrații extrem de ridicate, până la 4000 mg/kg, cu efecte toxice asupra faunei și florei locale. Tipic, molibdenul este eliberat din compușii ferro sulfurați sub acțiunea unor ape ușor acide, sau direct din minerale precum powellite sau wulfenite, sub acțiunea unor ape alcaline sau neutre. Flora bacteriană din solurile contaminate poate contribui semnificativ la decontaminarea zonei. Măsuri administrative locale au fost impuse unor mine de cupru, dar impactul global al molibdenului asupra mediului este ne semnificativ.

ISTORIC: Molibdenitul a fost cunoscut încă din antichitate, utilizat pentru cerneală sau ca lubrifiant, dar a fost de obicei confundat cu grafitul sau cu sulfura de plumb (galenă), de unde și denumirea grecească (molybdos = plumb). A fost identificat în săbiile samurailor din secolul al XIV-lea, mai probabil ca prezență. Bengt Andersson Qvist, a fost primul chimist care în anul 1754 a observat că molibdenitul nu conține plumb, ci altceva, iar Carl Scheele a propus denumirea de molybdenum în anul 1778. Peter Jacob Hjelm a fost primul care a izolat molibden metalic utilizând carbon și ulei de in. Primele oțeluri speciale cu molibden s-au produs în secolul al XIX-lea, primul patent fiind obținut de William Coolidge în anul 1906, pentru filamentul becurilor incandescente. Metalurgia molibdenului s-a dezvoltat după anul 1914, în special prin industria de război, pentru blindajul tancurilor și țevile de tun. Ca lubrifiant disulfidic a fost cunoscut încă din anul 1939, dar producția industrială a demarat doar în paralel cu desulfurizarea petrolului, după anul 1950. După anul 1950, au fost identificate aplicațiile moderne ale molibdenului în electrotehnică și medicina exploratorie.

DIVERSE: Pigmenții și cernelurile pe bază de molibden și fosfor (fosfo molibdați, acid fosfomolibdic) au proprietăți specifice, inclusiv fosforescență sau luminiscentă în cazul expunerii la radiație ultravioletă. Principalele nuanțe pentru pigmenți sunt roșu, albastru, violet și mai rar verde, maro sau galben. Principalii compuși, conțin carbon (102-198), hidrogen (132-192), azot (12), oxigen (80-88), fosfor (2) și molibden (24), exemple notabile fiind: rhodamina B, rhodamina 6G, auramina, verde brilliant, verde malachit, metil violet,

albastru Victoria B. Primele aplicații în agenți de colorare au fost publicate în anul 1818, iar în 1863 Schulze a preparat primul molibdat portocaliu. Vopsele industriale s-au produs însă doar după anul 1930. În prezent se utilizează pentru semne de circulație fosforescente, sau pentru indicatoare pe aeroporturi. În medicină, pigmentii fosforescenți se utilizează pentru marcarea acizilor nucleici sau a anticorpilor cu rol diagnostic.

BIBLIOGRAFIE:

- E. Braithwaite Molybdenum: An Outline of its Chemistry and Uses
 P. Mitchel The Chemistry and uses of molybdenum: Introductory lecture
 G.A. Parker Analytical Chemistry of Molybdenum
 V. Saji et all Molybdenum and its Compounds
 C. Rollinson The Chemistry of Chromium, Molybdenum and Tungsten
 A. Lansdown Molybdenum Disulphide Lubrication
 W. Newton et all Molybdenum Chemistry of Biological Significance
 M. Coughlan Molybdenum and Molybdenum Containing Enzymes
 Umesh Gupta Molybdenum in Agriculture
 C.K. Gupta Extractive Metallurgy of Molybdenum
 R. Mendel et all Cell biology of molybdenum
 Ahmad Waleh A study of Superconducting Molybdenum
 H. Abdelhalium Highly efficient ultraviolet photodetector based on molybdenum doped NiO/ITO film
 Brian Alloway Heavy Metals in Soils - Molybdenum
 F. Frascoli et all Geochemistry, Mineralogy and Microbiology of Molybdenum in Mine-Affected Environments
 T. Pedersen et all Effects of changing environmental rules: Kitsault molybdenum mine, Canada
 A. Vyskocil et all Assessment of molybdenum toxicity in humans
 Wei Chen et all Adsorption of molybdenum by melanin
 luoisville.edu Material Safety Data Sheet - Molybdenum Metal
 carlroth.com Molybdenum Safety Data Sheet

43. Technetiu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 43, simbol chimic Tc, grupa 7 (VIIB), perioada 5, bloc (orbital) d, număr CAS 7440-26-8, număr CE 231-136-0, configurație electronică $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^5, 5s^2$ are 2, 8, 18, 13, 2 electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 97 u, rază atomică 136 picometri, rază de covalență 147 (+/- 7) pm, rază Van der Waals 205 pm, număr de oxidare (-3, -1, 0, +1, +2, +3), +4, +5, +6, +7, amfoteric, acid tare, prima energie de ionizare 686,9 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1470 kJ/mol, a treia energie de ionizare 2850 kJ/mol, a patra energie de ionizare 3956 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 5500 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 6947 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 8490 kJ/mol, a opta energie de ionizare 14470 kJ/mol, a noua energie de ionizare 16310 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 18320 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: linie caracteristică atomului de technetiu la 429,71 nm. Spectrul integral se întinde de la 228,21 nm la 799,97 nm, cu linii ample la 263,49 nm, 279,59 nm, 284,50 nm, 288,85 nm, 330,08 nm, 366,15 nm, 375,21 nm, 378,07 nm, 388,07 nm, 411,02 nm, 537,52 nm (NIST), respectiv. Majoritatea spectrului de emisie este în domeniul ultraviolet, sub 430 nm, cu linii de diagnostic la 363,3 nm, 403,1 nm, 426,2 nm, 429,7 nm și 485,3 nm.

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare gri argintiu metalizat, solid, cristalin, punct de topire 2157 grade Celsius

(2430 K), punct de fierbere 4265 grade Celsius (4538 K), densitate 11 g/cm³, energia de fuziune 33,29 kJ/mol, energia de vaporizare 585,2 kJ/mol, capacitatea termică molară 24,27 kJ/mol, volum molar 8,63 cm³/mol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 7,1 micrometri/(mK), viteza sunetului 16200 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 2454 C (2727 K), 10 Pa la 2725 C (2998 K), 100 Pa la 3051 C (3324 K), 1000 Pa la 3453 C (3726 K), 10 000 Pa la 3961 C (4234 K), 100 000 Pa la 4621 C (4894 K).

STRUCTURĂ: cristale hexagonale strâns împachetate

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 200 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de 5×10^6 S/m, paramagnetic, electronegativitate 1,9 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de 89×10^{-6} cm³/mol, conductivitatea termică este de 50,6 W/(m-K), căldura specifică este de 210 J/(kg-K).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 230 N/A, rezistență la torsiune 126 N/A, duritate Moh N/A, duritate Brinell N/A, modul de elasticitate Young N/A.



ALTE PROPRIETĂȚI: este radioactiv, produs doar prin sinteză ca produs de fisiune a uraniului sau thoriului, cel mai ușor element chimic fără izotopi stabili. Are un aspect asemănător cu platina, tipic sub formă de pulbere cristalină. La temperaturi sub 7,46 K devine superconductor de tip II, cu foarte mare putere de penetrare magnetică.

IZOTOPI: Sunt descriși 33 de izotopi ai tehneciului, dintre care nici unul nu este stabil și doar Tc99 se găsește în depozitele naturale de uraniu. Doi izotopi, Tc97 și Tc98 se înjumătățesc în aproximativ 4 milioane de ani, iar Tc99 în circa 211 000 de ani. Alți trei izotopi Tc95, Tc96 și Tc97m se înjumătățesc în intervale măsurate în zile. Toți izotopii au echivalentul a 43 de protoni și 42-75 neutroni, după cum urmează: Tc85 (42, 110 ns), Tc86 (43, 55 ms), Tc87 (44, 2,18 s), Tc88 (45, 5,8 s), Tc89 (46, 12,8 s), Tc90 (47, 8,7 s), Tc91 (48, 3,14 min), Tc92 (49, 4,25 min), Tc93 (50, 2,75 ore), Tc94 (51, 293 min), Tc95 (52, 20 ore), Tc96 (53, 4,28 ore), Tc97 (54, 4,21 milioane ani), Tc98 (55, 4,2 milioane ani), Tc99 (56, 211 000 ani), Tc99m (56, 6 ore), Tc100 (57, 15,8 s), Tc101 (58, 14,22 min), Tc102 (59, 5,28 s), Tc103 (60, 54,2 s), Tc104 (61, 18,3 min), Tc105 (62, 7,6 min), Tc106 (63, 35,6 s), Tc107 (64, 21,2 s), Tc108 (65, 5,17 s), Tc109 (66, 860 ms), Tc110 (67, 0,92 s), Tc111 (68, 290 ms), Tc112 (69, 290 ms), Tc113 (70, 170 ms), Tc114 (71, 150 ms), Tc115 (72, 100 ms), Tc116 (73, 90 ms), Tc117 (74, 40 ms), Tc118 (75, 30 ms). Izotopii Tc85-Tc96 se dezintegrează beta plus (la Mo), iar izotopii Tc98-Tc118 se dezintegrează beta minus (la Ru). Izotopi înrudiți sunt cei ai molibdenului (Mo85-Mo100) și rutheniului (Ru98-Ru118). Izotopul metastabil Tc99m se utilizează anual în zeci de milioane de analize medicale radioizotopice (scintigrafii)

ALIAJE: în oțeluri ca strat protector pentru anodul băilor de electroliză, cu molibden, zircon, tungsten sau niobiu pentru aliaje cu proprietăți superconductive la temperaturi sub 7 grade Kelvin.

ABUNDENȚĂ: Este al 89-lea element ca abundență în scoarța terestră, la o concentrație medie de $1,35 \times 10^{-12}$ (0,003 părți la un miliard), de 10 000 de ori mai puțin decât aurul, comparabil doar cu actiniu sau radon. Nu este detectabil în apa mărilor și oceanelor, sau în atmosferă, decât în condițiile unei deversări accidentale a unor reziduri nucleare.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Cea de a șaptea energie de ionizare este mai mică decât a tuturor metalelor mai ușoare, iar cea de a șasea energie de ionizare este comparabilă doar cu a molibdenului. Cea de a doua energie de ionizare este mai mică decât a altor metale, comparabilă cu vanadium, dar mai mare decât pentru stronțiu sau zirconiu. Ca urmare este un element reactiv cu proprietăți chimice intermediare între mangan și rheniu (spre rheniu). Cei mai mulți compuși sunt în stările de oxidare +4, +5 și +7. Se dizolvă în acid azotic sau sulfuric concentrat și în apă regală, dar nu este solubil în acid clorhidric. Arde în atmosferă de oxigen, iar cu hidrogenul sau carbonul, sub presiune, formează hidruri respectiv carburi. Oxidul (pertechnetate TcO_4) este solubil în apă, ușor de manevrat.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (TcO_4 , TcO_2 , Tc_2O_7), sulfuri (TcS_2 , Tc_2S_7), hidruri (TcH_9), halogenuri (TcF_6 , TcF_5 , $TcCl_4$, $TcBr_4$, $TcBr_3$, $TcCl_2$, Tc_3Cl_9)

COMPUȘI ORGANICI: arene, ciclopentadienili, $Tc_2(CO)_{10}$, $Tc(CO)_3(H_2O)_3$

RESURSE MINERALE: în zăcămintele de uraniu concentrația poate atinge 1 nanogram de technetiu/kg. Este însă un produs rezidual al industriei nucleare. Un gram de U^{235} dintr-un reactor nuclear produce până la 27 mg Tc^{99} , adică un randament de 6,1 %.

EXTRACȚIE: Tc^{99m} este un produs de fisiune al U^{235} din reactoare nucleare precum: NRU (Canada, 1957), BR2 (Belgia, 1961), SAFARI-1 (Africa de Sud, 1965), HFR (Olanda, 1961), Osiris (Franța, 1966), OPAL (Australia, 2006), MPR (Indonezia, 1987), RA-3 (Argentina, 1961), MARIA (Polonia, 1974), LVR-15 (Cehia, 1957). O altă modalitate este prin bombardarea unui film de molibden, în ciclotron, cu protoni de mare energie (22 MeV).

PRODUCȚIE ANUALĂ: Între anii 1983-1994 industria nucleară a produs global circa 78 tone de technetiu, adică 7-8 tone metrice/an.

VALOARE ECONOMICĂ: Majoritatea unităților spitalicești au un generator propriu de Tc^{99m} , deoarece la un timp de înjumătățire de 6 ore, soluțiile de transport sunt de obicei nefezabile. Prețul unui generator este între 1000-4000 de dolari. Pentru molibdenul 99 (sursa) prețul oscilează între 125-135 dolari/curie. Pentru Tc^{99m} generat astfel, prețul mediu este între 7-10 dolari/doză, respectiv între 0,45-0,90 dolari/mCi.

UTILIZĂRI: în medicina nucleară (zeci de milioane de teste), trasor radioactiv pentru experimente biologice, sursă pentru radiații beta, baterii nucleare, catalizator, strat protector anodic

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu are nici un rol biologic cunoscut. Chimic, nu are efecte toxice cunoscute (la dozele administrate). În organism se transformă rapid în TcO_4 , solubil, excretabil prin urină.

TOXICITATE: Depinde de doza administrată. Pentru o tomografie computerizată tipică (SPECT) iradierea totală cumulează 400-1100 MBq, adică 11-30 mCi, echivalentul a 500 de radiografii pulmonare și prezintă un risc de 1/1000 de a iniția o leucemie sau un proces kariokinetic malign. Riscul se răsfrânge și asupra persoanelor din imediata vecinătate (cam 1/1000 din doză), motiv pentru care examinarea se face în cursul unei spitalizări. Poate provoca erupții cutanate, angioedemie, febră, reacții alergice, vărsături sau diaree. Examinările cu technetiu nu se fac la femei însărcinate sau în cursul alăptării. În amestec cu acizi sau alcoolii poate rezulta un amestec exploziv.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Echipament specific pentru munca cu radiații: costum chimic complet, șorț cu plumb, ecrane din plumb, nișă ventilată mecanic, brațe robotizate, containere din plumb. Deșeurile radioactive trebuie decontaminate doar în recipiente standadizate și depozitate în subteran (în mine de adâncime). Probabil că deșeurile de astăzi vor fi o mină de aur în viitor. Technetiul emite doar radiații beta (cu excepția Tc99m), cu putere mică de penetrare, oprite și de un ecran subțire din sticlă (sau o eprubetă). Principalul risc îl prezintă inhalarea de vapori sau ingestia involuntară. Generatorul de Tc99m trebuie menținut în containerul său, protejat prin scuturi pentru radiații. Technetiul produs trebuie păstrat în containere din plumb. În caz de transport doza maximă per unitatea de transport este de 100 Ci (3,7 TBq).

PROTECȚIA MEDIULUI: Ca urmare a reprocesării barelor de uraniu, după anul 1986 au fost eliberate în atmosferă circa 1600 kg de Tc99, reprezentând circa 1000 TBq ($10E+12$ dezintegrări/secundă), contribuind astfel semnificativ la creșterea radioactivității naturale a mediului. În urma eforturilor depuse de activiștii mediului, după anul 2000 emisiile de produși radioactivi în atmosferă, sau în apa oceanelor, au fost reglementate la maximum 140 kg de Tc99/an, adică 90 TBq. Deocamdată, în fauna marină cele mai ridicate concentrații ale Tc99 au fost identificate în homarii din Oceanul Atlantic, la 1 Bq/kg, adică complet ne semnificativă, dar radioactivitatea naturală este în permanentă creștere prin numeroși alți izotopi. Teoretic, în reactoarele nucleare nu crește numărul absolut de dezintegrări ale U235, ci doar sunt concentrate într-un anumit punct. Practic, însă, în reactoarele de fuziune nucleară, prin bombardare cu particule cu energie înaltă, se produc în permanență noi izotopi, diferiți de cei naturali, astfel că radioactivitatea mediului este în permanentă creștere.

ISTORIC: Dedus teoretic de Dmitri Mendeleev încă din anul 1871, a fost identificat în anul 1937 la Universitatea Palermo din Sicilia de către Carlo Perrier și Emilio Segre. A fost denumit în anul 1943, de la denumirea grecească tehnetos, cu sensul de artificial, deoarece este un element produs artificial. În anul 1952, astronomul Paul Merrill a identificat linia de emisie spectrală de 429,7 nm în lumina emisă de stele din clasa gigantelor roșii de tip S și a concluzionat că în etapele finale ale vieții lor stelele produc și metale grele ca produs de nucleosinteză (fuziune). În anul 1962, au fost identificate primele urme naturale ale izotopului Tc99 într-un zăcământ de uraninit din Republica Democrată Congo (circa 0,2 nanograme/kg). Începând cu anul 1972 au fost identificate o serie de zăcăminte naturale cu activitate de reactor nuclear pentru fuziune, primul dintre acestea fiind în regiunea Oklo, lângă Franceville (Gabon). După anul 1963, izotopul Tc99m a fost utilizat extensiv în medicină, ca radiotrasor.

DIVERSE: Primul generator pentru Tc99m a fost produs în anul 1958. În prezent, circa 85 % dintre investigațiile de diagnostic din medicina nucleară utilizează Tc99m, deoarece este inactivat rapid și are impact minim asupra țesuturilor adiacente. Radiațiile gamma emise au o energie de 140,5 keV, suficientă pentru a penetra țesuturile vii, dar destul de mică pentru a nu produce necroze. Prin dezintegrare beta minus, din Tc99m se formează Tc99, cu un timp de înjumătățire de 211 000 de ani, adică o sursă extrem de slabă de radiație beta fără efect nociv asupra țesuturilor. Dintre compușii formați prin oxidarea tehneciului cel mai stabil este cel în starea de oxidare 7 (pertechnatate), preferat în toate kit-urile de diagnostic. În plus, kit-urile conțin și un agent anti-oxidant (Vitamina C) pentru a crește stabilitatea compusului. Printre explorările cele mai frecvente se numără: metastazele osoase, tractul genito-urinar, tiroida și paratiroidele, fluxul sanguin cardiac. Doza de radiație primită la o explorare poate fi între 3 mSv și 12 mSv, utilizând între 3-600 MBq. Pentru populația generală, copii și gravide, iradierea maximă admisă este de 1 mSv/an. În cazul examinărilor medicale, limita maximă admisibilă este între 15 mSv/an pentru ochi și cristalini, respectiv 50 mSv/an pentru piele și mucoase. În cazuri izolate se poate aproba o limită maximă de 100 mSv/an. Pentru expunerea profesională, limita maximă admisibilă este de 400 mSv pentru doza totală, în întreaga viață.

BIBLIOGRAFIE:

G. Desmet et al Technetium in the Environment

A. Sattelberger	Technetium Compounds
Klaus Schwochau	Technetium Chemistry and Radiopharmaceutical Applications
P. Harper et all	Technetium 99m as a Scanning Agent
Ilse Zolle	Technetium-99m Pharmaceuticals
M. Chotkowski et all	Electrochemistry of Technetium
A. Meena et all	Environmental geochemistry of technetium
Philip Moore	Technetium-99 in Generator Systems
M. Saed et all	Technetium-99m generator system
W. Araujo et all	A secular technetium-molybdenum generator
V. Compton et all	Superconductivity of Technetium Alloys and Compounds
U. Mazzi et all	Technetium in Medicine
A. Jones	Technetium in Nuclear Medicine
Anna Chacko et all	Emergency Nuclear Radiology
C. Nelson et all	Magnetochemistry of Technetium and Rhenium
Ezgi Yalcintaş et all	Redox chemistry of Tc(VII)/Tc(IV) in dilute to concentrated NaCl and MgCl ₂ solutions
lantheus.com	Technetium Safety Data Sheet
ncbi.nlm.nih.gov	Molybdenum-99/Technetium-99 Production Costs
pub.iaea.org	IAEA Safety Standards for protecting people and the environment
bfs.de	Limit values in radiation protection

44. Ruteniu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 44, simbol chimic Ru, grupa 8 (VIII B), perioada 5, bloc (orbital) d, număr CAS 7440-18-8, număr CE 231-127-1, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p⁶, 4d⁷, 5s¹ are 2, 8, 18, 15, 1 electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 101,07 u, rază atomică 134 picometri, rază de covalență 146 (+/- 7) pm, rază Van der Waals N/A, număr de oxidare (-4, -2, 0, +1, +2), +3, +4, (+5, +6, +7, +8), amfoteric, acid slab, prima energie de ionizare 710,2 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1620 kJ/mol, a treia energie de ionizare 2747 kJ/mol, a patra energie de ionizare 4500 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 5900 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 9300 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 11000 kJ/mol, a opta energie de ionizare 17840 kJ/mol, a noua energie de ionizare 19800 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 21990 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: linie caracteristică la 290,89 nm și linie foarte amplă la 254,32 nm. Întregul spectru se întinde de la 207,64 nm la 796,78 nm, cu linii ample la 248,11 nm, 254,32 nm, 265,62 nm, 266,74 nm, 357,06 nm, 374,28 nm, 560,67 nm (NIST), respectiv de la 184,42 nm la 988,79 nm cu linii ample la 227,21 nm, 248,11 nm, 249,37 nm, 254,32 nm, 265,62 nm, 266,74 nm, 322,85 nm, 428,19 nm, 497,41 nm (Kurucz).

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare alb argintiu metalizat, solid, tare, punct de topire 2334 grade Celsius (2607 K), punct de fierbere 4150 grade Celsius (4423 K), densitate 12,45 g/cm³, densitate lichid 10,65 g/cm³, energia de fuziune 38,59 kJ/mol, energia de vaporizare 619 kJ/mol, capacitatea termică molară 24,06 kJ/mol, volum molar 8,144 cm³/mol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 6,4 micrometri/(mK), viteza sunetului 5970 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 2315 C (2588 K), 10 Pa la 2538 C (2811 K), 100 Pa la 2814 C (3087 K), 1000 Pa la 3151 C (3424 K), 10 000 Pa la 3572 C (3845 K), 100 000 Pa la 4115 C (4388 K).

STRUCTURĂ: cristalină hexagonală strâns împachetată

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 71 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de $1,4 \times 10E+7$ S/m, paramagnetic, electronegativitate 2,2 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de $39 \times 10E-6$ cm³/mol, conductivitatea termică este de 117 W(m-K), căldura specifică este de 238 J/(kg-K).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 220 GPa, rezistență la torsiune 173 GPa, duritate Moh 6,5 (opal, cuarț, titan, zircon), duritate Brinell 2160 MPa, modul de elasticitate Young 447 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: este un metal nobile polivalent, tare, din grupul platinei, alături de rhodiu, palladiu, osmiu, iridiu și platină, cu proprietăți catalitice, rezistent la uzură, temperatură și coroziune, ductil, cu proprietăți electrice stabile, se pretează la electrogalvanizare. Unii compuși sunt fluorescenți în contact cu oxigenul.

IZOTOPI: Au fost descriși 34 de izotopi, dintre care 7 sunt stabili: Ru96 (5,54 %), Ru98 (1,87 %), Ru99 (12,8 %), Ru100 (1,6 %), Ru101 (17,1 %), Ru102 (31,6 %), Ru104 (18,6 %). Alți 3 izotopi se înjumătățesc în intervale măsurate în zile: Ru106 (374 zile), Ru103 (39 zile), Ru97 (3 zile). Toți izotopii au 44 de protoni și 43-76 neutroni, după cum urmează: Ru87 (43, 50 ms), Ru88 (44, 1,3 s), Ru89 (45, 1,38 s), Ru90 (46, 11,7 s), Ru91 (47, 7,9 s), Ru92 (48, 3,65 min), Ru93 (49, 59,7 s), Ru94 (50, 51,8 min), Ru95 (51, 1,65 ore), Ru96 (52, stabil), Ru97 (53, 2,97 ore), Ru98 (54, stabil), Ru99 (55, stabil), Ru100 (56, stabil), Ru101 (57, stabil), Ru102 (58, stabil), Ru103 (59, 39,26 zile), Ru104 (60, stabil), Ru105 (61, 4,44 ore), Ru106 (62, 373,59 zile), Ru107 (63, 3,75 min), Ru108 (64, 4,55 min), Ru109 (65, 34,5 s), Ru110 (66, 11,6 s), Ru111 (67, 2,12 s), Ru112 (68, 1,75 s), Ru113 (69, 0,8 s), Ru114 (70, 0,53 s), Ru115 (71, 740 ms), Ru116 (72, 400 ms), Ru117 (73, 300 ms), Ru118 (74, 200 ms), Ru119 (75, 170 ms) Ru120 (76, 80 ms). Izotopii Ru87-Ru97 se dezintegrează beta plus (la Tc), iar izotopii Ru103-Ru120 se dezintegrează beta minus (la Rh). Izotopi înrudiți sunt cei al: technetiului (Tc87-Tc97m) și rodiului (Rh103-Rh120).

ALIAJE: cu platina sau paladiu (crește duritatea), cu titan (crește rezistența la coroziune), cu molibden în aliaje superconductoare (sub 10 K), cu plumb și bismut pentru rezistoare din chip-uri electronice (în film gros), cu nichel pentru aliaje inoxidabile, cu cupru pentru porți semiconductoare..

ABUNDENȚĂ: Este al 78-lea element ca abundență în scoarța terestră la o concentrație medie de 0,001 ppm (1 microgram/kg), comparabil cu telur, osmium sau aur. În apa mărilor și oceanelor se găsește la o concentrație medie de $7 \times 10E-13$ Kg/litru (0,7 nanograme/litru) comparabil cu actinidele, aur sau thoriu. În corpul omenesc reprezintă a $22 \times 10E-9$ a parte, adică circa 7 miligrame (0,01 mg/kg corp), comparabil cu argint sau mercur.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Primele patru energii de ionizare sunt medii, comparabile cu fier, cobalt, nichel sau germaniu. Cea de a cincea este mai mică decât a metalelor ușoare, comparabilă doar cu niobium și

molibden. Se oxidează la temperaturi de peste 800 grade Celsius, nu este atacat de acizi tari (inclusiv apa regală) dar este atacat de hipocloritul de sodiu, sau de halogeni la temperaturi înalte. Oxidul (RuO_4) este un agent puternic oxidant, extrem de volatil (începând de la 25,4 grade Celsius), utilizat preferențial pentru purificarea ruteniului din zăcăminte sau reziduri nucleare. Extrem de versatil, ruteniul formează compuși multivalenți, în toate stările de oxidare, de la -4 la +8.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (RuO_2 , RuO_4), oxizi metalici (K_2RuO_4 , KRuO_4 , Na_3RuO_4 , Na_2RuO_7), halogenuri (RuF_6 , RuF_5 , RuF_4 , RuF_3 , RuCl_2 , RuBr_2 , RuI_2), sulfuri (RuS_2), boruri (RuB_2 , RuB_3), siliciuri (URu_2Si_2), nitrați ($\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$)

COMPUȘI ORGANICI: compuși penta-aminați, antraceni, carbene, pentacarbonili, acetat, hidrocarburi.

RESURSE MINERALE: în zăcăminte polimetalice de platină, cum este sperilit (PtAs_2), sau în pentlandit ($\text{Fe}_9\text{Ni}_9\text{S}_8$). Laurite (RuS_2) este un mineral rar descoperit în anul 1866 în Borneo. Se formează în roci plutonice ultramafice (piroxenit) sau ca rezultat al unor procese de fisiune nucleară din reactoare nucleare naturale (Oklo, Gabon) din Tc^{99} . Cele mai bogate zăcăminte conțin 11 % (Africa de Sud), respectiv 2 % (ural, Rusia) ruteniu.

EXTRACȚIE: Industrial se obține ca produs secundar în procesul de extracție al nichelului sau cuprului, împreună cu alte metale din grupul platinei, prin electroliză. Celelalte metale se dizolvă în apă regală, iar în precipitat ruteniul rămâne împreună cu osmiu și iridiu. Se purifică apoi cu sodium disulfat și clorură de amoniu iar în final se reduce cu hidrogen, pentru a obține metal spongios. Ruteniul este prezent și în rezidurile din miezul reactoarelor nucleare, ca produs final al dezintegrării tehneciului. Lăsate să se răcească în containere speciale, din aceste reziduri, după dezintegrarea radioizotopilor (majoritate au un timp de înjumătățire foarte scurt) se poate izola ruteniu stabil. Se poate obține și din Tc^{99} rezultat în generatoarele pentru uz medical, prin bombardare cu neutroni (beta minus), pentru a obține Ru^{99} .

PRODUCȚIE ANUALĂ: În jur de 30 de tone (din rezervele globale estimate la 5 000 de tone).

VALOARE ECONOMICĂ: Prețul oscilează între 9-20 dolari/gram (575-600 dolari/uncie)

UTILIZĂRI: în electronică pentru contacte electrice inoxidabile (45 %), catalizator în sinteze organice (25 %), electrochimie (15 %), pentru vârful penițelor de stilou (Parker 51 - Au 14 K placat cu 96,2 % ruteniu și 3,8 % iridiu), electrozi speciali anodici (MMO), senzori optici pentru identificarea oxigenului (fluorescenți), ca agent de marcaj în microscopia optică (rutheniu red pentru mucopolizaharide) și în microscopia electronică (asemănător cu osmiu), în radioterapia cancerului (Ru^{106}), în amprentologie (RuO_4 în contact cu grăsimile formează un precipitat brun), în microelectronică pentru porți semiconductoare, în panouri solare ca agent fotosensibil.

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu este descris nici un rol biologic cunoscut. Prezența în organismul uman este pur accidentală. Ruteniul metalic este inert față de țesuturile organice. Tetraoxidul de ruteniu (RuO_4) este puternic volatil la temperatura corpului și este toxic prin iritație locală (pneumonie chimică, edem pulmonar, necroze).

TOXICITATE: Ruteniu metalic nu se întâlnește în natură. Toți compușii ruteniului trebuie încadrați ca toxici și carcinogeni, în special tetraoxidul (RuO_4). Clorura de ruteniu este iritantă și corozivă pentru piele, puternic toxică dacă este ingerată accidental. În caz de incendiu, ruteniul metalic nu se stinge cu apă, iar vaporii emanați sunt toxici (aparțin pentru respirație).

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Echipament de protecție standard: salopetă, bonetă, mănuși, ochelari, mască

de față, mască respiratorie. Ecrane și șorț pentru izotopii radioactivi. Suprafețele contaminate se spală cu multă apă, în caz de ingestie se practică spălături gastrice repetate (provoacă arsuri și ulcerații). În contact cu ochii produce opacifieri prin fibroză. În caz de incendiu, clorura de ruteniu eliberează vapori fierbinți de acid clorhidric, puternic corozivi. Rezidurile și resturile proceselor tehnologice nu se evacuează în sistemul de canalizare sau salubritate. Toți compușii se decontaminează în containere speciale, spre a fi reciclați.

PROTECȚIA MEDIULUI: Radioizotopi ai ruteniului sunt prezenți în rezidurile centralelor nucleare (Ru103, Ru106), dar, dat fiind timpul lor de înjumătățire mai scurt (40, și 374 de zile) decât pentru Cs137 (30 ani) sau stronțiu 90 (29 de ani), în majoritatea rapoartelor prezența acestor izotopi a fost ignorată, pe considerentul că se răcesc mult mai repede decât restul materialului radioactiv. În condiții normale, industria energetică nucleară nu reprezintă un hazard pentru mediu, dar în condițiile unor accidente nucleare sau al unor reacții în lanț, cum este cazul bombelor atomice, se produc spontan un număr imens de noi izotopi, iar rutheniul este la fel de devastator ca oricare alt izotop. De exemplu, la Chernobyl, s-au detectat circa 100 kBq radiație la câteva sute de kilometri de locul unui accident nuclear de proporții moderate.

ISTORIC: A fost identificat în anul 1844, la Universitatea Kazan, prin chimistul Karl Ernst Claus, în rezidurile rămase după dizolvarea platinei în apă regală, utilizând minereuri extrase în Munții Ural. Din oxidul de ruteniu izolat, Claus a reușit să extragă circa 6 grame de ruteniu metalic. A denumit elementul spre onoarea "mamei Rusia", țara sa de origine. Primele scurgeri accidentale de ruteniu radioactiv în mediu au avut loc începând cu anul 1952, în cursul proceselor de izolare și extracție a ruteniului metalic, ca urmare a reacțiilor de tip Redox din timpul purificării.

DIVERSE: Panourile solare reprezintă în prezent un produs tehnologic de maxim interes, în vederea producerii de energie verde. Ideal, fotocelulele acționează simultan cu hidroliza electrolică a apei, având ca rezultat producția de hidrogen, oxigen și sare. Astfel, din apa de mare și radiația solară se obține curent electric, gaz combustibil și sare, la costuri minime. Rutheniul este unul dintre metalele (alternativă pentru platină) cu un interesant potențial pentru cataliza oxidativă a apei, simultan cu fenomene de fotoizomerizare. Complexele fotosensibile pe bază de ruteniu funcționează independent de spectrul roșu și infraroșu al radiației solare, adică sunt la fel de eficiente și pe timp de iarnă, sau pe vârful munților, la temperaturi scăzute. Apa nu este însă nici ea o resursă inepuizabilă. Consumul exagerat va conduce la tulburări ecologice imposibil de ranversat.

BIBLIOGRAFIE:

- | | |
|---------------------|---|
| V.N. Pitchkov | The Discovery of Ruthenium |
| E. Seddon et all | The Chemistry of Ruthenium |
| A. K. Mushra et all | Ruthenium Chemistry |
| Hitoshi Ishida | Ruthenium An Element Loved by Researchers |
| S. Murahashi | Ruthenium in Organic Synthesis |
| W. Browne et all | Ruthenium Complexes: Photochemical and Biomedical Applications |
| William Griffith | Ruthenium Oxidation Complexes |
| K. Nazeeruddin | Synthesis of novel ruthenium sensitizers in dye-sensitized solar cells |
| G. Vaigioukalakis | Contributions to the development of ruthenium-based sensitizers for solar cells |
| J. Jurss et all | Making Oxygen with Ruthenium Complexes |
| D.J. Pedder | Silver ruthenium dioxide contacts |
| A. Basu et all | Reliability in Hot Switched Ruthenium on Ruthenium MEMS Contacts |
| K. Prasad et all | Investigation on ruthenium Schottky contacts to n-GaAs |
| Jitendra Reka | Preparation of Ruthenium complex and it's biological study |
| G. Eichholz | Hazards and Control of Ruthenium in the nuclear fuel cycle |
| P. Pollanen | Highly Radioactive Ruthenium Particles Released from the Chernobyl Accident |
| W. McAdams | A History of the Redox Ruthenium Problem |

carltoth.com
tedpella.com

Ruthenium chloride Safety Data Sheet
Ruthenium red Safety Data Sheet

45. Rodiu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 45, simbol chimic Rh, grupa 9 (VIII B), perioada 5, bloc (orbital) d, număr CAS 7440-16-6, număr CE 231-125-0, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p⁶, 4d⁸, 5s¹ are 2, 8, 18, 16, 1 electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 102,91 u, rază atomică 134 picometri, rază de covalență 142 (+/- 7) pm, rază Van der Waals N/A, număr de oxidare (-3, -1, 0, +1, +2), +3, (+4, +5, +6, +7), amfoteric, neutru, prima energie de ionizare 719,7 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1740 kJ/mol, a treia energie de ionizare 2997 kJ/mol, a patra energie de ionizare 4052 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 6079 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 7719 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 9359 kJ/mol, a opta energie de ionizare 11110 kJ/mol, a noua energie de ionizare 13030 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 20020 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: linii spectrale caracteristice la 339,68 nm și 343,49 nm. Întregul spectru se întinde de la 227,62 nm la 784 nm cu linii ample la: 233,48 nm, 247,56 nm, 343,49 nm, 369,55 nm, 520,70 nm, 532,97 nm, 535,65 nm, 542,41 nm, 547,09 nm (NIST), respectiv de la 178,54 nm la 842,56 nm cu linii ample la 233,48 nm, 247,56 nm, 343,49 nm, 369,55 nm, 519,31 nm, 532,97 nm, 535,65 nm, 542,41 nm, 544,43 nm, 610,27 nm (Kurucz). Spectrul vizibil este predominant de culoare roșu, comparabil cu al cromului.

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare alb argintiu metalizat, solid, tare, punct de topire 1964 grade Celsius (2237 K), punct de fierbere 3695 grade Celsius (3968 K), densitate 12,41 g/cm³, densitate lichid 10,7 g/cm³, energia de fuziune 26,59 kJ/mol, energia de vaporizare 493 kJ/mol, capacitatea termică molară 24,98 kJ/mol, volum molar 8,265 cm³/mol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 8,2 micrometri/(mK), viteza sunetului 4700 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 2015 C (2288 K), 10 Pa la 2223 C (2496 K), 100 Pa la 2476 C (2749 K), 1000 Pa la 2790 C (3063 K), 10 000 Pa la 3132 C (3405 K), 100 000 Pa la 3724 C (3997 K).

STRUCTURĂ: cristalină cubică cu fețe centrate

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 43,3 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de 2,3 x 10E+7 S/m, paramagnetic, electronegativitate 2,28 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de 39 x 10E-6 cm³/mol, conductivitatea termică este de 150 W(m-K), căldura specifică este de 242 J/(kg-K).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 275 GPa, rezistență la torsiune 150 GPa, duritate Moh 6 (opal, cuarț, porțelan, zircon), duritate Brinell 980-1350 MPa, modul de elasticitate Young 380 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: metal nobil din grupul platinei, rezistent la coroziune, tare, miscibil cu aur sau argint, are reflectanță mare, are proprietăți intermediare între cobalt și iridiu

IZOTOPI: Sunt descriși 34 de izotopi, dintre care doar Rh103 este stabil. Alți 6 izotopi au timpul de înjumătățire mai lung de o zi. Toți izotopii au 45 de protoni și 44-77 neutroni, după cum urmează: Rh89 (44, 10 ms), Rh90 (45, 15 ms), Rh91 (46, 1,74 s), Rh92 (47, 4,3 s), Rh93 (49, 11,9 s), Rh94 (49, 70,6 s), Rh95 (50, 5 min), Rh96 (51, 9,9 min), Rh97 (52, 30,7 min), Rh98 (53, 8,72 min), Rh99 (54, 16,1 zile), Rh100 (55, 20,8 ore), Rh101 (56, 3,3 ani), Rh102 (57, 207 zile), Rh103 (58, stabil), Rh104 (59, 42,3 s), Rh105 (60, 35,35 ore), Rh106 (61, 29,8 s), Rh107 (62, 21,7 min), Rh108 (63, 16,8 s), Rh109 (64, 80 s), Rh110 (65, 28,5 s), Rh111 (66, 11 s), Rh112 (67, 3,45 s), Rh113 (68, 2,8 s), Rh114 (69, 1,85 s), Rh115 (70, 990 ms), Rh116 (71, 686 ms), Rh117 (72, 444 ms), Rh118 (73, 310 ms), Rh119 (74, 300 ms), Rh120 (75, 200 ms), Rh121 (76, 100 ms), Rh122 (77, 50 ms). Izotopii Rh89- Rh102 se dezintegrează beta plus (la Ru), iar isotopii Rh102-Rh122 se dezintegrează beta minus (la Pd). Izotopi înrudiți sunt cei ai ruteniului (Ru89-Ru102) și paladiului (Pd102-Pd122).

ALIAJE: cu platină (Pt 60-98 %, Rh 2-40 %) pentru aliaje rezistente la acizi și filiere pentru tragerea fibrelor de sticlă, cu fier (Fe 99 %, Rh 1 %) în oțeluri inoxidabile, cu aur și argint în bijuterii (aur alb), formează compuși miscibili cu: Mn, Fe, Hg, iar cu Co, Ni, Cu, Tc, Ru, Pd, Ag, Re, Os, Ir, Pt și Au se separă în gradient de fază (oxizi monofazici) la diferite temperaturi.

ABUNDENȚĂ: Este al 80-lea element ca abundență în scoarța terestră, la o concentrație medie de 0,001 ppm (1 microgram/kg), comparabil cu iridiu, ruteniu sau telur, de patru ori mai rar de aurul și platina. Este practic nedetectabil în solurile urbane și în apa mărilor sau oceanelor, sau în organismul uman. În meteoriți cu miez din fier și nichel este prezent în concentrații de 0,001 ppm.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Cea de a patra energie de ionizare este mai mică decât a altor elemente chimice, comparabilă doar cu niobiu (3700) sau zircon (3313). Energiile 5, 6, 7, 8, 9 și 10 sunt în general mai mici decât pentru alte elemente, comparabile doar cu stronțiu molibden sau rubidiu. Nu se oxidează nici la temperaturi înalte, decât în apropiere de punctul de topire, nu este atacat de acizi. Formează compuși în stările de oxidare 0-7.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (Rh_4O_2 , Rh_2O_3), halogenuri (RhF_5 , RhF_6 , RhF_3 , $RhCl_3$), fosfuri ($RhCl(PH_3)_2$, $RhCl(PPH_3)_2$), oxizi metalici ($NaRhO_3$, Sr_3LiRhO_6 , Sr_3NaRhO_6)

COMPUȘI ORGANICI: carbonați ($Rh_4(CO)_{12}$), compuși oximetilați ($Rh_2(O_2CCH_3)_4$)

RESURSE MINERALE: este prezent în zăcămintele polimetalice, alături de platină, argint, aur sau paladiu. Principalele surse au fost identificate în Africa de Sud, Munții Ural și Canada. Tipic se prezintă sub formă de

sulfuri (Rh₂S₃), arsenuri (RhAs) sau amestecat cu platină (Rh-Pt) în sperilit. Poate fi prezent în depozite de pentlandit, bornit, blendă, galenă, magnetit, ilmenit, stibnit, platină, aur nativ.

EXTRACȚIE: ca produs de dezintegrare a uraniului 235, din reactoarele nucleare. Rodiul este unul dintre produșii de dezintegrare ai uraniului 235, la o rată de 3 %, adică 13,3 g Rh103 la un kilogram de U235 (circa 400 g/tonă). Fiecare kilogram de rodiu produs prin fisiune nucleară conține și câteva nanograme de izotopi radioactivi (Rh102-6,62 ng, Rh102m-3,68 ng). După 5 ani de depozitare barele de uraniu uzate mai conțin doar 5-10 MBq de Rh102, față de 70-80 MBq inițiali.

PRODUȚIE ANUALĂ: în jur de 30 de tone, principalii producători fiind Africa de Sud și Rusia.

VALOARE ECONOMICĂ: După anul 1980 prețul a oscilat între 1000-6000 dolari/uncie, adică 33-200 dolari/gram. După anul 2020 prețurile au atins cote maxime, situate între 14700-29400 dolari/uncie, adică 400-1000 dolari/gram.

UTILIZĂRI: convertor catalitic pentru gazele de eșapament (CO la CO₂, NO la N₂ și O₂) 80 %, în industria sticlei și a oglinzilor 5 %, pentru producția de fibre de sticlă (filieră), în industria chimică, pentru bijuterii și obiecte de artă (platinat electrolytic), în aliaje anticorozive, termocupluri, filtre pentru raze X, în electronică pentru potențiometre și circuite de radiofrecvență, semiconductor (filme polimerice de diisocianură de rodiu)

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu are nici un rol biologic cunoscut, nu face parte din dieta normală a plantelor sau animalelor (prezența în natură este foarte discretă).

TOXICITATE: Rodiul metalic este practic inert chimic, dar unii dintre compușii săi sunt extrem de reactivi. Nu arde și nu explodează, reacționează greu cu agenții puternic oxidanți. Clorura de rodiu are DL50 în jur de 200 mg/kg corp. Particulele de rodiu din praful de pe marginea străzilor și autostrăzilor, dacă sunt inhalate cronic, contribuie semnificativ la apariția unor boli pulmonare cronice, fibrozante, emfizematoase sau infiltrative. În terapia cancerului, rodiul are efect citotoxic de tipul platinei (cisplatin), este inhibitor proteic și necrozant.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Salopetă, bonetă, mănuși, ochelari, mască de față. În mediu profesional doza maximă admisibilă în aerul inspirat este de 0,1 mg/m³. La valori de peste 100 mg pulberi/m³ reprezintă un risc imediat pentru viață și sănătate.

PROTECȚIA MEDIULUI: Platina și rodiul utilizate în convertoarele catalitice montate pe țevile de eșapament contribuie semnificativ la reducerea monoizoxizilor de carbon sau azot din gazele emise de autovehicole. Ca urmare însă, particulele de platină și rodiu din gazele emise au crescut și ele progresiv, pe măsură ce tot mai multe autovehicole au fost echipate cu convertoare. La peste 500 de milioane de autovehicole echipate cu convertoare, particule metalice al unor elemente din grupul platinei se distribuie în sol până la circa 250 de metri de fiecare parte a unei artere rutiere cu trafic intern.

ISTORIC: A fost identificat în anul 1803 prin chimistul englez William Hyde Wollaston, în cadrul procedurii sale a procesa și rafina platina. Timp de 20 de ani a păstrat secretul și a obținut profituri imense. După dizolvare în apă regală și neutralizare cu sodă, precipita platina cu clorură de amoniu, iar restul metalelor cu zinc. În continuare, platina se dizolva în apă regală iar rodiul rămânea în precipitat, de unde era redus cu zinc. Simultan a identificat și elementele paladiu (1802), respectiv rodiu (1804). Timp de decenii descoperirea sa a rămas fără aplicații semnificative, cu excepția termocuplurilor pentru temperaturi cuprinse între 1300-1800 grade Celsius. A urmat apoi galvanizarea anti-corozivă (în loc de zinc). Prima aplicație majoră a fost în anul 1975, când firma Volvo a introdus convertorul catalitic pentru gazele de eșapament, pentru a reduce NO eliberat în atmosferă.

DIVERSE: Principala aplicație o reprezintă aliajele anti-corozive și catalitice cu platină, utilizate în medii extrem de expuse la agenți chimici corozivi, inclusiv pentru tobele de eșapament a autovehiculelor cu motoare cu ardere internă. Fiind de 5 ori mai puțin abundent decât platina (dar destul de abundent în rezidurile nucleare), rodiul se utilizează cu măsură, în procente de 10-80 % din compoziția aliajului. Aliajele cu mai mult de 40 % rodiu au însă o granulație foarte mare (asemănătoare cu fonta) și sunt greu de prelucrat prin așchiere sau turnare. În procent de 10 % se utilizează pentru termocupluri și pentru filtre catalitice de oxidare a amoniacului la acid nitric. În procente de 3-4 % se utilizează pentru aliaje maleabile ce urmează să fie turnate în matrițe, pentru piese componente a unor motoare termice. Temperatura de topire crește de la 1848 C pentru aliajele cu 10 % rodiu la 1967 C pentru aliajele cu 80 % rodiu. Rezistivitatea electrică crește între 0-20 %, apoi scade progresiv până când egalează rezistivitatea rodiului pur. Ca urmare, la temperaturi între 1850 și 1950 de grade Celsius există o forță termo-electrică de separare (dilacerare) a celor două metale din aliaj.

BIBLIOGRAFIE:

geologyscience.com	Rhodium (Rh) Ore
Colin Fink et al	Rhodium Plating
J. Acken	Some Physical Properties of Platinum-Rhodium Alloys
R. Edsinger et all	Thermal Expansion of Platinum and Platinum-Rhodium Alloys
Louis Cabri et all	Rhodium, Platinum and Gold Alloys from the Stillwater Complex
P. Andrew Evans	Modern Rhodium-Catalyzed Organic Reactions
Piet van Leeuwen	Rhodium Catalyzed Hydroformylation
Ohad Levy et all	The New Face of Rhodium Alloys
David Dwight	Fiber Reinforcements and General Theory of Composites
H. Schmidbaur et all	Rhodium, Osmium and Ruthenium
S. Lyon et all	Corrosion and Degradation of Engineering Materials
Ahou Yicheng et all	Rhodium and Rhodium-Alloy Films and Nanoparticles
R. Levitin et all	Magnetostriction of the Metamagnetic Iron-Rhodium Alloy
I. Feinstein et all	Electrical semiconductivity od stacked layer coordination polymers of rhodium
E. Helmers et all	Platinum and rhodium in a polluted environment
S. Rauch et all	Importance of Automobile Exhaust Catalyst Emissions in the Northern Hemisphere
Claudia Colombo	Platinum, paladium and rodium released from vehicle exhaust catalysts and road dust
T. Gebel	Toxicology of platinum, paladium, rodium and their compounds
Jun Ohata et all	Rhodium at the chemistry-biology interface
C. Leung et all	Bioactive iridium and rhodium complexes as therapeutic agents

46. Paladiu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 46, simbol chimic Pd, grupa 10 (VIII B), perioada 5, bloc (orbital) d, număr CAS 7440-05-03, număr CE 231-115-6, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p⁶, 4d¹⁰, are 2, 8, 18, 18, electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 106,42 u, rază atomică 137 picometri, rază de covalență 139 (+/- 6) pm, rază Van der Waals 163 pm, număr de oxidare (0, +1), +2, +3, +4, +5, amfoteric, slab bazic, prima energie de ionizare 804,4 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1870 kJ/mol, a treia energie de ionizare 3177 kJ/mol, a patra energie de ionizare 4438 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 5886 kJ/mol, a șasea energie de ionizare

8814 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 9745 kJ/mol, a opta energie de ionizare 11580 kJ/mol, a noua energie de ionizare 13600 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 15430 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: linii caracteristice la 340,46 nm și 351,69 nm. Spectrul integral se întinde de la 216,23 nm la 796,10 nm, cu linii ample la 229,65 nm, 236,05 nm, 277,67 nm, 529,56 nm (NIST), respectiv de la 244,79 nm la 876,15 nm cu linii ample la 248,65 nm, 385,46 nm, 529,56 nm (Kurucz).

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare alb argintiu metalizat, solid, moale, punct de topire 1555 grade Celsius (1828 K), punct de fierbere 2963 grade Celsius (3236 K), densitate 12,023 g/cm³, densitate lichid 10,38 g/cm³, energia de fuziune 16,74 kJ/mol, energia de vaporizare 358 kJ/mol, capacitatea termică molară 25,98 kJ/mol, volum molar 8,85 cm³/mol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 11,8 micrometri/(mK), viteza sunetului 3070 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 1448 C (1721 K), 10 Pa la 1624 C (1897 K), 100 Pa la 1844 C (2117 K), 1000 Pa la 2122 C (2395 K), 10 000 Pa la 2480 C (2753 K), 100 000 Pa la 2961 C (3234 K).

STRUCTURĂ: cristalină cubică cu fețe centrate

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 105,4 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de 1 x 10E+7 S/m, paramagnetic, electronegativitate 2,20 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de 567,4 x 10E-6 cm³/mol, conductivitatea termică este de 71,8 W/(m-K), căldura specifică este de 240 J/(kg-K).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 180 GPa, rezistență la torsiune 44 GPa, duritate Moh 5 (apatit, sticlă), duritate Brinell 320-610 MPa, modul de elasticitate Young 121 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: moale și ductil, are densitatea cea mai mică și punctul de topire cel mai scăzut dintre metalele din grupul platinei, cu proprietăți mecanice reduse la temperaturi normale, dar augmentate la temperaturi scăzute.

IZOTOPI: Sunt descriși 38 de izotopi, dintre care 6 sunt stabili: Pd102 (1,02 %), Pd104 (11,1 %), Pd105 (22,3 %), Pd106 (27,3 %), Pd108 (26,5 %), Pd110 (11,7 %) iar Pd107 se înjumătățește la 6,5 milioane de ani. Toți izotopii au 46 de protoni și 45-83 neutroni, după cum urmează: Pd91 (45, 10 ms), Pd92 (46, 1,1 s), Pd93 (47, 1,07 s), Pd94 (48, 9 s), Pd95 (49, 10 s), Pd96 (50, 122 s), Pd97 (51, 3,1 min), Pd98 (52, 17,7 min), Pd99 (53, 21,4 min), Pd100 (54, 3,63 zile), Pd101 (55, 8,47 ore), Pd102 (56, stabil), Pd103 (57, 17 zile), Pd104 (58, stabil), Pd105 (59, stabil), Pd106 (60, stabil), Pd107 (61, 6,5 milioane ani), Pd108 (62, stabil), Pd109 (63, 13,7 ore), Pd110 (64, stabil), Pd111 (65, 23,4 min), Pd112 (66, 21 ore), Pd113 (67, 93 s), Pd114 (68, 2,42 min), Pd115 (69, 25 s), Pd116 (70, 11,8 s), Pd117 (71, 4,3 s), Pd118 (72, 1,9 s), Pd119 (73, 920 ms), Pd120 (74, 500 ms), Pd121 (75, 285 ms), Pd122 (76, 175 ms), Pd123 (77, 108 ms), Pd124 (78, 38 ms), Pd125 (79, 57 ms), Pd126 (80, 48,6 ms), Pd127 (81, 38 ms), Pd128 (82,35 ms), Pd129 (83,31 ms). Izotopii

Pd91-Pd101 se dezintegrează beta plus (la Rh), iar izotopii Pd107-Pd129 se dezintegrează beta minus (la Ag). Izotopi înrudiți sunt cei ai radonului (Rh 91-Rh103) și ai argintului (Ag107-Ag129). Izotopul Pd107 este un produs de dezintegrare al uraniului 235, în procent de 0,1629 %, cu dezintegrare beta minus la Ag107 stabil.

ALIAJE: cu aur, argint și platină pentru bijuterii, cu cupru, galiu, argint și nichel pentru materiale protetice, stent-uri intravasculare sau amalgam dentar, cu ruteniu, rubidiu, iridiu, platină și aur pentru filtre electrocatalitice de reducere a oxigenării și membrane pentru separarea și purificarea hidrogenului, cu seleniu în filme semiconductoare

ABUNDENȚĂ: Este al 70-lea element ca abundență în scoarța terestră la o concentrație medie de 0,015 ppm (15 micrograme/kg), de trei ori mai rar decât argintul, dar de trei ori mai abundent decât aurul și platina. În apa mărilor și oceanelor concentrația medie este în jur de $1,5 \times 10^{-8}$ kg/litru, adică în jur de 15 micrograme/litru, comparabilă cu argint, seleniu sau mercur. În atmosferă și în corpul uman în mod normal nu se detectează urme de paladiu.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Cea de a zecea energie de ionizare este mai mică decât a altor elemente chimice, comparabilă doar cu strontiu (17100) sau molibden (17980). Toate celelalte energii de ionizare sunt puțin mai mari decât pentru rodii sau ruteniu. Se dizolvă lent în acid azotic concentrat sau în acid sulfuric fierbinte, iar în acid clorhidric doar dacă este pulverizat fin. Se dizolvă ușor în apă regală. Nu se oxidează în aer la temperaturi normale, dar la temperaturi peste 800 grade Celsius se acoperă cu un strat de oxid, maroniu. În film subțire are proprietăți semiconductoare.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (PdO), halogenuri (PdF₂, PdF₆, PdF₄, PdBr₂, PdCl₂, PdI₂), sulfuri (PdS, PdS₂), arsenuri (PdAs₂), cianuri (Pd(CN)₂), nitrați (Pd(NO₃)₂), săruri polimetalice (Na₁PdCl₄, UPd₂Al₃), hidride (PdH_x).

COMPUȘI ORGANICI: paladium acetat, alil paladium, acetonitril paladium, benzinitril paladium, trifenilfosfine paladium, ciclooctadiene paladium,

RESURSE MINERALE: tipic în zăcăminte polmetalice împreună cu platină și alte metale nobile, în minerale precum: cooperite (Pt,Pd,Ni,S), braggite (Pt,Pd,NiS), naldrettite (Pd₂Sb), stillwaterite (Pd₈As₃), atheneite (Pd,Hg)₃, chrisstanleyte (Ag₂Pd₃Se₄), merenskyite (PdPtTeBi)₂, polarite (Pd, Bi, Pb), skaergaardite (Pd, Cu), stibiopalladinite (Pd₅Sb₂), temagamie (Pd₃HgTe₃), verbeekite (PdSe₂). Paladiu metalic sau aliat cu aur și platină se găsește în unele zăcăminte din Ural, Australia, Etiopia sau America de Sud. Este un produs secundar în rezidurile nucleare din centralele atomoelectrice (sau în zăcăminte de uraniu) rezultat din dezintegrarea uraniului (în seria rodiiului).

EXTRACȚIE: Din aliaje și zăcăminte polmetalice împreună cu alte metale nobile, ca produs secundar în procesul de separare a platinei. Ca produs secundar din zăcăminte de cupru și nichel (Sudbury Ontario, Norilsk Siberia).

PRODUCȚIE ANUALĂ: 210 tone în anul 2022, principalul producător fiind Rusia cu 88 de tone, urmată de Africa de Sud cu 80 de tone, Canada (15), SUA (12) și Zimbabwe (12).

VALOARE ECONOMICĂ: prețul mediu oscilează între 30-90 dolari/gram (35-80 Euro), respectiv 1200-3000 dolari/uncie.

UTILIZĂRI: Similare ca pentru rodii: convertoare catalitice, membrane semipermeabile pentru hidrogen, bijuterii, aliaje anticorozive, electrozi pentru bujii, instrumente chirurgicale, contactoare electrice, instrumente

muzicale, monede, catalizator pentru sinteze organice (hidrogenare, dehidrogenare, rafinarea petrolului), componente electronice (condensatoare multistrat, conectoare, suduri), penițe de stilou, semiconductori în film subțire

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu are nici un rol fiziologic. Paladiul metalic este relativ inert față de țesuturile organice (se utilizează ca amalgam în stomatologie). Majoritatea plantelor tolerează bine sărurile de paladiu din sol (în concentrații naturale), dar fenomene toxice se instalează de la concentrații mai mari de 0,0003 % (300 mg/kg) iar creșterea și dezvoltarea fructelor este încetinită. Consumul zilnic prin hrana vegetală se situează la maxim 2 micrograme pe zi, în majoritate fiind eliminat nemetabolizat. În cazul compușilor solubili, cum este clorura de paladiu, 99 % din doza ingerată se elimină prin urină în primele 72 de ore.

TOXICITATE: Paladiul metalic este puțin toxic în cazul expunerii de scurtă durată (DL50 = 200 mg/kg corp), dar în cazul expunerii cronice sărurile de paladiu produc un sindrom toxic hepato-renal și cresc riscul de apariție al unor tumori maligne. În cazul administrării intravenoase, DL50 = 5 mg/kg corp. Prin contact fizic pot apare dermatite de contact și reacții alergice încrucișare cu alergiile la nichel. Gazele de eșapament emise de autovehicole dotate cu convertoare catalitice elimină între 4-10 nanograme/km. Mecanismul toxic este similar cu cel al platinei, respectiv al citostaticului cis-platin. Bolnavii canceroși tratați cu cis-platin elimină platină timp de 8 ani după o cură. Palladiul este un puternic inhibitor enzimatic (creatin kinaza, aldolaza, succinat dehidrogenaza, anhidraza carbonică, hidroxilaza) de unde și efectul antimetabolic, necrozant.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Salopetă, bonetă, mănuși, ochelari, mască de față.

PROTECȚIA MEDIULUI: Pulberile de paladiu se evaluează împreună cu pulberile de platină în praful de pe marginea arterelor rutiere intens circulate, ca rezultat al emanațiilor din țevile de eșapament. În majoritatea cazurilor, valorile determinate au fost mai mici decât 0,1 ppm, dar au existat și situații când valorile au depășit 0,6 până la 1 ppm (1 mg/kg). În depunerile apelor reziduale ale unora dintre instalațiile metalurgice au fost determinate valori cuprinse între 0,2-0,56 ppm (platină și paladiu împreună).

ISTORIC: A fost descoperit în Africa de Sud, în anul 1802, de William Hyde Wollaston și denumit după asteroidul Pallas, observat de astronomi cu doar două luni înainte de izolarea primelor grame de palladium. Izolată ca produs secundar în procesul de purificare a platinei, clorura de paladiu s-a utilizat inițial în medicină, ca antiseptic și în tratamentul tuberculozei. Mai abundent decât platina, a fost utilizat apoi ca metal de substituție în aliaje inoxidabile, în special pentru bijuterii (aur alb). Interesul a crescut substanțial după introducerea în circuitul industrial a convertoarelor catalitice, împreună cu celelalte metale nobile.

DIVERSE: Una dintre cele mai promițătoare tehnologii pentru producerea și separarea hidrogenului o reprezintă membranele din palladium, datorită înaltei lor selectivități față de hidrogen. Majoritatea membranelor pe bază de paladiu, cu grosimea de 50 micrometri, se fixează pe un substrat de suport poros, pentru a menține integritatea mecanică a filmului mecanic. La contactul dintre membrană și substrat se interpune o barieră de difuziune pentru a preveni interacțiunile atomice dintre atomii metalici și substrat. Alternativ, se utilizează membrane tubulare, cu grosimea de 2,2 micrometri. Practic, protonii atomilor de hidrogen pot penetra aceste membrane semipermeabile, în timp ce restul gazelor rămân în primul compartiment. Sursa de hidrogen o reprezintă electroliza apei, sau diverse reacții de dehidrogenare a unor compuși (metan, butan, kerosen, alcoolii, cetone, eteri).

BIBLIOGRAFIE:

W. Griffith et all Palladium
Joseph Abys Palladium Electroplating

A. Morton et all	The Applications of Palladium in Electronic Connectors
G. Zhang et all	Optical and electrical properties of two dimensional palladium diselenide
Ted Flanagan et all	The Palladium Hydrogen System
F. A. Lewis	Hydrogen in palladium and palladium alloys
P. Maitlis	Metal Complexes The Organic Chemistry of Palladium
J. Tsuji	Palladium reagents and catalysts
P. Henry	Palladium catalyzed oxidation of Hydrocarbons
M. Rahimpour et all	Palladium membranes applications for hydrogen separation and purification
Xuantian Li et all	Hydrogen permeation through Pd-based composite membranes
M. Habib et all	Palladium-Alloy Membrane Reactors for Fuel Reforming and Hydrogen Production
B. Morico et all	Solar Energy Assisted Membrane Reactor for Hydrogen Production
S. McCarthy et all	Strategies for sustainable palladium catalysis
B. Sures et all	Biological Effects of Palladium
Iavicoli Ivo et all	Palladium: Exposure, Uses and Human Health Effects
M. Shao et all	Palladium Monolayer and Palladium Alloy Electrocalatlysts for Oxigen Reduction
F. Zereini et all	Palladium Emissions in the Environment
Mike Ware	Photography in Paltinum and Palladium
T. Umemurg et all	Palladium
Tsan Liu et all	Toxicity of palladium

47. Argint

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 47, simbol chimic Ag, grupa 11 (I B), perioada 5, bloc (orbital) d, număr CAS 7440-22-4, număr CE 231-131-3, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p⁶, 4d¹⁰, 5s¹ are 2, 8, 18, 18, 1, electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 107,87 u, rază atomică 144 picometri, rază de covalență 145 (+/- 5) pm, rază Van der Waals 171 pm, număr de oxidare (-2,-1, 0), +1, (+2, +3), amfoteric, prima energie de ionizare 731 kJ/mol, a doua energie de ionizare 2072 kJ/mol, a treia energie de ionizare 3358 kJ/mol, a patra energie de ionizare 4728 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 6272 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 7912 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 10230 kJ/mol, a opta energie de ionizare 12060 kJ/mol, a noua energie de ionizare 14000 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 16110 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: linii caracteristice la 328,08 nm, 338,31 nm, 520,93 nm, 546,57 nm. Spectrul integral se întinde de la 200,07 nm la 795,73 nm cu linii ample la 232,49 nm, 266,32 nm, 351,34 nm, 354,25 nm, 534,00 nm, 540,01 nm (NIST), respectiv de la 201,60 nm la 827,35 nm (Kurucz). În apropiere de 330 nm absorbția este aproape completă (reflectivitatea este aproape zero). În spectrul vizibil cea mai intensă linie este de culoare verde.

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare alb argintiu metalizat, solid, moale, punct de topire 961,78 grade Celsius (1234,93 K), punct de fierbere 2162 grade Celsius (2435 K), densitate 10,49 g/cm³, densitate lichid 9,32 g/cm³, energia de fuziune 11,28 kJ/mol, energia de vaporizare 254 kJ/mol, capacitatea termică molară 25,35 kJ/mol, volum molar 10,283 cm³/mol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 18,9 micrometri/(mK), viteza sunetului 2680 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 1010 C (1283 K), 10 Pa la 1140 C (1413 K), 100 Pa la 1302 C (1575 K), 1000 Pa la 1509 C (1782 K), 10 000 Pa la 1782 C (2055 K), 100 000 Pa la 2160 C (2433 K).

STRUCTURĂ: cristale cubice cu fețe centrate cu latura cubului $a=0,409$ nm. Pentru nanoparticulele de argint sinterizat dimensiunea medie este de 20,26 nm iar structura cristalină se păstrează cubică cu fețe centrate

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 15,87 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de $6,30 \times 10E+7$ S/m, diamagnetic, electronegativitate 1,93 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de $-19,5 \times 10E-6$ cm³/mol, conductivitatea termică este de 429 W(m-K), căldura specifică este de 237 J/(kg-K).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 100 GPa, rezistență la torsiune 30 GPa, duritate Moh 2,5 (magneziu, unghie), duritate Brinell 320-610 MPa, modul de elasticitate Young 83 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: este cel mai bun conductor de electricitate și căldură și are cel mai mare indice de reflectanță pentru energia radiantă cu lungime de undă mai mare de 450 nanometri, moale, extrem de ductil, maleabil, luciu metalic intens

IZOTOPI: Au fost descriși 42 de izotopi, dintre care 2 stabili: Ag107 (51,8 %) și Ag109 (48,2 %). Izotopul Ag108 se înjumătățește în 439 de ani, iar alți 4 izotopi în câteva zile: Ag105 (421 zile), Ag106 (6 zile), Ag110m (250 zile), Ag111 (7,4 zile). Toți izotopii au 47 de protoni și 45-85 de neutroni, după cum urmează: Ag92 (45, 1 ms), Ag93 (46, 228 ns), Ag94 (47, 27 ns), Ag95 (48, 1,78 s), Ag96 (49, 4,45 s), Ag97 (50, 25,5 s), Ag98 (51, 47,5 s), Ag99 (52, 2,07 min), Ag100 (53, 2,01 min), Ag101 (54, 11,1 min), Ag102 (55, 12,9 min), Ag103 (56, 65,7 min), Ag104 (57, 69,2 min), Ag105 (58, 41,29 zile), Ag106 (59, 23,96 min), Ag107 (60, stabil), Ag108 (61, 2,38 min), Ag109 (62, stabil), Ag110 (63, 24,56 s), Ag111 (64, 7,43 zile), Ag112 (65, 3,13 ore), Ag113 (66, 5,37 ore), Ag114 (67, 4,6 s), Ag115 (68, 20 min), Ag116 (69, 3,83 min), Ag117 (70, 73,6 s), Ag118 (71, 3,76 s), Ag119 (72, 6 s), Ag120 (73, 1,52 s), Ag121 (74, 777 ms), Ag122 (75, 529 ms), Ag123 (76, 294 ms), Ag124 (77, 177 ms), Ag125 (78, 160 ms), Ag126 (79, 52 ms), Ag127 (80, 89 ms), Ag128 (81, 60 ms), Ag129 (82, 50 ms), Ag130 (83, 40,6 ms), Ag131 (84, 35 ms), Ag132 (85, 30 ms). Alți 54 de izotopi metastabili. Izotopii Ag92-Ag108 se dezintegrează beta plus (la Pd), iar izotopii Ag108-Ag132 se dezintegrează beta minus (la Cd). Izotopi înrudiți sunt cei ai paladiului (Pd92-Pd108) și cadmiului (Cd106-Cd132).

ALIAJE: cu cupru (în electronică și pentru sudura bijuteriilor), cu staniu, zinc, cupru, plumb și cadmiu (pentru lipirea obiectelor din metale diferite), cu paladiu (în membrane pentru hidrogen), cu aur (pentru monede și obiecte de artă), cu aur și cupru (guanin, electrum, billon, goloid), cu siliciu, germaniu sau oxid de zinc (în semiconductori), cu platină (pentru bijuterii), cu cupru (sterling, shibuichi), poate forma compuși intermetalici cu oricare alt metal din tabloul periodic

ABUNDENȚĂ: Este al 68-lea element ca abundență în scoarța terestră, la o concentrație medie de 0,075 ppm (75 micrograme/kg), asemănător cu mercur. În solurile urbane concentrația medie este în jur de 0,37 ppm (370 micrograme/kg). În apa mărilor și oceanelor argintul metalic reprezintă $4 \times 10E-11$ Kg/litru (0,3

picomoli/litru), comparabil cu cobalt, mercur sau zirconiu. În corpul omenesc sunt în total circa 2 miligrame de argint.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: are energii de ionizare asemănătoare cu cuprul, dar mai mici. Este considerat metal nobil deoarece are stratul orbital d complet și reacționează foarte lent cu oxigenul din aer sau din apă. Formează compuși preferențial în starea +1 de oxidare, reacționează cu sulfurul și compușii săi, se dizolvă ușor în acid sulfuric concentrat și în acid azotic sau în cianuri. În apă formează lent la suprafață un strat de clorură de argint. Este atacat de oxidanți puternici (permanganat de potasiu, dicromat de potasiu, bromură de potasiu), utilizați în fotografie. Proprietăți chimice intermediare între cupru și aur.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (Ag_2O , AgO , Ag_2O_3 , Ag_3O_4), sulfuri (Ag_2S), telururi (AgTe), halogenuri (AgF_2 , AgF , AgCl , AgBr , AgI), nitrați (AgNO_3), carbonați (AgCO_3), azide (AgN_3), carburi (Ag_2C_2), cianuri ($\text{Ag}(\text{CN})_2$)

COMPUȘI ORGANICI: complexe slabe cu alchene și alchine

RESURSE MINERALE: ca argint nativ în minerale arsenate ce conțin nichel sau cobalt, sub formă de sulfuri (Ag_2S) în: argentit (86 %), acanthit (86 %), argirodit (74-76 %), discrazit (73-76 %), jalpait (72 %), polibasit (68-70 %), proustit (65 %), pearceit (56-78 %), pirargirit (59-61 %), cu telur (AgTe) în empresit (45-77 %), hessit (610-3 %), petzit (41-42 %), silvanit (9-14 %), în cloruri (AgCl) în kerargirit (65-75 %), cu stibiu și sulf (Ag_5SbS_4) în stephanit (68 %). Este prezent exploatabil și în minerale precum: eukairit (45 %), fizelyt (8 %), freieslebenit (23 %), frieseit (35 %), krennerit (6-8 %), sternbergit (35 %), andorit (10-12 %), tetrashedrit (0-3 %). Tipic este în zăcămintele polimetalice, asociat cu cupru, nichel, plumb, zinc, în cel puțin 194 de minerale.

EXTRACȚIE: Prin topire din minerale complexe, urmată de rafinare prin topire la 1000 grade Celsius, în mediu oxidant pentru a separa oxidul de plumb. Purificarea în continuare se poate face prin electroliză urmată de procedeul Parkes.

PRODUCȚIE ANUALĂ: Anual se extrag peste 25 000 de tone de minereuri de argint (argentit, clorargirit, polibasit, proustit). Cel mai mare producător este Mexic, cu peste 6 300 de tone/an. Alți mari producători sunt: China (3600), Peru (3100), Chile (1600), Australia (1400), Bolivia (1300), Polonia (1300), Rusia (1200), SUA (1100), Argentina (840), India (630).

VALOARE ECONOMICĂ: În ultimii 50 de ani prețul mediu a oscilat în jur de 30 dolari/uncie, adică 1 dolar/gram, cu valori între 10-40 dolari/uncie.

UTILIZĂRI: monede, bijuterii, lingouri, obiecte de artă, tacâmuri, instrumente muzicale, containere, aliaje anti-corozive, medicamente antiseptice, componente electronice și micro-electronice, antene radio, lipituri și suduri, catalizator pentru reacții oxidative, emulsii fotosensibile, vopsele și pigmenți (nanoparticule), nucleere de vapori (ploaie artificială), ca trasori industriali (radioizotopi), în medicina radioizotopică (Ag^{103} , Ag^{104} , Ag^{111}), fotocelule pentru panouri solare.

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu are nici un rol cunoscut în biologie. Dacă ionii de argint se acumulează în țesuturi vii au un rol citotoxic și bactericid. Mecanismul de acțiune este fie prin inhibarea enzimelor metabolice (blochează centrul activ), fie prin alterarea materialului genetic. În medicină se utilizează strict în unguente externe. Sub formă metalică este relativ inert față de țesuturi și se utilizează uneori pentru sonde urinare sau proteze ortopedice (calotă craniană).

TOXICITATE: Compușii argintului se metabolizează asemănător cu cei ai mercurului, dar toxicitatea lor este

ceva mai redusă, sunt greu adsorbabili, iar cei adsorbiți sunt inactivați prin formarea de complexe. Florura și nitratul de argint sunt caustice și provoacă arsuri chimice ale pielii și mucoaselor. Dacă sunt ingerate, produc gastroenterite, ulceratii și hemoragii, crampe musculare până la paralizie și stop respirator. În doze mai mici produc necroză hepatică și tubulopatie renală. Argintul coloidal poate produce proliferări tumorale. Argintul absorbit cronic se depune în piele și mucoase sub forma unui pigment gri-albastru (argirie). În caz de incendiu nu prezintă riscuri speciale, focul se poate stinge cu orice mijloace, dar la temperaturi de peste 1000 Celsius argintul emană vapori foarte caustici, iar fumul este foarte toxic. Unii compuși (azide, amide, fluminat, oxalat, oxid) sunt explozivi la căldură și șocuri, sau chiar și spontan.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Salopetă, mănuși, ochelari, mască de față, mască respiratorie. Suprafețele contaminate se spală cu multă apă. Rezidurile compușilor cu argint nu se evacuează în sistemul de canalizare. În cazul expunerii profesionale expunerea maxim admisă la pulberi de argint este de 0,1 mg/m³. În caz de ingestie accidentală, DL50 este de 2 mg/kg corp. Asupra microflorei din mediul acvatic efectele toxice sunt observabile de la concentrații de 0,01 mg/litru. Normativul pentru concentrația ionilor de argint în apa potabilă este de sub 0,01 mg/m³. Compușii pe bază amoniu și acetilena (îngrășămintele chimice) nu se pun în contact cu obiecte din argint.

PROTECȚIA MEDIULUI: Anual se eliberează în mediu 360-450 de tone de argint elemental sub formă de nanoparticule incluse în diverse produse de consum, agregate sau dizolvate. Aceste nanoparticule în contact cu sistemul acvatic exercită efecte toxice asupra microroganismelor acvatice ce merg uneori până la dezechilibrul ecosistemului. Materialele textile impregnate cu nanoparticule de argint (ca anti-microbian) eliberează argint în cursul spălărilor repetate, dar efectul toxic asupra mediului este mai redus decât cel al detergentului utilizat pentru spălare. Prezența ionilor de argint a fost reglementată și monitorizată încă din anul 1960. Pe de altă parte, utilizarea materialelor reflectorizante pentru acoperișuri și alte suprafețe urbane poate scădea semnificativ consumul de energie utilizată pentru condiționarea aerului, scăzând astfel volumul de CO₂ eliberat în atmosferă. Panourile solare contribuie și în acest fel la scăderea poluării.

ISTORIC: Cunoscut încă din antichitate, argintul metalic a fost utilizat pentru monede și obiecte de cult. În epoca Imperiului Roman, producția anuală depășea 200 de tone pe an, iar stocurile erau de peste 10 000 de tone. Argintul a fost însă cunoscut și utilizat pe toate continentele, inclusiv de către popoarele primitive. Fiind mai greu de găsit în stare nativă, inițial argintul era mai rar și mai prețios decât aurul, dar imediat după dezvoltarea tehnicilor metalurgice arhaice, argintul a devenit un metal prețios, dar comun. Aliajele cu cupru, în proporții egale, formează un bronz de calitate, greu de deosebit de aur (aur corinthic). Mult timp, aurul și argintul au fost de 400 de ori mai ieftine decât fierul, singurele surse de fier metalic fiind din expuneri de lavă sau meteoriți. Timp de secole, argintul s-a utilizat extensiv doar pentru bijuterii sau pentru fabricarea oglinzilor. Începând cu secolul al XIX-lea a găsit aplicații în arta fotografică, apoi în electrotehnică și sinteze chimice.

DIVERSE: Începând cu secolul VI îen, argintul a reprezentat moneda de schimb pentru bunuri comerciale. Câteva exemple notabile de monede din argint, bătute în cursul secolelor, sunt (alfabetic): abazi (Georgia, sec XVIII), asprul (Abkhazian), agontano (Ancona, sec XII), acceaua (Imperiul Otoman), albus (German Reich), apfelgroschen (sec XVI), basilikon (Bizanț, sec XIV), biatec (celtic), columnarios (Spania colonială), coroana Australiană (1937), dinar (Imperiul Roman), dinar (Islamic), dirham (Arabia), dolar (SUA), florin (Transilvania), gigliato (Napoli, sec XIV), groschen (Germania Medievală), hexagram (Bizanț, sec VII), ichibuban (Japonia), kreuzer (Germania), lira sterlină (Anglia), Maria thereza thaler (Austria), miliaresion (Bizanț, sec VIII), mordovka (Rusia, sec XVII), rigsdaler (Norvegia, sec XVI), penny (Anglia), pfennig (Germania), polgrosz (Polonia), schilling (Anglia), soldo (Italia, sec XIII), sycee (China), taler (Transilvania), tympf (Polonia Lituania), weisspfennig (Imperiul German), Zuz (Palestina). Argintul sub formă de lingouri, alături de aur, platină, paladiu și rodiu (bullion coins) se utilizează și un prezent ca unitate de schimb comercial, se tezaurează în bănci (pentru acoperirea în aur a monedei circulante).

BIBLIOGRAFIE:

- Orjan Amcoff Distribution of silver in massive sulfide ores
 G. Palyanova Gold and Silver Minerals in the Sulfide Ore
 A. Arribas et all The Isotopic Composition of Silver in Ore Minerals
 Martin Lunch Mining in the World History
 M. Singh et all Medieval silver coins in India
 Curtis Clay The Roman Imperial Coinage of Trajan
 Hazrat Ali et all Analysis of Crystallographic Structures and Properties of Silver Nanoparticles
 R. Jacobson The Manual of Photography
 S. Imamura et all Decomposition of Ozone on a Silver Catalyst
 P. Thongnopkun Thermal behavior of nano-silver clay in the application of handmade jewelry
 D. Ashkenazi Archaeometallurgical Manufacturing Technologies of the Fourth Century BC Silver Jewelry
 J. Zhou et all Effect of silver nanoparticles on photo-induced reorientation of azo groups in polymer films
 X. Xiang et all Effect of Cobalt Additions on the Properties of Sterling Silver Alloys
 E. Franklin et all Silver Solar Cells: High-Efficiency, Low-Cost PV Technology
 Q. Luu et all Preparation and optical properties of silver nanowires and silver nanowire thin films
 Jorik Groep et all Transparent Conducting Silver Nanowire Networks
 T. Purcell et all Historical impacts of environmental regulation of silver
 E. McGillicuddy Silver nanoparticles in the environment
 R. Reed et all Potential Environmental Impacts of Silver and Nanosilver Containing Textiles
 J. Yang et all Environmental impacts of reflective materials
 A. Chernikov Artificial Rainfall
 A. Reti Silver: Alloying, Properties and Applications
 carlroth.com Silver Safety Data Sheet

48. Cadmiu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 48, simbol chimic Cd, grupa 12 (II B), perioada 5, bloc (orbital) d, număr CAS 7440-43-9, număr CE 231-152-8, configurație electronică $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 5s^2$ are 2, 8, 18, 18, 2, electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 112,414 u, rază atomică 151 picometri, rază de covalență 144 (+/- 9) pm, rază Van der Waals 158 pm, număr de oxidare (-2), +1, +2, slab bazic, prima energie de ionizare 867 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1631,4 kJ/mol, a treia energie de ionizare 3615 kJ/mol, a patra energie de ionizare 4921 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 6551 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 8394 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 10130 kJ/mol, a opta energie de ionizare 12550 kJ/mol, a noua energie de ionizare 14470 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 16690 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: linii caracteristice la: 228,80 nm, 326,10 nm, 361,05 nm și 508,56 nm. Întregul spectru se întinde de la 214,44 nm la 734 nm (NIST), respectiv se la 214,44 nm la 643,85 nm (Kurucz). În domeniul optic liniile caracteristice sunt de culoare albastru (două linii), verde și roșu.

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare alb argintiu metalizat, solid, moale, punct de topire 321,07 grade Celsius

(594,22 K), punct de fierbere 767 grade Celsius (1040 K), densitate 8,65 g/cm³, densitate lichid 7,99 g/cm³, energia de fuziune 6,21 kJ/mol, energia de vaporizare 99,87 kJ/mol, capacitatea termică molară 26,02 kJ/mol, volum molar 13 cm³/mol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 30,08 micrometri/(mK), viteza sunetului 2310 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 257 C (530 K), 10 Pa la 310 C (583 K), 100 Pa la 381 C (654 K), 1000 Pa la 471 C (745 K), 10 000 Pa la 594 C (867 K), 100 000 Pa la 767 C (1040 K).

STRUCTURĂ: cristale hexagonale strâns împachetate

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 72,7 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de $1,4 \times 10^7$ S/m, diamagnetic, electronegativitate 1,69 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de $-19,8 \times 10^{-6}$ cm³/mol, conductivitatea termică este de 96,6 W/(m-K), căldura specifică este de 232 J/(kg-K).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 42 GPa, rezistență la torsiune 19 GPa, duritate Moh 2 (ghips, lemn, plastic), duritate Brinell 203-220 MPa, modul de elasticitate Young 50 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: mai moale decât argintul, maleabil, ductil, divalent, rezistent la coroziune, punct de topire scăzut

IZOTOPI: sunt descriși mai mult de 37 de izotopi, dintre care 6 sunt stabili: Cd106 (1,25 %), Cd108 (0,89 %), Cd110 (12,5 %), Cd111 (12,8 %), Cd112 (24,1 %), Cd114 (28,8 %) iar doi au timpul de înjumătățire mai lung decât vârsta planetei Cd113 (12,2 %) și Cd 116 (7,51 %). Toți izotopii au 48 de protoni și 47-84 neutroni, după cum urmează: Cd95 (47, 5 ms), Cd96 (48, 1 ms), Cd97 (49, 2,8 s), Cd98 (50,9,2 s), Cd99 (51, 16 s), Cd100 (52, 49,1 s), Cd101 (53, 1,36 min), Cd102 (54, 5,5 min), Cd103 (55, 7,3 min), Cd104 (56, 57,7 min), Cd105 (57, 55,5 min), Cd106 (58, stabil), Cd107 (59, 6,5 ore), Cd108 (60, stabil), Cd109 (61, 461,4 zile), Cd110 (62, stabil), Cd111 (63, stabil), Cd112 (64, stabil), Cd113 (65, 8×10^{15} ani), Cd114 (66, stabil), Cd115 (67, 53,46 ore), Cd116 (68, 3×10^{18} ani), Cd117 (69, 2,49 ore), Cd118 (70, 50,3 min), Cd119 (71, 2,69 min), Cd120 (72, 50,8 min), Cd121 (73, 13,5 s), Cd122 (74, 5,24 s), Cd123 (75, 2,1 s), Cd124 (76, 1,25 s), Cd125 (77, 0,65 s), Cd126 (78, 0,51 s), Cd127 (79, 0,37 s), Cd128 (80, 0,28 s), Cd129 (81, 242 ms), Cd130 (82, 162 ms), Cd131 (83, 68 ms), Cd132 (84, 97 ms). Izotopii Cd95-Cd107 se dezintegrează beta plus (la Ag), iar izotopii Cd113-Cd132 se dezintegrează beta minus (la In). Izotopi înrudiți sunt cei ai argintului Ag96-Ag109 și ai indiului In113-In131.

ALIAJE: cu Cu (0,8-2 %), Sn (1,5 %), Pb (0,075 %-2 %), Zn (0,025-0,15 %) și Ag (10-15 %) pentru a le crește rezistența mecanică și a le scădea punctul de topire, cu Ag și In (Ag 80 %, In 15 %, Cd 5 %) în barele din reactoare nucleare pentru absorbția neutronilor rapizi, cu Sn, Pb și Bi (Woods Metal) pentru a suda sticlă și ceramică pe rame din metal (aliajul se topiște la 70 de grade Celsius).

ABUNDENȚĂ: Este al 66-lea element ca abundență în scoarța terestră, cu o concentrație medie de 0,15 ppm (0,15 mg/kg), comparabil cu Sb sau Hg. În solurile urbane concentrația medie este de 0,9 ppm, dar poate atinge concentrații de până la 2 ppm (2 mg/kg). În apa mărilor și oceanelor concentrația medie este 1×10^{-10} kg/kg (1 microgram la litru). În aerul atmosferic pulberile de cadmiu nu depășesc în mod normal 5 nanograme/m³. Depozitele de cărbune pot conține cadmiu, eliberat în timpul arderii sub formă de pulberi foarte fine.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Energii de ionizare medii, comparabile cu zincul dar puțin mai mici. Cea de a doua energie de ionizare este comparabilă cu Fe, Mn sau Ti, dar ceva mai mare. Cea de a șaptea energie de ionizare este ceva mai mică decât a altor elemente, comparabilă cu Sr. Proprietăți chimice intermediare între zinc și mercur, cu starea de oxidare plus 2 în majoritatea compușilor. Metalul nu este solubil în apă și nu arde, dar pulberea poate fi aprinsă și eliberează vapori toxici. Prin oxidare, la temperaturi înalte, formează cu compus amorf (CdO), maroniu. Se dizolvă în acid clorhidric, sulfuric sau azotic pentru a forma săruri. Cu diferite substanțe organice poate forma complexe organice.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (CdO), hidroxizi (Cd(OH)₂), halogenuri (CdCl₂, CdBr₂), sulfuri (CdS), selenuri (CdSe), telururi (CdTe), azide (Cd(N₃)₂), arsenuri (Cd₂As₃), cianuri (Cd(CN)₂), sulfați (CdSO₄), azotați (Cd(NO₃)₂), cromati (CdCrO₄)

COMPUȘI ORGANICI: complexe organice cu acizi nucleici, amino-acizi sau vitamine, acetat, lactat, stearat

RESURSE MINERALE: În depozite polimetalice împreună cu zinc și argint sau indiu, sub formă de sulfuri (CsS), cel mai important mineral fiind greenockite, sub formă de cruste la suprafața depozitelor de blendă (ZnS), sau în cavități și geode din roci vulcanice mafice: greenockite (70-78 %), blendă (sphalerite 0-1,5 %). Mai este prezent în minerale precum: cadmoindite (CdIn₂S₄), cadmoselite (CdSe), howleyite (CdS), keyite (CuZnCdAs), niedermayrite (CuCdS, H₂O), otavite (CdCO₃).

EXTRACȚIE: Este întotdeauna un produs secundar în procesul de extracție și purificare a zincului, mai rar a plumbului sau cuprului. Circa 10 % din producție este prin reciclarea oțelurilor speciale cu cadmiu în compoziție. Tipic se purifică până la 2,9 kg de cadmiu la o tonă de zinc.

PRODUCȚIE ANUALĂ: 25 000 de tone/an. Principalii producători sunt: China (10 000), Coreea de Sud (4 000), Japonia (1 900), Canada (1 800), Kazakhstan (1 200), Mexic (1 200), Rusia (1 000), Olanda (500), Polonia (500), Germania (420), Australia (400).

VALOARE ECONOMICĂ: Prețul mediu este 2,73 dolari/kg, respectiv 23,8 dolari/litru cu oscilații între 2-4 dolari/kg. Pentru pigment pulbere Kremer prețul este între 55-60 lei/kg (11-12 Euro). Pentru tabla din oțel galvanizată cu cadmiu prețul mediu este de 450-520 dolari/tonă.

UTILIZĂRI: baterii reîncărcabile, pigmenți minerali, galvanizare, aliaje anticorozive, în cristale semiconductoare și panouri solare, în tuburi catodice pentru televizoare, ca stabilizator în mase plastice (PVC), ca material pentru lipituri și suduri la temperaturi joase, pentru laser He-Cd cu lungimi de undă de 325 nm, 354 nm și 442 nm, pentru microscopie în lumină UV, ca blocant al canalelor de calciu în toxicologie

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu are nici un rol fiziologic cunoscut. Este extrem de toxic pentru organismele acvatice. Poate ajunge în solurile agricole împreună cu îngrășămintele fosfatice ce conțin până la 300 ppm (300 mg/kg) sau din fumul industrial degajat prin arderea cărbunelui. Unele plante puternic hidrofile, cum sunt orezul sau arborele de cacao concentrează cadmiu în fructe, uneori peste limita admisibilă pentru produsele alimentare. În SUA au fost identificate 28 de tipuri de ciocolată cu cadmiu în exces. Prezența cadmiului în sol inhibă dezvoltarea rădăcinilor, reduce numărul de lăstari și scade producția totală de

masă uscată pentru majoritatea plantelor. Este prezent și în moluște, crustacee, alge și fructe de mare, mai puțin în legumele rădăcinoase.

TOXICITATE: Cadmiul metallic este moderat toxic și mutagen (grupa a II-a), în schimb este un agent cancerigen extrem de potent (categoria 18). Dacă este ingerat induce defecte genetice, afectează fertilitatea, produce necroze de organ sau proliferații maligne. Este extrem de toxic pentru viața organismelor acvatice. Particulele și vaporii de cadmiu sunt toxice pe cale inhalatorie începând de la concentrații de 0,05 mg/litru. Nu arde dar în cursul incendiilor eliberează fum extrem de toxic. În mediu profesional concentrația maximă admisă în aerul inspirat este de 0,01 mg/m³. Pentru organismele acvatice toxicitatea începe de la 0,00019 mg/litru. În apele uzate poate atinge concentrații de 0,2 mg/litru, iar în sedimentul stațiilor de tratare a apei uzate cadmiul poate atinge 2 mg/kg. Dacă este ingerat DL50 este de 2,33 mg/kg corp. Focul poate fi stins cu mijloace obișnuite, inclusiv cu apă, dar apa utilizată nu trebuie să se scurgă în sistemul de canalizare (se astupă gurile de canal). Prezent în fumul de țigară, este unul dintre agenții ce cresc incidența cancerului pulmonar.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Salopetă, bonetă, mănuși, ochelari, mască de față, mască respiratorie. Toate produsele trebuie marcate cu semne distinctive (cap de mort). Mijloacele de protecție sunt obligatorii, reziduurile nu pot fi eliberate în sistemul de canalizare sau împreună cu gunoiul menajer. Toți compușii și reziduurile se decontaminează în containere speciale. Suprafețele contaminate se spală cu multă apă.

PROTECȚIA MEDIULUI: Principalele surse naturale sunt zăcămintele de zinc, plumb și cupru. Circuitul natural al cadmiului depinde de factori precum: temperatura, salinitatea, pH-ul și compoziția chimică a apelor dulci sau sărate, de unde este apoi preluat de faună și floră. Orice eliberare de metal sau compuși chimici ai cadmiului în natură este interzisă. Cadmiul este un metal greu, valoros, trebuie reciclat în totalitate.

ISTORIC: A fost identificat în anul 1817 de chimistul Friedrich Stromeyer printre impuritățile carbonatului de zinc comercializat în farmaciile din Germania. În următorul secol, Germania a fost singurul producător de cadmiu. A fost denumit după numele latinesc al zăcăminelor de zinc (cadmia). După ce a observat că aceste impurități colorează mineralul la temperaturi ridicate, Stromayer a izolat noul metal prin topire și reducere cu acid sulfuric. Începând cu anul 1840 a fost utilizat ca pigment galben mineral. În anul 1907, linia spectrală roșie a cadmiului cu lungimea de undă de 6438,46963 Å a fost utilizată ca unitate de măsură pentru definirea Angstromului. După anul 1930 a fost utilizat extensiv pentru galvanizarea oțelului (în loc de zinc). Ca stabilizator al polimerilor din masele plastice a fost utilizat începând cu anul 1970. După anul 1980, ca urmare a studiilor de toxicitate și cancerogeneză utilizarea cadmiului a fost mult restrânsă pentru produsele de larg consum, în schimb peste 80 % din producție s-a utilizat în baterii reîncărcabile cu nichel-cadmiu și în microelectronică pentru semiconductori și siguranțe fuzibile.

DIVERSE: O problemă esențială în monitorizarea cadmiului o reprezintă metoda de analiză. Principalele metode utilizate curent sunt: 1. colorimetrică, 2. spectroscopie de emisie, 3. activare neutronică, 4. spectrofotometrie de absorbție atomică. Pentru metoda colorimetrică se utilizează dithizone în mediu bazic, cu sensibilitate până la câteva miligrame de cadmiu din urină, alimente sau țesuturi vii. Spectroscopia de emisie are la bază înregistrarea pe film fotografic a undelor emise de atomi după ce au fost excitați de o sursă cu mare energie, cum este arcul electric. În acest caz, țesuturile se incinerează iar metalul se estimează din cenușa rămasă, cu o sensibilitate între 5-50 ppm (mg/kg). Activarea neutronică se bazează pe faptul că în urma iradierii se produc izotopi radioactivi ce pot fi identificați și cuantificați în funcție de numărul de dezintegrări. Metoda a fost însă utilizată doar experimental pentru cadmiu. Spectrofotometria de absorbție atomică se bazează pe proprietatea atomilor metalici de a absorbi o parte din lumina emisă de o lampă catodică, în interiorul unui cuptor de ardere la temperaturi ridicate (se măsoară gradientul de lumină prin filtru). În prezent este metoda cel mai frecvent utilizată, cu o sensibilitate de până la 0,005 ppm (5 micrograme/kg) din soluții lichide.

BIBLIOGRAFIE:

- Gunnar Nordberg Historical perspectives on cadmium toxicology
- F. Pinot et all Cadmium in the Environment: Sources, Mechanisms of Biototoxicity, and Biomarkers
- M. Hakimi et all Crystal Structure and Characterization of a New Eight Coordinated Cadmium Complex
- M. Scoullou et all Mercury - Cadmium -Lead Handbook for Sustainable Heavy Metals Policy
- Norman Herron Cadmium Compounds
- H. Morrow Cadmium and Cadmium Alloys
- I. Nriagu et all Cadmium in the Aquatic Environment
- A. Majid et all Cadmium based II-IV Semiconducting Nanomaterials
- Peter Capper Narrow Gap Cadmium-based Compounds
- L. Frank Giovando The Spectra of Cadmium
- C. Arean et all Crystal chemistry of cadmium-zinc ferrites
- M. Alves et all Cadmium and tin magnetic nanocatalysts useful for biodiesel production
- S. Singh et all Recent advances on cadmium free quantum dots-liquid crystal nanocomposites
- L. Friberg et all Cadmium in the Environment
- L. Friberg et all Cadmium and Health: A Toxicological and Epidemiological Appraisal
- David Fasset Cadmium: Biological Effects and Occurrence in the Environment
- B. Singh et all Cadmium in Soils and Plants
- F. Haider et all Cadmium toxicity in plants: Impacts and remediation strategies
- iris.who.int Cadmium: environmental aspects
- carlroth.com Cadmium powder Safety Data Sheet

49. Indiu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 49, simbol chimic In, grupa 13 (III A), perioada 5, bloc (orbital) p, număr CAS 7440-74-6, număr CE 231-180-0, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p⁶, 4d¹⁰, 5s², 5p¹ are 2, 8, 18, 18, 3, electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 114,82 u, rază atomică 167 picometri, rază de covalență 142 (+/- 5) pm, rază Van der Waals 193 pm, număr de oxidare (-5, -2, -1, 0, +1, +2), +3, amfoteric, prima energie de ionizare 558,3 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1820,7 kJ/mol, a treia energie de ionizare 2705 kJ/mol, a patra energie de ionizare 5350 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 6686 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 8684 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 10520 kJ/mol, a opta energie de ionizare 12550 kJ/mol, a noua energie de ionizare 15050 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 17170 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: linie caracteristică la 451,13 nm. Întregul spectru se întinde de la 200,81 nm la 798,55 nm cu linii ample la 385,55 nm, 392,41 nm, 401,6 nm, 414,37 nm, 432,98 nm, 462 nm, 512,08 nm, 647,34 nm, 662,72 nm, 711,40 nm, 752,08 nm (NIST), respectiv de la 186,30 nm la 924,66 nm cu linii ample la 294,10 nm, 303,94 nm, 325,61 nm, 451,13 nm (Kurucz). În spectrul optic se distinge o linie albastru închis.

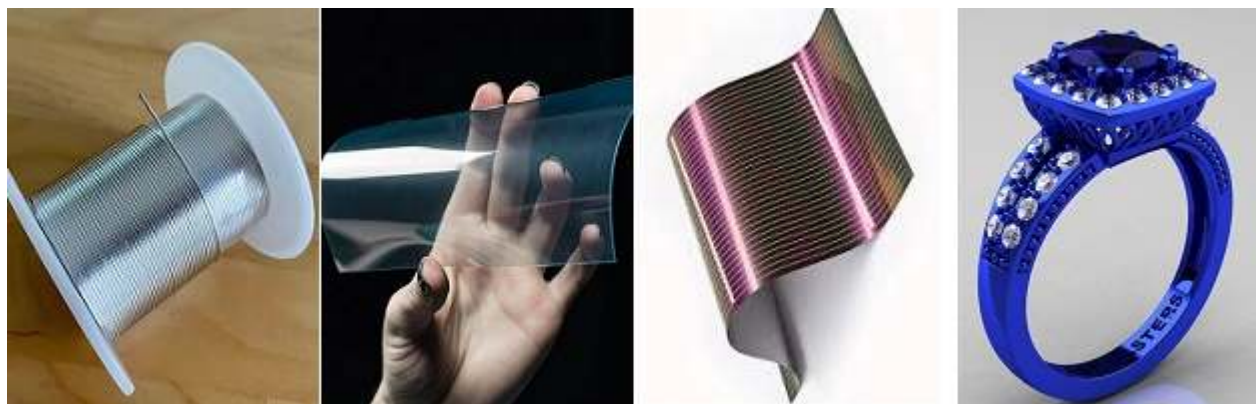
PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare alb argintiu metalizat, solid, moale, punct de topire 156,59 grade Celsius (429,74 K), punct de fierbere 2072 grade Celsius (2345 K), densitate 7,31 g/cm³, densitate lichid 7,02 g/cm³, energia de fuziune 3,28 kJ/mol, energia de vaporizare 231,8 kJ/mol, capacitatea termică molară 26,74 kJ/mol, volum molar 15,76 cm³/mol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 32,1 micrometri/(mK), viteza

sunetului 1215 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 923 C (1196 K), 10 Pa la 1052 C (1325 K), 100 Pa la 1212 C (1485 K), 1000 Pa la 1417 C (1690 K), 10 000 Pa la 1689 C (1962 K), 100 000 Pa la 2067 C (2340 K).

STRUCTURĂ: cristale prismatice tetragonale centrate simetric, cu parametrii $a=325$ pm, $c=495$ pm, fiecare atom de indiu are 4 vecini la distanță de 324 pm și 8 vecini la distanță de peste 336 pm

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 83,7 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de $1,2 \times 10E+7$ S/m, diamagnetic, electronegativitate 1,78 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de $-64 \times 10E-6$ cm³/mol, conductivitatea termică este de 81,8 W(m-K), căldura specifică este de 233 J/(kg-K).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 310 psi, rezistență la torsiune N/A, duritate Moh 1-2 (grafit, ghips, lemn), duritate Brinell 8,8-10 MPa, modul de elasticitate Young 11 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: foarte moale și ductil cu luciu metalic strălucitor, se topește la 157 de grade Celsius și se menține lichid până la 2072 grade Celsius, foarte bun conducător de electricitate, superconductor la temperaturi sub 3,4 K. Se lipește de sticlă, pentru decoruri sau lipituri.

IZOTOPI: Sunt descriși 40 de izotopi, dintre care doar doi se găsesc în natură: In113 (4,28 %) și In115 (95,7 %). Izotopul In111 este singurul cu un timp de înjumătățire de 2,8 zile, ceilalți se dezintegrează foarte rapid. Toți izotopii au 49 de protoni și 48-88 de neutroni, după cum urmează: In97 (48, 5 ms), In98 (49, 45 ms), In99 (50, 3 s), In100 (51, 5,9 s), In101 (52, 15,1 s), In102 (53, 23,3 s), In103 (54, 60 s), In104 (55, 1,8 min), In105 (56, 5,07 min), In106 (57, 6,2 min), In107 (58, 32,4 min), In108 (59, 58 min), In109 (60, 4,2 h), In110 (61, 4,9 ore), In111 (62, 2,8 zile), In112 (63, 14,97 min), In113 (64, stabil), In114 (65, 71,9 s), In115 (66, $4,4 \times 10 E+14$ ani), In116 (67, 14,10 s), In117 (68, 43,2 min), In118 (69, 5 s), In119 (70, 2,4 min), In120 (71, 3,08 s), In121 (72, 23,1 s), In122 (73, 1,5 s), In123 (74, 6,17 s), In124 (75, 3,11 s), In125 (76, 2,36 s), In126 (77, 1,53 s), In127 (78, 1,09 s), In128 (79, 0,84 s), In129 (80, 611 ms), In130 (81, 290 ms), In131 (82, 280 ms), In132 (83, 206 ms), In133 (84, 165 ms), In134 (85, 140 ms), In135 (86, 92 ms), In136 (87, 85 ms), In137 (88, 65 ms). Izotopii In98-In112 se dezintegrează beta plus (la Cd), iar izotopii In112-In137 se dezintegrează beta minus (la Sn). Izotopi înrudiți sunt cei ai cadmiului (Cd98-Cd116) și ai staniului (Sn112-Sn137). În natură se formează în seria argintului Ag109-Ag110-Cd110-Cd115-In115.

ALIAJE: cu staniu în ITO (Indium Tin Oxide) ca strat protector pentru sticlă, cu gallium, seleniu și cupru în celule fotovoltaice și panouri solare (CIGS), cu germaniu în semiconductori (tranzistoare), cu gallium și staniu în galinstan (aliaj lichid la -19 grade Celsius), cu bismut, plumb și staniu pentru aliaje cu topire la temperaturi joase, cu argint și cadmiu în barele din reactoare nucleare (pentru captura de neutroni), cu aur pentru bijuterii și obiecte de artă (blue gold 46 % Au, 54 % In)

ABUNDENȚĂ: Este al 64-lea element ca abundență în scoarța terestră la o concentrație medie de 0,25 ppm

(250 micrograme/kg), comparabil cu argint, bisamut, cadmiu, seleniu sau mercur. În apa mărilor și oceanelor concentrația medie este în jur de 2×10^{-8} (kg/litru, adică 20 micrograme/litru), comparabilă cu bariu și fosfor. În corpul uman se găsesc în total în jur de 4×10^{-7} kg de indiu (0,4 miligrame). Soarele se estimează că are în compoziție până la $1,3 \times 10^{-6}$ (1 mg/kg), ca rezultat final al seriei argintului.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Primele trei energii de ionizare sunt mai mici decât cele ale metalelor comune, comparabile cu aluminu, stronțiu, galiu sau ruteniu. Majoritatea compușilor sunt în starea de oxidare +3 (5s², 5p¹), mai rar în starea de oxidare +1 (5p¹). Mulți dintre compușii indiumului sunt agenți puternic reducători, în timp ce indiumul metalic este moderat oxidant. Proprietățile sale chimice sunt intermediare între galiu și thaliu. Se dizolvă în mercur mai mult decât oricare alt metal (> 50 %). Nu reacționează cu apa dar este oxidat de halogeni. Nu formează săruri cu bor, siliciu sau carbon.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (In₂O₃, In₂O), halogenuri (InF₃, InCl₃, InBr₃, InF, InCl, InBr), nitriți (InN), hidruri (InH₃), arsenuri (InAs), telururi (In₄Te₃, InTe, In₃Te₄, In₂Te₃, In₂Te₅), săruri polimetalice (AlInSb, AlInAs, CuInSe, BiInSn), nitrați (In(NO₃)₃), sulfați (In₃(SO₄)₃).

COMPUȘI ORGANICI: acetat, acetilacetonat, ciclopentadienil, trimetil, trietil, alil

RESURSE MINERALE: Nu există zăcămintele specifice pentru indiu. În natură este prezent în zăcămintele polimetalice, frecvent asociat cu zinc, fier, cadmiu sau argint, uneori cu thaliu, galiu sau scandiu, în minerale precum: blendă (sphalerite), casiterit, pirit, rhodonit, manganotantalit, alunite, calamină. Cele mai mari concentrații au atins 0,2 %, în special în depozite de zinc, sub formă de sulfuri și sulfați, în minerale precum: abramovite (Pb₂SnInBiS₇), cadmoindite (CdIn₂S₄), indite (FeIn₂S₄), laforetite (AgInS₂), roquesite (CuInS₂), viteite (PdInAs), znamenskyite (Pb₄In₂Bi₄S₁₃).

EXTRACȚIE: exclusiv ca produs secundar în procesul de extracție al altor metale, tipic în procesul de rafinare al zincului. Cea mai ușoară cale este prin reciclarea indiumului din ecranele touchscreen pentru telefoane celulare, unde poate atinge concentrații de 2-20 g/litru.

PRODUCȚIE ANUALĂ: În jur de 1000 de tone pe an. Principalii producători sunt (în tone): China (530), Coreea de Sud (200), Japonia (66), Canada (55), Belgia (20), Franța (20), Rusia (5).

VALOARE ECONOMICĂ: Prețul mediu este între 550-750 dolari/kg, respectiv 420-550 Euro/kg.

UTILIZĂRI: pentru ecrane LCD (cu cristale lichide) și touchscreens, ca strat anticoroziv, pentru electrozi de sudură și lipituri, pentru emailuri pe sticlă și porțelan, semiconductori, celule fotovoltaice în panouri solare

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu are nici un rol cunoscut în fiziologia animală sau în biologia plantelor. În forma sa metalică toxicitatea este moderată, asemănătoare cu a aluminiului, dependentă de doză. Pudra inhalată produce fibroze pulmonare și imunodepresie. Oxidul de indiu este toxic dacă este ingerat. Izotopii radioactivi determină efectele cunoscute din medicina nucleară (necroza celulelor tinere). Dacă este metabolizat se depune în oase, mușchi și piele, înainte de a fi eliminat.

TOXICITATE: Poate fi toxic prin inhalare, ingestie, contact cu pielea sau cu ochiul. Se aprinde în prezența sulfurii sau a acidului sulfuric și degajă fum extrem de toxic. Incendiile pot fi stinse cu mijloace obișnuite, inclusiv cu apă, dar masca respiratorie este obligatorie. În mediu profesional limita maximă pentru expunerea la pulberi este de 0,1 mg/m³. Pentru flora și fauna acvatică, toxicitatea începe de la concentrații de 0,04 mg/litru. În sedimentul marin și fluvial poate atinge concentrații până la 5 mg/kg, iar în solul contaminat poate atinge până la 7 mg/kg. În caz de ingestie accidentală DL50 este de 2 mg/kg corp.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Salopetă, bonetă, mănuși, ochelari, mască de protecție. Suprafețele contaminate se spală cu multă apă. Dacă este ingerat se provoacă vărsături și spălături gastrice. Principalele organe afectate sunt plămânul, ficatul, rinichiul și articulațiile. Rezidurile nu se varsă în sistemul de canalizare sau în gheana de gunoi. Metalul trebuie reciclat 100 %.

PROTECȚIA MEDIULUI: Cea mai mare parte din indiu se utilizează în prezent pentru panouri solare. Pentru fiecare kilowat oră produs în panourile solare se emit în atmosferă 14-25 grame de CO₂, contribuind astfel semnificativ la efectul de seră. Prin reciclarea indiumului din ecrane touchscreen și din panouri solare uzate se fac semnificative economii în procesul de producție, atât în ce privește consumul de energie cât și prin reducerea factorilor poluanți.

ISTORIC: A fost identificat în anul 1863 prin chimiștii Ferdinand Reich și Hieronymus Theodor Richter, în zăcămintul din minele Freiberg (Saxonia, Germania), după dizolvarea mineralelor polimetalice în acid clorhidric. Cei doi doreau să izoleze thaliu, dar spre surprinderea lor analiza spectrală a identificat o linie albastru închis în locul celei verzi așteptate. Au numit noul element indium, de la culoarea indigo denumită în limba Latină indicum. Primul lingou metalic a fost izolat în anul 1864, iar în anul 1867 a fost prezentat la Expoziția Universală de la Paris. Primele aplicații industriale au apărut în anul 1930, când Indium Corporation a produs indium pentru lubrefianți solizi utilizați în aeronautică și pentru lipituri sau suduri metalice la temperaturi foarte joase. În aliaje cu staniu și bismut se pot obține obiecte metalice care se topesc în palmă (unele chiar cu memoria formei). După anul 1950 a fost utilizat pentru disiparea căldurii din circuite integrate. Începând cu anul 1973 a fost utilizat în reactoare nucleare, iar după 1980 a fost utilizat ca semiconductor. După anul 1992, a fost utilizat aproape exclusiv în filme ITO pentru touchscreens.

DIVERSE: Peste 70 % din producția de indiu se utilizează în prezent pentru producția de ITO (indium tin oxide), un aliaj între oxidul de indiu și oxidul de staniu în raport de circa 9/1, utilizat pentru a produce un film transparent, bun conducător de electricitate, prezent în ecranele de afișaj cu cristale lichide (touchscreens). Practic, prin atingerea ecranului cu degetul se produce un curent electric mic, proporțional cu distanța biaxială față de marginile ecranului, adică un semnal discriminativ (la R= 8,5- 30 de ohmi). Rezervele mondiale (exploatabile) de indiu sunt estimate la circa 16 000 de tone, adică vor fi epuizate în mai puțin de 16 ani, dacă nu se reciclează metalul din componentele electronice uzate. Milioane de telefoane și componente electronice sunt dezafectate în fiecare an, este esențial ca reciclarea să se facă după un protocol standardizat.

BIBLIOGRAFIE:

- U. Schwartz et al Indium Geology, Mineralogy and Economics
- Thomas Goonan Materials flow of Indium in the United States in 2008 and 2009
- R. Lawrence et all Indium Occurence, Recovery and Uses
- A. J. Downs et all Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium
- A. Alfantazi et all Processing of indium: a review
- T. Veal et all Indium Nitride and Related Alloys
- T. Dobrovolska Electrodeposition of gold-indium alloys
- K. Sreenivas et all Preparation and characterization of rf sputtered indium tin oxide films
- Er-Jia Guo et all Structure and characteristics of ultrathin indium tin oxide films
- Shiuh-Chuan Her Fabrication and Characterization of Indium Tin Oxide Films
- N. Barreau Indium sulfide and relatives in the world of photovoltaics
- J. Ramanujam Copper indium gallium selenide based solar cells
- Amy Tolcin Indium - Metal Prices in the USA Through 2010
- L. Rocchetti et all Recovery of indium from liquid crystal displays
- K. Zhang et all Recycling indium from waste LCDs
- E. Bomhard The toxicology of indium oxide

L. Stamford et all Environmental impacts of copper indium gallium selenide photovoltaics
J. Yang et all Indium tin oxide-coated glass modified with reduced graphene oxide sheets
carlroth.com Indium Safety Data Sheet

50. Staniu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 50, simbol chimic Sn, grupa 14 (IV A), perioada 5, bloc (orbital) p, număr CAS 7440-31-5, număr CE 231-141-8, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p⁶, 4d¹⁰, 5s², 5p², are 2, 8, 18, 18, 4, electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 118,71 u, rază atomică 140 picometri, rază de covalență 139 (+/- 4) pm, rază Van der Waals 217 pm, număr de oxidare (-4, -3, -2, -1, 0, +1), +2, +3, +4, amfoteric, prima energie de ionizare 708,6 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1411,8 kJ/mol, a treia energie de ionizare 2943 kJ/mol, a patra energie de ionizare 3931 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 7456 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 9070 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 10890 kJ/mol, a opta energie de ionizare 13030 kJ/mol, a noua energie de ionizare 15050 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 17750 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: linii caracteristice la: 284,02 nm, 317, 52 nm, 326,25 nm, 380,12 nm. Spectrul integral se întinde de la 200,81 nm la 791 nm, cu linii ample la 224, 61 nm, 226,89 nm, 235,48 nm, 242,95 nm, 252,39 nm, 284,00 nm, 317,52 nm, 335,20 nm, 556,19 nm (NIST), respectiv de la 175,79 nm la 855,26 nm cu linii ample la 189,99 nm, 206,68 nm, 215,15 nm, 226,89 nm, 235,49 nm, 242,95 nm, 284 nm, 326,25 nm (Kurucz)

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare alb argintiu metalizat, solid, moale, punct de topire 231,93 grade Celsius (505,08 K), punct de fierbere 2602 grade Celsius (2875 K), densitate alb 7,265 g/cm³, densitate gri 5,769 g/cm³, densitate lichid 6,99 g/cm³, energia de fuziune 7,03 kJ/mol, energia de vaporizare 296,1 kJ/mol, capacitatea termică molară 27,112 kJ/mol, volum molar 16,29 cm³/mol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 22 micrometri/(mK), viteza sunetului 2730 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 1224 C (1497 K), 10 Pa la 1384 C (1657 K), 100 Pa la 1582 C (1855 K), 1000 Pa la 1834 C (2107 K), 10 000 Pa la 2165 C (2438 K), 100 000 Pa la 2620 C (2893 K).

STRUCTURĂ: are două forme alotopice: cristale prismatice tetragonale centrate simetric pentru staniul alb și cristale cubice pentru staniul gri, cu transformare din alb în gri la temperaturi mai mici de 13,2 grade Celsius.

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 115 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de 8,7 x 10E+6 S/m, alb paramagnetic, gri diamagnetic, electronegativitate 1,96 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de 3,1 x 10E-6 cm³/mol, conductivitatea termică este de 66,8 W/(m-K), căldura specifică este de 213 J/(kg-K).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 58 GPa, rezistență la torsiune 18 GPa, duritate Moh 1-2 (grafit, ghips, lemn), duritate Brinell 51-62 MPa, modul de elasticitate Young 50 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: moale, maleabil, ductil, reflectorizant față de lumină, ușor de aliat cu alte metale pentru a le scădea punctul de topire, rezistent la coroziune, aproape netoxic, superconductor la mai puțin de 3,72 K. Staniul gri este casant și nu are proprietăți metalice, deoarece formează o structură covalentă în care electronii sunt blocați în legături interatomice.

IZOTOPI: Sunt descriși 41 de izotopi, dintre care 10 sunt stabili: Sn112 (0,97 %), Sn114 (0,66 %), Sn115 (0,34%), Sn116 (14,5 %), Sn117 (7,68 %), Sn118 (24,2 %), Sn119 (8,59 %), Sn120 (32,6 %), Sn122 (4,63 %), Sn124 (5,79 %). Izotopul Sn126 se înjumătățește la 230 000 de ani, Sn113 la 115 zile și Sn123 la 129 de zile. Toți izotopii au câte 50 de protoni și 49-90 de neutroni, după cum urmează: Sn99 (49, 24 ms), Sn100 (50, 1,18 s), Sn101 (51, 2,22 s), Sn102 (52, 3,8 s), Sn103 (53,7 s), Sn104 (54,20,8 s), Sn105 (55, 32,7 s), Sn106 (56, 1,92 min), Sn107 (57, 2,9 min), Sn108 (58, 10,3 min), Sn109 (59, 18,1 min), Sn110 (60, 4,1 ore), Sn111 (61, 35,3 min), Sn112 (62, stabil), Sn113 (63, 115 zile), Sn114 (64, stabil), Sn115 (65, stabil), Sn116 (66, stabil), Sn117 (67, stabil), Sn118 (68, stabil), Sn119 (69, stabil), Sn120 (70, stabil), Sn121 (71, 27 ore), Sn122 (72, stabil), Sn123 (73, 129,2 zile), Sn124 (74, stabil), Sn125 (75, 9,64 zile), Sn126 (76, 230 000 ani), Sn127 (77, 2,1 ore), Sn128 (78, 59,07 min), Sn129 (79, 2,23 min), Sn130 (80, 3,72 min), Sn131 (81, 56 s), Sn132 (82, 39,7 s), Sn133 (83, 1,45 s), Sn134 (84, 1 s), Sn135 (85, 530 ms), Sn136 (86, 250 ms), Sn137 (87, 190 ms), Sn138 (88, 140 ms), Sn139 (89, 130 ms), Sn140 (90, 50 ms). Izotopii Sn99- Sn113 se dezintegrează beta plus (la In), iar izotopii Sn121-Sn140 se dezintegrează beta minus (la Sb). Izotopi înrudiți sunt cei ai indiului (In99-In113), cadmiului (Cd98-Cd104) și stibiului (Sb121-Sb140). Izotopul Sn126 este unul dintre produșii minori de dezintegrare a uraniului 235 (0,056 %).

ALIAJE: cu cupru pentru bronz ușor (Cu 88 %, Sn 12 %), cu Cu, Zn și Al în alămuri (Cu 89 %, Zn 5 %, Al 5 %, Sn 1 %), cu stibiu, cupru, bismut și argint în alpaca (Sn85-99 %, Sb5-10 %, Cu 2 %, Bi 0-1 %, Ag 0-2 %), cu plumb, bismut și cadmiu în cerrosafe, se topește la 74 C (Bi 42,5 %, Pb 37,7 %, Sn 11,3 %, Cd 8,5 %), cu bismut și plumb în Rose metal, se topește la 98 C (Bi 50 %, Pb 25 %, Sn 25 %), cu siliciu în semiconductori, cu plumb, pentru galvanizări (Pb 80-90 %, Sn 10-20 %), cu argint și cupru în fludor pentru lipituri electrice (95 % Sn, 4 % Ag, 1 % Cu), cu fier în magneți (Fe3Sn2) formați la temperaturi de peste 750 C, cu niobium în supermagneți

ABUNDENȚĂ: Este al 51-lea element ca abundență în scoarța terestră la o concentrație medie de 9,8 ppm (9,8 mg/kg), cam jumătate cât plumbul (14 ppm) și de 8 ori mai puțin decât zinc (75 ppm). În solurile urbane concentrația medie este în jur de 6,8 ppm, comparabilă cu arsen sau cesiu. În apa mărilor și oceanelor este prezent în concentrație medie de 4×10^{-12} kg/litru (4 nanograme/litru), comparabil cu tantal și aur. În corpul omenesc sunt în total circa 20 miligrame de staniu, comparabil cu iod și titan.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Energii de ionizare și reactivitate chimică asemănătoare cu germaniul. Nu se oxidează în apă dar este atacat de acizi și baze. Catalizează reacțiile de oxidare prin creșterea vitezei de reacție.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (SnO, SnO₂), halogenuri (SnF₂, SnCl₃, SnBr₂, SnF₄, SnCl₄, SnBr₄), selenuri (SnSe), telururi (SnTe), sulfuri (SnS), hidruri (SnH₄), sulfați (SnSO₄), nitrați (Sn(NO₃)₄)

COMPUȘI ORGANICI: stearat (C₁₈H₃₆SnO₂), stanocen (Sn(C₅H₅)₂), stanobenzen (C₅H₆Sn), tetrabutilin (SnBu₄), tetrametil (Sn(CH₃)₄),

RESURSE MINERALE: sub formă de oxid (SnO₂) în cassiterit (99 %) sau sulfură (Cu₂FeSnS₄) în stanină (28 %). Este prezent în argirodit (3 %), teallite (PbSnS₂) și alte 13 minerale rare.

EXTRACȚIE: Tipic se extrage din depozite aluviale, unde oxidul de staniu se depune în straturi ca urmare a densității mai mari decât a nisipului. Rezervele mondiale exploatabile sunt estimate la circa 5 miliarde de tone. Circa 20 000 de tone se produc prin reciclarea unor produse cu staniu. Din oxid se reduce prin cocsificare la temperaturi înalte.

PRODUCȚIE ANUALĂ: Anual se exploatează circa 4,8 milioane de tone de casiterit, principalii producători fiind (în mii de tone): China (1500), Indonezia (800), Brazilia (590), Bolivia (400), Rusia (350), Peru (310), Malezia (250), Australia (180), Thailanda (170).

VALOARE ECONOMICĂ: În secolul XX prețul a oscilat între 5-20 dolari/kg, iar în ultimele două decenii între 20-40 dolari/kg.

UTILIZĂRI: pentru lipituri în electrotehnică, pentru galvanizarea tablei de conservă, pentru aliaje speciale (bronzuri, alamă, alpaca), pentru ecrane touchscreen (indium, tin oxide), în fabricarea sticlei (suprafețe netede din staniu topit), în baterii cu litium pentru catod, ca stabilizator în mase plastice (PVC), în pesticide și fungicide, obiecte de artă și tacâmuri

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu are nici un rol cunoscut în fiziologia plantelor sau animalelor. Doza ingerată zilnic este în jur de 3,5 mg, în mare parte neadsorbită, dar pentru consumatorii de hrană conservată poate atinge valori de peste 17 mg. Peste 99,5 % dintre conserve conțin mai puțin de 200 mg de staniu, dar în cazul sucurilor acide se înregistrează uneori o simptomatologie gastro-duodenală. La peste 130 mg ingerate se înregistrează uneori și fenomene de toxicitate hepato-renală. Fenomene cu adevărat toxice apar însă doar în cazul consumului constant de hrană conservată, asociate cumulativ cu manifestările date de lipsa vitaminelor. În trecut, fenomenele toxice erau mult mai severe, deoarece pentru galvanizarea tablei se utiliza un aliaj de staniu cu plumb (gingivite, hemoragii, anemii, colite, distrofii osoase, sindrom hepato-renal). Cumulativ, staniul și compușii săi exercită un efect imunosupresor.

TOXICITATE: Staniul metalic și oxizii săi sunt practic netoxici, dar o parte dintre compușii organici sunt extrem de toxici. Tabla conservelor se galvanizează cu staniu, fără efecte secundare, dar au fost descrise reacții de tip greață și vărsături atunci când în hrana ingerată s-au concentrat cantități mai mari de 200 mg de staniu. În organism staniul se metabolizează greu, dar dacă ajunge în circulație interferează cu fierul din hemoglobină sau din citocromi. Dintre compușii organici cei trialchilați sunt puternic fitotoxici, cu efecte bactericide și fungicide, uneori și asupra insectelor. Tributilstaniul (TBT) este unul dintre compușii organici utilizat ca biocid în vopseaua pentru chila navelor maritime, pentru a împiedeca depunerea faunei marine. Începând cu anul 1980, s-a interzis utilizarea de TBT pentru vase maritime cu lungimea mai mică de 25 de metri.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Salopetă, mănuși, ochelari, mască de față. Suprafețele contaminate se spală cu multă apă, în caz de ingestie accidentală se practică spălături gastrice. Incendiile se pot stinge cu mijloace obișnuite. Nu este inflamabil dar se topește la temperaturi joase și poate provoca arsuri grave, iar fumul

emanat este toxic. În mediu industrial concentrația maximă admisă în aerul inspirat este de 71 mg/m³. Maska respiratorie (EN143) adsoarbe până la 80 % din particulele în suspensie. Staniul reacționează violent cu oxidanți puternici, amoniac, sulf, aldehide, perclorați, peroxizi. Dacă este ingerat accidental DL50 este în jur de 2000 mg/kg corp. Pentru fauna acvatică, toxicitatea începe de la concentrații de 1,303 micrograme/litru (1,3 mg/m³).

PROTECȚIA MEDIULUI: Compușii organici pot contamina apele reziduale și o dată ajunși în apele fluviale produc daune severe asupra ecosistemelor prin intoxicații cumulative, în special asupra algelor și fitoplanctonului. În vecinătatea minelor de casiterit s-a constatat o creștere a radioactivității naturale, prin creșterea concentrației de radionuclizi în solul de suprafață, asociată cu o contaminare a apelor de suprafață prin pulberi metalice, cu efecte toxice asupra plantelor și animalelor, inclusiv asupra animalelor ierbivore mari.

ISTORIC: Descoperit accidental de oamenii primitivi în jurul secolului 3500 îen, a început să fie utilizat în aliaje de tip bronz în jurul anului 800 îen. Este menționat în Vechiul Testament, în cartea Numeri, alături de aur, argint și plumb. Herodot (440 îen) amintește insulele denumite Cassiterides, de unde se extrage cositorul. Pliniul cel Bătrân descrie cositorul sub denumirile de plumbum candidum și stannum, spre deosebire de plumbum nigrum utilizată pentru plumb. Metalurgiștii din antichitate l-au denumit diabolus metallorum (metalul diavolului) ca urmare a efectului strălucitor, dar casant, rezultat atunci când era aliat cu alte metale. În Evul Mediu se utiliza mai ales de către bijutieri, pentru a da strălucire aurului și plumbului. Chimia modernă a staniului a început probabil în jurul anului 1605, când Libavius a descris un "liquor argenti vivi sublimati" preparat prin distilarea unui amestec de staniu și clorură de mercur, iar clorura de mercur obținută a fost denumită spiritus fumans. Compușii săi anorganici au început să fie descriși începând cu secolul al XVIII-lea, primul compus organic, diiodura de etil, a fost preparată de Frankland în anul 1849.

DIVERSE: Staniul este un metal foarte sensibil la temperatura mediului ambiant. La temperaturi mai scăzute decât 13,2 grade Celsius staniul alb, argintiu, ductil, se transformă în staniu gri, casant, nemetalic, cu o creștere în volum de circa 27 %, respectiv o scădere semnificativă a densității. Ca rezultat, obiectele din staniu devin fărâncioase și se descompun, fenomen cunoscut sub denumirea de boala staniului (pesta cositorului). O dată inițiat, fenomenul se accelerează catalitic. O legendă mult vehiculată este cea a soldaților lui Napoleon în timpul campaniei din Rusia, când nasturii din cositor ai soldaților s-au pulverizat sub gerul rusesc. Prezența unor impurități de aluminiu sau zinc crește stabilitatea metalului și fenomenul devine vizibil doar la temperaturi sub 0 grade C, iar pentru aliajele cu stibiu, argint sau bismut fenomenul nu se mai produce de loc.

BIBLIOGRAFIE:

- | | |
|----------------------|---|
| Peter J. Smith | Chemistry of tin |
| A. Davies et al | Tin Chemistry - Fundamentals, Frontiers and Applications |
| Roger Taylor | Geology of tin deposits |
| Bernd Lehmann | Metallogeny of Tin |
| M. Pereyre et al | Tin in Organic Synthesis |
| S. Blunden et al | Industrial uses of tin chemicals |
| S. Arnold | Repressing the Growth of Tin Whiskers |
| M. Batzill et al | The surface and materials science of tin oxide |
| S. Mark et al | Transition Metal-Tin Chemistry |
| I. Ammar et al | A review on the electrochemistry of tin |
| P. Grutsch et al | Photoelectron spectroscopy of tin compounds |
| A. Sadik Aliyu et al | Radioecological impacts of tin mining |
| Er-Jia Guo et al | Structure and characteristics of ultrathin indium tin oxide films |
| Shiuh-Chuan Her | Fabrication and Characterization of Indium Tin Oxide Films |

N. Barreau	Indium sulfide and relatives in the world of photovoltaics
J. Cao, F. Yan	Recent progress in tin-based pervoskite solar cells
J. Granjeiro et all	Health and environment perspective of tin nanocompounds
Y. Arakawa	Biological activity of tin and immunity
Y. Arakawa	Biological functions of tin and disease
Hermann Kuhn	Lead-Tin Yellow
carlroth.com	Tin Safety Data Sheet

55. Cesium

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 55, simbol chimic Cs, grupa 1 (I A), perioada 6, bloc (orbital) s, număr CAS 7440-46-2, număr CE 231-155-4, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p⁶, 4d¹⁰, 5s², 5p⁶, 6s¹ are 2, 8, 18, 18, 8, 1, electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 132,91 u, rază atomică 265 picometri, rază de covalență 244 (+/- 11) pm, rază Van der Waals 343 pm, număr de oxidare -1, +1, bază tare, prima energie de ionizare 375,7 kJ/mol, a doua energie de ionizare 2234,3 kJ/mol, a treia energie de ionizare 3400 kJ/mol, a patra energie de ionizare 4150 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 5400 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 6670 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 8000 kJ/mol, a opta energie de ionizare 10620 kJ/mol, a noua energie de ionizare 12120 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 20580 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: linie caracteristică la 852,11 nm. Spectrul integral se întinde de la 200,09 nm la 799,74 nm cu linii ample la 373,02 nm, 384,02 nm, 399,98 nm, 424,66 nm, 466,68 nm, 550,71 nm, 603,98 nm, 633,36 nm, 752,03 nm, 785,25 nm (NIST), respectiv de la 331,04 nm la 980 nm cu linii ample la 801,57 nm, 807,90 nm, 852,11 nm, 894,35 nm, 917,22 nm (Kurucz). În spectrul optic, cesiul emite lumină albă, dar pierde multă energie prin emisii în infraroșu.

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare alb auriu metalizat, solid, moale, punct de topire 28,5 grade Celsius (301,7 K), punct de fierbere 671 grade Celsius (944 K), densitate 1,93 g/cm³, densitate lichid 1,843 g/cm³, energia de fuziune 2,09 kJ/mol, energia de vaporizare 63,9 kJ/mol, capacitatea termică molară 32,210 kJ/mol, volum molar 68,863 cm³/mol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 97 micrometri/(mK), viteza sunetului 1050 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 145 C (418 K), 10 Pa la 196 C (469 K), 100 Pa la 261 C (534 K), 1000 Pa la 350 C (623 K), 10 000 Pa la 477 C (750 K), 100 000 Pa la 667 C (940 K).

STRUCTURĂ: cristale cubice centrate simetric, cristale ortorombice în compuși

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 205 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de 5 x 10E+6 S/m, paramagnetic, electronegativitate 0,79 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de 2,8 x 10E-6 cm³/mol, conductivitatea termică este de 35,9 W/(m-K), căldura specifică este de 240 J/(kg-K).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 1,6 GPa, rezistență la torsiune N/A, duritate Moh 0,2 (semilichid), duritate Brinell 0,14 MPa, modul de elasticitate Young 1,7 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: lichid la temperatura camerei, are energie de fuziune și de vaporizare foarte mică (puternic volatil), are cea mai mare rază atomică, arde cu flacără albastru violet, formează aliaje cu Na, K, Au sau Hg.

IZOTOPI: Sunt descriși 40 de izotopi, dintre care doar Cs133 (100 %) este stabil, iar Cs135 se înjumătățește în 2,3 milioane de ani, Cs137 în 30 de ani și Cs134 în 2 ani. Toți izotopii au 55 de protoni și 57-96 de neutroni, după cum urmează: Cs112 (57, 0,5 ms), Cs113 (58, 0,16 ms), Cs114 (59, 570 ms), Cs115 (60, 1400 ms), Cs116 (61, 700 ms), Cs117 (62, 8,4 s), Cs118 (63, 14 s), Cs119 (64, 43 s), Cs120 (65, 61,2 s), Cs121 (66, 155 s), Cs122 (67, 21,18 s), Cs123 (68, 5,88 min), Cs124 (69, 30,9 s), Cs125 (70, 46,7 min), Cs126 (71, 1,64 min), Cs127 (72, 6,25 ore), Cs128 (73, 3,64 min), Cs129 (74, 32 ore), Cs130 (75, 20,21 min), Cs131 (76, 9,69 zile), Cs132 (77, 6,48 zile), Cs133 (78, stabil), Cs134 (79, 2 ani), Cs135 (80, 2,3 milioane de ani), Cs136 (81, 13,16 zile), Cs137 (82, 30,16 ani), Cs138 (83, 33,41 min), Cs139 (84, 9,27 min), Cs140 (85, 63,7 s), Cs141 (86, 24,84 s), Cs142 (87, 1,68 s), Cs143 (88, 1,79 s), Cs144 (89, 994 ms), Cs145 (90, 582 ms), Cs146 (91, 321 ms), Cs147 (92, 235 ms), Cs148 (93, 146 ms), Cs149 (94, 130 ms), Cs150 (95, 100 ms), Cs151 (96, 60 ms). Izotopul Cs112 emite o radiație alfa spre I108, sau un proton spre Xe111. Izotopul Cs113 emite un proton spre Xe112. Izotopii Cs114-Cs132 se dezintegrează beta plus (la Xe) și parțial alfa sau p, iar izotopii Cs134-Cs151 se dezintegrează beta minus (la Ba). Izotopi înrudiți sunt cei ai xenonului (Xe11-Xe132) și bariului (Ba130-Ba150). Izotopul Cs135 este unul dintre produșii de dezintegrare a uraniului, în procent de 6,9 %, cu remanență foarte îndelungată dar iradiere mică (deșeu radioactiv). Izotopul Cs137, cu timp de înjumătățire de circa 30 de ani, alături de Sr90, reprezintă principalii izotopi puternic radioactivi ce contaminatează zona cu radiații gama după o explozie nucleară (1 gram de Cs137 emite $3,2 \times 10^{12}$ Bq).

ALIAJE: cu aur și mercur (amalgamuri), cu Na și K pentru un punct de topire la -78 grade Celsius (Cs 41 %, K 47 %, Na 12 %) , cu stibiu, galiu, indiu și thoriu în compuși intermetalici fotosensibili, la temperaturi de peste 650 grade Celsius formează aliaje și cu alte metale (Fe, co, Ni, Mo, Pt, Ta, W).

ABUNDENȚĂ: Este al 47-lea element ca abundență în scoarța terestră, la o concentrație medie de 3 ppm (3 mg/kg), comparabil cu uraniu (2,7 ppm) sau arsen (1,8 ppm). În solurile urbane, concentrația medie este puțin mai mare, în jur de 5 ppm (5 mg/kg). În apa mărilor și oceanelor concentrația medie este de 3×10^{-10} Kg/kg (0,3 micrograme/litru), comparabilă cu Cr, Mn, Ni sau Cu. În corpul omenesc se găsesc în total circa 6 mg de cesiu, reprezentând 21×10^{-9} din masa corporală.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Prima energie de ionizare este mult mai mică decât a oricărui alt element chimic, comparabilă doar cu potasiu (418) sau rubidiu (403). Ca urmare, cesiul este extrem de reactiv cu orice alt element, se aprinde spontan în aer, reacționează exploziv cu apa, mai energic decât potasiul sau sodiul. În rest, reactivitatea chimică este intermediară între potasiu și rubidiu, compușii săi fiind în starea 1 de oxidare. Este cel mai electropozitiv element. Este o bază foarte puternică și corodează sticla.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (Cs_2O , Cs_2O_3 , CsO_2 , CsO_3 , Cs_2O_2), halogenuri (CsI , CsCl , CsBr , CsF), hidruri (CsH), hidroxid (CsOH), selenuri (Cs_2Se), sulfuri (Cs_2S), azide (CsN), bicarbonați (CsHCO_3), carbonați (Cs_2CO_3), nitrați (CsNO_3), sulfați (Cs_2SO_4)

COMPUȘI ORGANICI: acetat, oxalat, stearat

RESURSE MINERALE: principala resursă o reprezintă mineralul pollucite ($\text{Cs}(\text{Si}_2\text{Al})\text{O}_6$) (5-32 %). Sub formă de oxid (CsO_2) se găsește și în depozite de beril (0-4 %), avogadrite (KC_2BF_4) sau uraninit (Ce_2O_3 0-1 %). Este exploatabil și în minerale precum: evaporite, rhodonit, lepidolit, carnalit, leucit, spodumen, petalit, mică, feldspar potasic, pezzottaite sau londonit. Tipic se formează în pegmatite granitice, asociat cu litiu și alte metale alkalino pământoase. Poate fi asociat cu uraniu, aur, argint, plumb, bismut, bariu.

EXTRACTIE: Din pollucite se extrage prin digestie cu acid fluorhidric (pentru dizolvarea silicaților), urmată de tratament cu acid sulfuric, încălzit, urmată de neutralizare cu aluminiu. Se adaugă apoi hidroxid de bariu pentru a precipita aluminiul ($\text{Al}(\text{OH})_3$), iar bariul se îndepărtează prin filtrare sub formă de sulfat (BaSO_4). Se adaugă apoi carbonat de amoniu ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) și 93 % din cesiu se recuperează sub formă de carbonat

PRODUCȚIE ANUALĂ: Nu există date statistice dar se estimează că rezervele exploatabile de pollucite sunt în jur de 200 000 de tone, localizate în Canada, Africa de Sud și Zimbabwe. Anual se comercializează circa 25 de tone, în majoritate în SUA.

VALOARE ECONOMICĂ: prețul mediu este între 10-120 dolari/gram, în funcție de puritate și forma de prezentare

UTILIZĂRI: lichid pentru foraj (între componentele metalice), ecrane TV, echipamente pentru vedere pe timp de noapte (cu infraroșii), celule fotovoltaice, alte aplicații fotoelectrice (detectoare, dozatoare, exponometre, contoare), magnetometre, sursă de radiație standard pentru ceasuri atomice și instrumente de măsură, etalon pentru spectrofotometrie, lasere, catalizator metalic în industria chimică, rafinarea petrolului (pentru îndepărtarea sulfului), pentru producția de fibre optice, ca sursă de radiații gamma (Cs^{137}), oxizii de cesiu au aplicații în fotodetecția surselor de radiație, carbonatul de cesiu se utilizează în panouri solare

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu are nici un rol fiziologic cunoscut în lumea vegetală sau animală, dar se acumulează în țesuturi, competitiv cu potasiul. Distribuția în organismele animale se face intracelular, iar reactivitatea chimică este asemănătoare cu a sodiului și potasiului. Pentru clorura de cesiu DL50 este de circa 2,3 g/kg corp, asemănătoare cu sarea de bucătărie. Plantele asimilează cesiul și îl depozitează în fructe și țesuturi. Ciupercile concentrează cesiul în sporocarp și pot reprezenta o sursă de intoxicație cu Cs^{137} . În apele curgătoare se concentrează în sediment, iar în cazul cesiului radioactiv formează surse secundare de iradiere.

TOXICITATE: Relativ puțin toxic dar coroziv, dacă este ingerat accidental produce tulburări gastrointestinale, hipotensiune, sincope și tulburări neuromusculare, prin hipopotasemie și hipomagneziemie (prin mecanism competitiv). La doze ingerate de peste 6 g/zi, fenomenele sunt severe, apar tulburări cardiace (prelungirea intervalului QT) cu tahicardie polimorfică ce poate merge până la torsada vârfurilor și stop cardiac. Izotopii radioactivi ai cesiului reacționează energic cu apa, cu formare de hidroxid de cesiu, solubil în apă. Dacă ajunge în organism, cesiul radioactiv reacționează similar cu potasiul sau rubidiul, se distribuie în toate țesuturile moi, apoi este excretat în circa 70 de zile. Se concentrează în pancreas și produce necroze ireversibile. DL50 este la circa 140 MBq/Kgcorp. Cesiul metalic reacționează exploziv cu apa, și cu numeroase alte substanțe, fiind încadrat ca material extrem de periculos.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Salopetă, mănuși, ochelari, mască de protecție. Cesiul metalic trebuie păstrat

și transportat cu maximum de prudență, în ulei mineral și containere standardizate. Nu trebuie atins (produce arsuri), inhalat sau ingerat. Suprafețele contaminate minor se spală cu multă apă, sau cu ulei mineral. În caz de ingestie accidentală, tratamentul cu albastru de Prusia ($\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$) grăbește eliminarea la un timp de înjumătățire de 30 de zile. Clorura de sodiu și clorura de potasiu contribuie la reducerea asimilării, prin mecanism competitiv. În caz de incendiu nu se utilizează apă sau bioxid de carbon. Focul trebuie stins cu nisip sau cenușă. Prezintă risc de explozie în contact cu apa, alcoolii, halogeni, oxigen sau bioxid de carbon. Pentru carbonatul de cesiu expunerea maximă admisă la pulberi în aerul inspirat este de 0,73 mg/m³, iar pentru organismele marine concentrația toxică începe de la 0,12 mg/litru. În sedimentul apelor uzate carbonatul de cesiu poate atinge concentrații până la 97 mg/kg.

PROTECȚIA MEDIULUI: Cesiul reprezintă o sursă severă de poluare a mediului doar prin izotopii săi radioactivi, în special prin Cs137, generat în cursul unor activități antropogene (reactoare nucleare, experimente, explozii accidentale sau intenționale). O dată eliminat în natură, cesiul interacționează cu aproape orice alt element chimic și este vehiculat în primul rând prin ciclul natural al apei, trecând de mai multe ori și prin organismele vii, fie ele plante sau animale. În funcție de concentrație, izotopii radioactivi pot induce mutații genetice ireversibile, sau necroze ireductibile (cancere).

ISTORIC: A fost identificat în anul 1860, prin chimiștii Robert Bunsen și Gustav Kirchoff în apele minerale de la Bad Durkheim (Germania), prin spectrofotometrie. Au denumit noul element de la cuvântul caesius, din limba Latină, cu semnificația de gri albăstrui, după liniile albastre strălucitoare ale spectrului de emisie. Pentru primele 7,3 grame de clorură de cesiu, cei doi chimiști au distilat 44 000 de litri de apă minerală, respectiv 240 kilograme de sediment, din care au extras săruri, metale alcaline, sulfați și oxalați. Prima aplicație industrială a fost în anul 1920, când se adăuga în lămpile radio vidate pentru a elimina orice urmă de impurități. După anul 1950 a fost utilizat în celule fotoelectrice, spectrofotometre în infraroșu, contoare pentru radiații sau în generatoare de curent electric magnetohidrodinamice (dinamuri), devenind astfel un metal de importanță industrială strategică. În anul 1967, spectrul atomic emis de izotopul Cs133 (frecvența de undă) a fost utilizat ca unitate de măsură a timpului, respectiv $1 \text{ s} = 9\,192\,631\,770$ de oscilații (9,192 GHz) ale microundei emise de atomul Cs133.

DIVERSE: Alături de Stronțiu90, Cesiul137 este unul dintre radionuclizii cu cel mai mare impact asupra organismelor vii, în urma unor experimente sau explozii nucleare accidentale. Cu un timp de înjumătățire de 30 de ani, praful radioactiv contaminează zonele afectate timp de câteva decenii. Pentru accelerarea procesului natural de decontaminare, s-a studiat în primul rând capacitatea prafului atmosferic de a adsorbi ionii de cesiu 137, apoi, capacitatea solurilor și a rocilor de lega acești ioni pentru a împiedeca răspândirea secundară a materialului radioactiv. Pudrele minerale de siliciu au o bună capacitate de a lega izotopii de cesiu radioactiv, iar prin cimentare pot contribui semnificativ la conținerea și eventual înlăturarea materialului radioactiv. Prin urmare, pentru decontaminarea unor zone restrânse, o metodă simplă este acoperirea cu nisip și ciment.

BIBLIOGRAFIE:

- | | |
|---------------------|--|
| W. Buttermann et al | Mineral Commodity Profiles: Cesium |
| A. Band et al | Characterization of Oxides of Cesium |
| A. Burger et al | Stable and radioactive cesium: a review |
| H. Finston et al | The radiochemistry of cesium |
| M. Nakazawa et al | Cesium optical atomic clock: an optical pulse that tells the time |
| W. Jae Yoo et al | Development of a Fiber-Optic Radiation Sensor for Gamma-Ray Spectroscopy |
| Daniel Adam Stek | Cesium D Line data |
| J. Monin et al | Optical and photoelectric properties of alkali metals |
| Q. Huang et al | Advances in cesium lead iodide pervoskite solar cells |
| R.M. Cornell | Adsorption of cesium on minerals: A review |

B. Torstenfelt et all	Sorption of strontium and cesium on rocks and minerals
Jean Max et all	Infrared spectra of cesium chloride aqueous solutions
N. Acquista et all	Infrared Measurements with a Cesium Iodide Prism
J. Syers et all	Mineralogical composition and Cs137 retention properties of aerosolic dusts
Philip Stone	Cesium Oscillator Strength
Petr Melnikov et all	Clinical Effects of Cesium Intake
D.K. Gupta et all	Impact of Cesium on Plants and the Environment
Mario Rakic et all	Comparison of visible and infrared spectrum of light sources
911metallurgist.com	Detecting Rubidium and Cesium
M. Ashraf et all	Cesium-137: Radio-Chemistry, Fate, Transport, Remediation and Future Concerns
usgs.gov	Mineral Commodity Summary Cesium
fishersci.com	Cesium Safety Data Sheet
carlroth.com	Cesium Carbonate Safety Data Sheet

56. Bariu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 56, simbol chimic Ba, grupa 2 (II A), perioada 6, bloc (orbital) s, număr CAS 7440-39-3, număr CE 231-149-1, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p⁶, 4d¹⁰, 5s², 5p⁶, 6s² are 2, 8, 18, 18, 8, 2, electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 137,33 u, rază atomică 222 picometri, rază de covalență 215 (+/- 11) pm, rază Van der Waals 268 pm, număr de oxidare -1, +2, bază tare, prima energie de ionizare 502.9 kJ/mol, a doua energie de ionizare 965.2 kJ/mol, a treia energie de ionizare 3458 kJ/mol, a patra energie de ionizare 4530 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 5600 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 6850 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 8300 kJ/mol, a opta energie de ionizare 9750 kJ/mol, a noua energie de ionizare 12590 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 14140 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: linii caracteristice atomului de bariu la: 389,19 nm, 413,07 nm, 455,39 nm, 490,00 nm și 553,55 nm. Spectrul integral se întinde de la 200,92 nm la 798,24 nm (NIST), respectiv de la 176,11 nm la 983,03 nm (Kurucz)

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare alb, solid, moale, punct de topire 727 grade Celsius (1000 K), punct de fierbere 1845 grade Celsius (2118 K), densitate 3,51 g/cm³, densitate lichid 3,338 g/cm³, energia de fuziune 7,12 kJ/mol, energia de vaporizare 142 kJ/mol, capacitatea termică molară 28,07 kJ/mol, volum molar 37,936 cm³/mol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 20,06 micrometri/(mK), viteza sunetului 1620 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 638 C (911 K), 10 Pa la 765 C (1038 K), 100 Pa la 912 C (1185 K), 1000 Pa la 1115 C (1388 K), 10 000 Pa la 1413 C (1686 K), 100 000 Pa la 1897 C (2170 K).

STRUCTURĂ: cristale cubice centrate simetric

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 332 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de 2,9 x 10E+6 S/m, paramagnetic, electronegativitate 0,89 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de 20,6 x 10E-6 cm³/mol, conductivitatea termică este de 18,4 W/(m-K), căldura specifică este de 205 J/(kg-K).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 9,6 GPa, rezistență la torsiune 4,6 GPa, duritate Moh 1,25 (talc, grafit, ghips), duritate Brinell N/A, modul de elasticitate Young 13 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: greu de evaluat deoarece bariul metallic se obține destul de greu. Majoritatea proprietăților naturale se referă la compușii săi (sulfat, carbonat). Proprietăți intermediare între stronțiu și radiu. Dacă este expus la lumină, baritul (BaSO_4) devine fosforescent cu remanență de lungă durată. Toți compușii bariului au densități mai mari decât compușii analogi ai calciului, stronțului sau zincului (pot fi separați densimetric).

IZOTOPI: Sunt descriși 40 de izotopi, dintre care 7 sunt stabili: $\text{Ba}130$ (0,11 %), $\text{Ba}132$ (0,1 %), $\text{Ba}134$ (2,42 %), $\text{Ba}135$ (6,59 %), $\text{Ba}136$ (7,85 %), $\text{Ba}137$ (11,2 %), $\text{Ba}138$ (71,7 %). Dintre radioizotopi $\text{Ba}133$ are un timp de înjumătățire de 10,51 ani, $\text{Ba}128$ 2,4 zile, $\text{Ba}131$ 11,5 zile, $\text{Ba}140$ 12,7 zile. Toți izotopii au 56 de protoni și 58-98 de neutroni, după cum urmează: $\text{Ba}114$ (58, 530 ms), $\text{Ba}115$ (59, 450 ms), $\text{Ba}116$ (60, 1,3 s), $\text{Ba}117$ (61, 1,75 s), $\text{Ba}118$ (62, 5,2 s), $\text{Ba}119$ (63, 5,4 s), $\text{Ba}120$ (64, 24 s), $\text{Ba}121$ (65, 29,7 s), $\text{Ba}122$ (66, 1,95 min), $\text{Ba}123$ (67, 2,7 min), $\text{Ba}124$ (68, 11 min), $\text{Ba}125$ (69, 3,5 min), $\text{Ba}126$ (70, 100 min), $\text{Ba}127$ (71, 12,7 min), $\text{Ba}128$ (72, 2,43 zile), $\text{Ba}129$ (73, 2,23 ore), $\text{Ba}130$ (74, $1,6 \times 10^{21}$ ani), $\text{Ba}131$ (75, 11,5 zile), $\text{Ba}132$ (76, stabil), $\text{Ba}133$ (77, 10,51 ani), $\text{Ba}134$ (78, stabil), $\text{Ba}135$ (79, stabil), $\text{Ba}136$ (80, stabil), $\text{Ba}137$ (81, stabil), $\text{Ba}138$ (82, stabil), $\text{Ba}139$ (83, 83 min), $\text{Ba}140$ (84, 12,75 zile), $\text{Ba}141$ (85, 18,27 min), $\text{Ba}142$ (86, 10,6 min), $\text{Ba}143$ (87, 14,5 s), $\text{Ba}144$ (88, 11,5 s), $\text{Ba}145$ (89, 4,32 s), $\text{Ba}146$ (90, 2,22 s), $\text{Ba}147$ (91, 893 ms), $\text{Ba}148$ (92, 612 ms), $\text{Ba}149$ (93, 344 ms), $\text{Ba}150$ (94, 300 ms), $\text{Ba}151$ (95, 200 ms), $\text{Ba}152$ (96, 100 ms), $\text{Ba}153$ (97, 80 ms), $\text{Ba}154$ (8, 53 ms). Izotopii $\text{Ba}114$ - $\text{Ba}121$ se dezintegrează beta plus (la Cs) sau beta plus și p (la Xe). Izotopii $\text{Ba}122$ - $\text{Ba}131$ se dezintegrează beta plus (la Cs). Izotopii $\text{Ba}139$ - $\text{Ba}154$ se dezintegrează beta minus (la La). Izotopi înrudiți sunt cei ai xenonului ($\text{Xe}113$ - $\text{Xe}120$), cesiului ($\text{Cs}114$ - $\text{Cs}133$) și lantanului ($\text{La}139$ - $\text{La}154$).

ALIAJE: cu aluminiu sau aluminiu și siliciu (pentru captarea impurităților din lămpi vidate), cu plumb pentru lipituri și suduri, cu nichel în bujii, cu fier în diferite compoziții de oțel sau fontă, cu calciu, magneziu, siliciu și aluminiu ca deoxidant în fabricarea oțelurilor

ABUNDENȚĂ: Este al 14-lea element ca abundență în scoarța terestră la o concentrație medie de 425 ppm (425 mg/kg), comparabil cu stronțiu (370) sau sulf (350). În solurile urbane concentrația medie este dublă, circa 853 ppm (853 mg/kg), ca urmare a faptului că formează ușor compuși foarte stabili și astfel conservă energia chimică. În apa mărilor și oceanelor, concentrația medie este de $1,3 \times 10^{-8}$ kg/litru (1,3 micrograme/litru), comparabilă cu fosfor, molibden sau indiu. În corpul omenesc se găsesc în total circa 22 mg de bariu (93 % în oase), în competiție cu calciul, dar bariul este aproape total neresorbabil. În aerul atmosferic concentrația medie este sub 0,05 micrograme/ m^3 .

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Primele trei energii de ionizare sunt relativ mici, comparabile dar mai mici decât cele pentru atomii de calciu și stronțiu, mai mici decât pentru majoritatea metalelor. Ca urmare, bariul formează foarte ușor compuși chimici, mai ușor decât calciul, nu se găsește în natură în forma metalică pură. În aer se oxidează rapid spre o colorație gri închis. Majoritatea compușilor sunt în starea de oxidare +2.

Reacționează exoterm cu oxigenul, sulful și seleniul pentru a forma compuși foarte stabili. Se păstrează în ulei mineral sau în containere cu gaz inert. Reacționează exoterm cu apa și alcoolii eliberând hidrogen. Este ușor atacat de acizi și formează ușor aliaje cu alte metale. Hidroxidul de bariu este cea mai puternică bază și cea mai hidrosolubilă.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (BaO), peroxizi (BaO₂), sulfuri (BaS), halogenuri (BaF₂, BaCl₂, BaBr₂, BaI₂), carburi (BaC₂), cianuri (Ba(CN)₂), hidruri (BaH₂), selenuri (BaSe), azide (Ba(N₃)₂), borați (Ba(BO₂)₂), carbonați (BaCO₃), cromati (BaCrO₄), ferați (BaFeO₄), ferite (BaFe₁₂O₁₉), hidroxizi (Ba(OH)₂), nitrați (Ba(NO₃)₂), sulfați (BaSO₄), tianați (BaTiO₃)

COMPUȘI ORGANICI: acetat, acetil acetonat, oxalat, organobarium (alil-BaCl)

RESURSE MINERALE: baritul (BaSO₄) conține BaO 65-66 % și reprezintă principala resursă, ca mineral accesoriu în depozite carbonatitice și roci vulcanice. Psilomelanul ((Ba,H₂O)Mn₅O₁₀) poate conține BaO până la 16-18 %, iar flogopitul (Mg₃KAlSi₃O₁₀) poate conține BaO până la 1-2 %. Whiterite (BaCO₃) este uneori o resursă prezentă în zăcămintele de plumb, dar în contact cu apa se transformă rapid în barit. Alte 244 de minerale pot conține bariu, dintre care 130 de silicați, 55 de fosfați și arsenati, 25 de carbonați și 21 de oxizi. Cristalele de benitoit (Ba,Ti, Si) sunt albastre, fluorescente, emblemă pentru statul California. Tipic baritul se asociază cu pirit și ghips, fiind un produs secundar al eroziunii silicaților în prezența oxizilor de sulf.

EXTRACȚIE: Minereul sfărmat sau pulverizat se spală pentru a îndepărta nisipul și silicații și se purifică gravimetric prin flotație. Se obține barit 95-98 %, redus apoi cu carbon (prin calcinare) pentru a forma sulfura de bariu (BaS). Prin tratare cu acid azotic se formează oxidul de bariu (BaO) din care bariu metalic se poate reduce cu aluminiu, la temperaturi de peste 1400 grade Celsius. Vaporii de bariu se răcesc apoi în forme, în atmosferă de argon. Se obține bariu 99 % pur, cu urme de calciu și stronțiu.

PRODUCȚIE ANUALĂ: 8,3 milioane de tone (1981). Principalele țări producătoare sunt (în milioane de tone): China (4,2), India (1,7), Maroc (1), SUA (0,66). Rezervele mondiale exploatabile sunt estimate la 0,7-2 miliarde de tone.

VALOARE ECONOMICĂ: pentru bariul metalic, prețul este în jur de 10-12 Euro/gram (15-18 dolari/gram). Pentru sulfatul de bariu (barit) prețul este între 40-100 dolari/kg (în funcție de puritate).

UTILIZĂRI: sulfatul de bariu ca lichid de foraj și ca substanță de contrast, oxidul de bariu pentru electrozi de sudură și lămpi fluorescente, carbonatul de bariu în producția sticlei, nitratul de bariu pentru artificii, peroxidul de bariu în compoziția termit-ului, titanatul de bariu pentru produse electroceramice, fluorura de bariu pentru aparatură optică în infraroșu, oxidul de bariu cu ytriu și cupru pentru superconductori, ca aditiv în vopsele, mase plastice sau porțelanuri

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu este descris nici un rol pozitiv în fiziologia plantelor sau a animalelor. Bariul metalic este extrem de coroziv (exploziv) în contact cu țesuturile organice, dar practic nu se întâlnește în natură. Compușii săi sunt însă stabili, în majoritatea lor puțin toxici (sulfatul de bariu trece neadsorbit prin tubul digestiv). Compușii bariului sunt prezenți în apele freactice (30 micrograme/litru) și în alimente, fără nici un efect asupra organismului uman. Sulfatul de bariu (peste 95 % din bariul mineral) este insolubil în apă și neresorbabil.

TOXICITATE: Corura, nitratul și hidroxidul de bariu sunt hidrosolubile și toxice pentru organismul uman. Dacă ajung în circulație, compușii bariului produc tulburări de excitabilitate neuro-musculară prin mecanism competitiv cu compușii calciului sau potasiului. La concentrații plasmatice de peste 0,8 mg/kg corp, bariul

produce creșteri ale tensiunii arteriale și nefrotoxicitate. Pudra de bariu inhalată se acumulează determinând o pneumoconioză specifică (baritoză). Bariul metalic este inflamabil, exploziv, se autoaprinde în contact cu apa și produce gaze și fum toxic. În mediul acvatic, contaminarea începe de la concentrații de 0,115 mg/litru, dar în sedimente se pot atinge concentrații de până la 600 mg/kg. Viermii și alte organisme din sol pot concentra în organismul lor sulfat de bariu până la concentrații de 200 mg/kg.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Salopetă, mănuși, ochelari, mască de față, mască respiratorie în caz de incendiu. Incendiile produse de bariu nu se sting cu apă și zăpadă carbonică ci doar cu nisip sau cenușă. Suprafețele contaminate se spală cu multă apă. În cazul expunerii profesionale la pulberi de bariu limita maximă de expunere este la 0,5 mg/m³. Se păstrează în containere speciale, marcate cu semne de alarmare, în ulei mineral sau în gaz inert. Bariul reacționează violent cu substanțele oxidante (peroxizi, halogeni, permanganati, oxigen), acizii tari (HCl, H₂SO₄) și cu bazele tari (NaOH, KOH). Sulfatul de bariu nu este toxic și nu prezintă riscuri majore în caz de incendiu, dar eliberează dioxid de sulf. Pentru expunerea la pulberi industriale, concentrația maximă admisă este de 10 mg/m³. În apa potabilă concentrația maximă admisă este de 1 mg/litru. Unele ape minerale terapeutice conțin compuși ai bariului în concentrații mai mari de 1 mg/litru.

PROTECȚIA MEDIULUI: Fauna acvatică este cea mai expusă la compuși ai bariului, atunci când sunt în concentrații de peste 5 mg/litru. Sulfatul de bariu este unul dintre componentii normali ai solurilor, în special în solurile deshidratate, dar toxicitatea asupra nevertebratelor din sol este extrem de redusă, deoarece este complet insolubil. Utilizat extensiv în medicină pentru explorări radiologice, sulfatul de bariu a fost scos din uz o dată cu dezvoltarea tehnicilor moderne (CT și RMN). Dacă este ingerat în cantități mari, nu este chiar atât de inofensiv (constipație, tulburări de tranzit, ileus, gastro-enterite, tulburări hidro-electrolitice). Compușii bariului și ai stronțului pot fi utilizați ca indicatori de eficiență pentru stațiile de tratare a apelor uzate.

ISTORIC: Cristalele de barit, descoperite accidental în urma unor erupții vulcanice, erau cunoscute încă din Evul Mediu, când alchimiștii au constatat că sunt fosforescente și au concluzionat că au în ele energie malefică. Carl Scheele a observat că aceste cristale conțin un element nou, dar nu a reușit să izoleze bariu metalic. Oxidul de bariu obținut a fost inițial denumit barote, apoi baryte, de la grecescul barys cu semnificația de greu. Începând cu anul 1811, oxidul de bariu încălzit la temperaturi de peste 800 grade Celsius (procedeul Brin), a fost o sursă minoră de producere a oxigenului, fără însă a putea reduce bariu metalic. Sir Humphry Davy a fost primul care a izolat săruri de bariu prin electroliză, preferând denumirea de barium, prin analogie cu calcium. Chimistul german Robert Bunsen a fost primul care a reușit să izoleze barium pur, prin electroliză, dintr-o soluție de clorură de bariu și clorură de amoniu. Începând cu anul 1908, sulfatul de bariu a fost utilizat în radiologie ca substanță de contrast (nu este absorbit în tubul digestiv).

DIVERSE: Dintre aplicațiile bariului un interes special îl reprezintă produsele electroceramice, cu un impact semnificativ pentru tehnologii de comunicație, conversie și stocare a energiei, electronică și automatizări. Astfel de substanțe electroceramice pot fi: condensatori dielectrice, substanțe ferroelectrice (memorie fixă nedegradabilă), electroliti solizi, substanțe piezoelectrice, semiconductori. Titanatul de bariu (BaTiO₃) este o pudră transparentă formată din cristale mari cu proprietăți ferroelectrice, piroelectrice și piezoelectrice și este utilizat în producția de condensatoare electrice, transductori electromecanici (microfoane), termistoare (semiconductori) sau aparate pentru optică nonliniară în câmp electric (termo-camere). Titanatul de bariu este ușor de produs, prin încălzirea carbonatului de bariu împreună cu dioxid de titan, este un material ieftin, nepoluant.

BIBLIOGRAFIE:

- | | |
|-------------|-----------------|
| G.H. Failer | Barium in Soils |
| C. Boffito | Barium |

P. Madejon	Barium
P. Dibello et all	Barium Compounds
H. Emblem et all	Preparation, Properties and Uses of Barium Compounds
P. Chapple et all	Contemporary Molecular Barium Chemistry
D. Eimerl et all	Optical, mechanical, and thermal properties of barium borate
M. Vijatovic et all	History and chalenges of barium titanate (Part I and Part II)
Burcu Eturg	The Overview of The Electrical Properties of Barium Titanate
J.T. Last	Infrared-Absorbtion Studies on Barium Titanate and Related Materials
M. McKenzie et all	Nucleation pathways in barium silicate glasses
G. Cleek et all	Properties of Barium Titanium Silicate Glasses
A. Tudorache	Barium concentrations and speciation in mineral natural waters of central Romania
R. Ferguson et all	The Chemistry of Strontium and Barium Scales
Q. Charbonnier	Barium isotope cosmochemistry and geochemistry
C. Travaglio et all	Galactic Chemical Evolution of Heavy Elements: From Barium to Europium
D. Lamb et all	Bioavailability of Barium to Plants and Invertebrate in Soils Contaminated by Barite
M. Peana et all	Environmental barium: potential exposure and health-hazards
atsdr.cdc.gov	Toxicological Profile for Barium Compounds
carlroth.com	Barium sulfat Safety Data Sheet

57. Lantan

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 57, simbol chimic La, grupa 3 (III B), perioada 6, bloc (orbital) f, număr CAS 7439-91-0, număr CE 231-099-0, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p⁶, 4d¹⁰, 5s², 5p⁶, 5d¹, 6s² are 2, 8, 18, 18, 9, 2, electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 138,91 u, rază atomică 187 picometri, rază de covalență 207 (+/- 8) pm, rază Van der Waals N/A, număr de oxidare (0, +1, +2), +3, bază tare, prima energie de ionizare 538,1 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1067 kJ/mol, a treia energie de ionizare 1850 kJ/mol, a patra energie de ionizare 4820 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 5940 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 7140 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 8490 kJ/mol, a opta energie de ionizare 10130 kJ/mol, a noua energie de ionizare 11480 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 14610 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: linii caracteristice la 333,75 nm, 338,09 nm, 394,91 nm. Întregul spectru este complex, cu numeroase linii ample în jur de 400 nm și se întinde de la 218,79 nm la 796,48 nm (NIST), respectiv de la 218,79 nm la 883,97 nm (Kurucz)

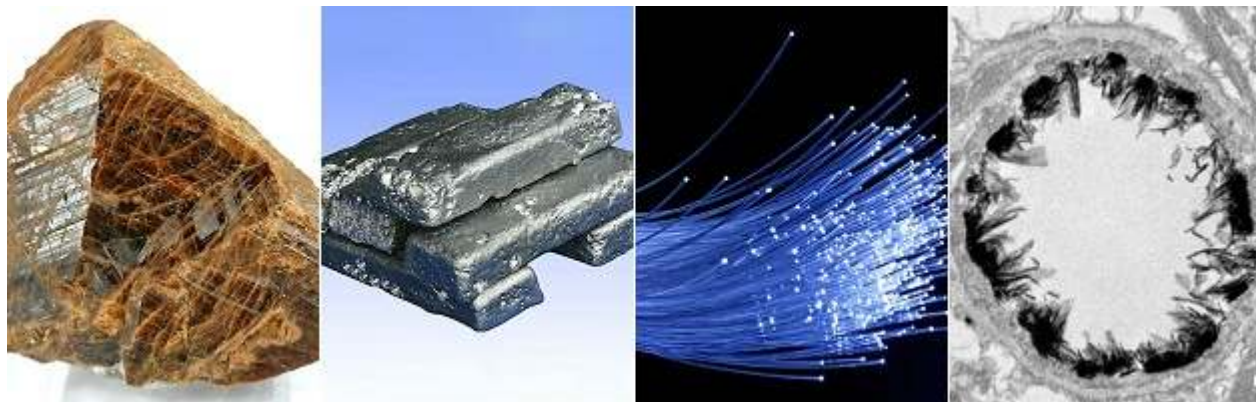
PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare alb-argintiu, solid, moale, punct de topire 920 grade Celsius (1193 K), punct de fierbere 3764 grade Celsius (6267 K), densitate 6,162 g/cm³, densitate lichid 5,94 g/cm³, energia de fuziune 6,20 kJ/mol, energia de vaporizare 400 kJ/mol, capacitatea termică molară 27,11 kJ/mol, volum molar 22,513 cm³/mol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 12,1 micrometri/(mK), viteza sunetului 2475 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 1732 C (2005 K), 10 Pa la 1935 C (2208 K), 100 Pa la 2185 C (2458 K), 1000 Pa la 2499 C (2772 K), 10 000 Pa la 2905 C (3178 K), 100 000 Pa la 3453 C (3726 K).

STRUCTURĂ: cristale dublu-hexagonale strâns împachetate la temperatura ambiantă, cubică cu fețe centrate începând de la 310 grade Celsius, apoi cubică centrată simetric începând de la 865 grade Celsius

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 615 nanoOhmi x m,

conductivitatea electrică este de $2,9 \times 10^6$ S/m, paramagnetic, electronegativitate 1,1 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de 118×10^{-6} cm³/mol, conductivitatea termică este de 13,4 W/(m-K), căldura specifică este de 195 J/(kg-K).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 27,9 GPa, rezistență la torsiune 14,3 GPa, duritate Moh 2,5 (ghips, magneziu, unghie), duritate Brinell 350-400 MPa, modul de elasticitate Young 36,6 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: pământ rar, moale, ductil, se oxidează în contact cu aerul, alcalin, cu trei electroni de valență

IZOTOPI: Sunt descriși 41 de izotopi, dintre care doi sunt stabili La139 (99,911 %) și La138 (0,089 %), iar La137 se înjumătățește la 60 000 de ani. Toți izotopii au 57 de protoni și 59-98 de neutroni, după cum urmează: La116 (59, 50 ms), La117 (60, 23,5 ms), La118 (61, 200 ms), La119 (62, 1 s), La120 (63, 2,8 s), La121 (64, 5,3 s), La122 (65, 8,6 s), La123 (66, 17 s), La124 (67, 29,21 s), La125 (68, 64,8 s), La126 (69, 54 s), La127 (70, 5,1 min), La128 (71, 5,18 min), La129 (72, 11,6 min), La130 (73, 8,7 min), La131 (74, 59 min), La132 (75, 4,8 ore), La133 (76, 3,9 ore), La134 (77, 6,45 min), La135 (78, 19,5 ore), La136 (79, 9,87 min), La137 (80, 60 000 ani), La138 (81, $1,02 \times 10^{11}$ ani), La139 (82, stabil), La140 (83, 1,67 zile), La141 (84, 3,92 ore), La142 (85, 91,1 min), La143 (86, 14,2 min), La144 (87, 40,8 s), La145 (88, 24,8 s), La146 (89, 6,27 s), La147 (90, 4 s), La148 (91, 1,26 s), La149 (92, 1,05 s), La150 (93, 510 ms), La151 (94, 300 ms), La152 (95, 200 ms), La153 (96, 150 ms), La154 (97, 100ms), La155 (98, 60 ms). Izotopii La116-La138 se dezintegrează beta plus (la Ba), izotopii La140-La155 se dezintegrează beta minus (la Ce). Izotopi înrudiți sunt cei ai bariului (Ba 115-Ba138) și ai ceriului (Ce138-Ce155). Izotopii La139 și La140 fac parte din seria de dezintegrare a uraniului.

ALIAJE: cu nichel (catalizator pentru reacții de hidrogenare), cu litiu și zirconiu (LLZO ca electrolit în baterii cu litiu), cu cerium, neodimium și fier, mischmetal (Ce 55 %, La 25 %, Nd 15-18 %, Fe 2-5 %) utilizat pentru capse detonatoare (se aprinde spontan în aer), ca aditiv în oțeluri speciale

ABUNDENȚĂ: Este al 28-lea element ca abundență în scoarța terestră, la o concentrație medie de 39 ppm (39 mg/kg), comparabil cu cobalt, cam jumătate cât cupru, dublu cât plumb. În solurile urbane, concentrația medie este în jur de 34 ppm (34 mg/kg). În apa mărilor și oceanelor concentrația medie este de $3,4 \times 10^{-12}$ Kg/litru (3,4 nanograme/litru), comparabilă cu heliu și restul lantanidelor. În organismul uman se găsesc în total circa 0,8 mg de lantan. Este considerat un pământ rar, realizează concentrații exploatabile foarte rar iar procedeele de extracție sunt scumpe și laborioase.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Primele trei energii de ionizare sunt mai mici decât ale scandiumului sau yttriumului, ce de a treia fiind mai mică decât celorlalte elemente din natură. Ca urmare, majoritatea compușilor sunt în starea de oxidare +3. Este cel mai reactiv dintre lantanide (are raza atomică cea mai mare), se oxidează

în câteva ore la La_2O_3 , iar în interval de un an se oxidează în profunzime (peste 1 cm). Reacționează spontan cu halogenii, iar cu nemetale (N, C, S, P) formează compuși doar prin încălzire. Cu apa reacționează lent pentru a forma $\text{La}(\text{OH})_3$, iar în acid sulfuric diluat formează compuși hidratați $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9$. Este cea mai tare bază din seria lantanidelor.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (La_2O_3), hidroxizi ($\text{La}(\text{OH})_3$), halogenuri (LaF_3 , LaCl_3 , LaBr_3 , LaI_3), carburi (LaC_2), fosfuri (LaP), nicheluri (LaNi , La_2Ni_3 , LaNi_5), carbonați ($\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$), nitrați ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$), compuși oximetalici (LaAlO_3 , LaCoO_3 , LaMnO_3 , LaSrMnO_3 , LaSrCoFeO_x , LaYbO_3)

COMPUȘI ORGANICI: acetat, acetilacetonat, laurat, stearat

RESURSE MINERALE: Lanthanitul conține La_2O_3 14-41 %, asociat cu Nd_2O_3 14-38 % și alte lantanide. Monazitul conține La_2O_3 22 % asociat cu Ce_2O_3 29 %, fosfați și alte lantanide ca mineral accesoriu în granite, pegmatite, sienite, carbonatite și roci piroclastice. Parisitul conține La_2O_3 15-31 %, Ce_2O_3 28-31 % și alte lantanide, în roci puternic alcaline și în pegmatite granitice. Bastnasite conține La_2O_3 33 %, Ce_2O_3 49 %, Nd_2O_3 12 %. Este prezent în alte 50 de minerale rare, dintre care 24 de silicați, 14 carbonați, 11 fosfați.

EXTRACȚIE: Se extrage împreună cu celelalte pământuri rare, cel mai abundent fiind ceriul, urmat de lantan și neodymium. Minereul este pulverizat, tratat cu aburi de sodă și cenușă fluorosilicată, decantat prin flotație, filtrat, deshidratat, digerat cu acid clorhidric, oxidat, apoi tratat cu agenți reducători specifici fiecăruia dintre lantanide pentru precipitare succesivă.

PRODUCȚIE ANUALĂ: Este estimată pentru toate pământurile rare la un loc, în jur de 300 000 de tone/an. Principalii producători sunt: China (210 000), SUA (43 000), Australia (18 000), Myanmar (12 000), Thailanda (7 100), Vietnam (4 300), India (2 900), Rusia (2 600).

VALOARE ECONOMICĂ: Prețul mediu pentru oxidul de lantan (monazit) a crescut de la 2 dolari/kg (2000 dolari/tonă) în anul 2001, la 140 dolari/kg în 2011, apoi a scăzut la 38 dolari/kg în anul 2012. În anul 2022 prețul a oscilat între 13-37 Euro/kg. Pentru mischmetal prețul mediu este de 10 dolari/kg, iar pentru clorura de lantan 5 dolari/kg.

UTILIZĂRI: lămpi incandescente, lămpi cu arc electric, anodul bateriilor cu nichel, captarea ionilor de hidrogen, capse detonante, sursă catodică pentru microscopul electronic, sticlă metalizată (ZBLAN) pentru fibre optice, scintilatoare pentru detectoare de radiații, lentile de telescop, oțeluri speciale, catalizator în rafinarea petrolului, radiometrie, ca marker în biologia moleculară, pentru captarea fosfaților în stații de tratare a apei (phoslock)

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu are nici un rol cunoscut în biologia, umană, animală sau în fiziologia plantelor. Carbonatul de lantan este utilizat uneori în tratamentul litiazei renale fosfatice și în unele forme de insuficiență renală. Dacă ajunge în circulație interferează cu zinc enzimele și cu unii mediatori chimici, în special cu GABA, cu efect moderator negativ (blochează receptorii). Este un cofactor esențial pentru activitatea metanol dehidrogenazei, enzima ce permite unor specii de bacterii (metanotrope) să metabolizeze metanul ca sursă de carbon pentru sinteze organice. Se leagă avid de locusurile pentru fixarea calciului și poate fi utilizat ca marker pentru canalele pentru calciu, pentru permeabilitatea membranelor celulare sau a endoteliului vascular (vezi foto).

TOXICITATE: Toxicitatea compușilor chimici este moderată, dar lantanul este un metal care nu are ce căuta în organismul uman. Metalul este caustic, pudra produce pneumoconioze, iar compușii solubili produc hiperglicemie, ceșterea tensiunii arteriale, necroze hepatice, tubulopatie renală. Lantanul este inflamabil și poate genera scântei sau flacără deschisă în contact cu aerul. Este încadrat cu risc mare pentru incendii

(gradul 4). În contact cu apa eliberează hidrogen, augumentând arderea. Lantanul metalic trebuie stins exclusiv cu nisip sau cenușă. Oxidul de lantan nu prezintă riscuri speciale în caz de incendiu dar eliberează fumuri toxice. Carbonatul de lantan este netoxic, asemănător cu carbonatul de sodiu și este utilizat în tratamentul hiperfosfatemiei în doze de până la 3000 mg/zi. Lantanul este însă un blocant al canalelor pentru calciu cu potențiale efecte cardio-vasculare.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Salopetă, mănuși, ochelari, mască de față, mască respiratorie în caz de incendiu. Minereul și reactivii cu lantan trebuie păstrați în containere marcate cu semne de avertizare, cu atenție, pentru a nu contamina alimentele sau apa. Se păstrează la loc uscat, cu umiditatea controlată. Compușii lantanului nu se deversează în sistemul de canalizare sau în ghelele de gunoi. În cazul expunerii profesionale concentrația maximă admisă pentru pulberile inhalate este de 60 mg/m³. În cazul contactului dermic, doza toxică începe de la 8,75 mg/kg corp, iar DL50 este de 2 000 mg/kg corp. Pentru organismele acvatice concentrația toxică începe de la 10 mg/litru, în timp ce sedimentele normale acumulează până la 15-20 mg/kg. În sedimentele apelor reziduale se ating concentrații de 100 mg/kg.

PROTECȚIA MEDIULUI: Lantanidele au o mare afinitate pentru sedimentul apelor curgătoare, în special în fracțiunea fin granulară (argile), mai puțin în fracțiunea nisipoasă. În depozite, peste 50 % din lantanide sunt legate în compuși inerti, inaccesibili biologic. Moluștele, în special melcii, concentrează cele mai mari concentrații de metale rare, urmate de pești, alge, nevertebrate și microorganisme. În doze mici, pământurile rare declanșează o reacție de stress, cu eliberare de cortisol, speculată de unii zootehniști pentru creșterea producției de lapte, ouă sau carne. Utilizarea pământurilor rare ca aditiv în soluțiile de furajare este încă în dezbateri, dar riscul feneomenelor toxice prin acumulare contrabalansează creșterile de productivitate. Utilizarea argilelor cu lantan (Phoslock) în tratamentul apelor uzate nu reprezintă un risc toxic pentru mediu dacă se utilizează exclusiv carbonat sau clorură de lantan.

ISTORIC: Oxidul de lantan a fost identificat în anul 1803 prin chimistul Jacob Berzelius într-un minereu extras din minele Bastnas (Suedia), simultan cu chimistul german Martin Heinrich Klaproth. Au denumit noul compus ceria, după numele planetoidului Ceres din centura de asteroizi, descoperit în acea perioadă. Între anii 1839-40, chimistul Carl Gustaf Mosander a observat că noul oxid era de fapt un amestec de mai mulți oxizi și a reușit să izoleze alte două substanțe, pe care le-a denumit lanthana și didymia. În același an, geologul Axel Erdmann a identificat o nouă sursă de lantan pe insula Laven (Norvegia). Ulterior, din didymium s-au separat două lantanide: neodymium și praseodymium. După anul 1886, oxidul de lantan a fost utilizat pentru plasa iradiantă a lămpilor incandescente. Lantan metalic a fost izolat pentru prima oară în anul 1923. China a început să extragă pământuri rare în anul 1950, iar principalele resurse au fost identificate după anul 1960.

DIVERSE: Unul dintre materialele compozite ce conțin lantan este sticla fluorozirconată (ZBLAN) cu o compoziție aproximativă de 53 % ZrF₄, 20 % BaF₂, 20 % NaF, 4 % LaF₃, 3 % AlF₃. Sticla ZBLAN transmite lumina cu de undă cuprinse între 0,22-7 micrometri, adică de la UV până la infraroșu cu un indice de refracție mic (1,5) și este utilizată ca atare în producția de fibre optice. Sticla fluorurată trebuie produsă în vid, pentru a exclude formarea de oxizi fluorurați ce transformă sticla în material ceramic. Sticla fluorurată se produce la temperaturi de circa 800 grade Celsius, apoi se toarnă în forme și se răcește, sau se trage în filiere pentru a forma fibre. Sticla fluorurată își păstrează forma până la temperaturi de 260-300 grade Celsius, apoi devine moale, plastică. Fibrele optice conțin două tipuri de sticlă, miezul cu un indice mare de refracție și un înveliș din sticlă fluorurată cu un indice mic de refracție, pentru a forma un sistem de oglinzi circulare ce conservă și amplifică lumina transmisă. Spre deosebire de sticla siliconată, ZBLAN are un indice superior de transmisie, o bandă mai largă de permeabilitate (include UV și infraroșii) și un grad mai mic de dispersie a luminii (indice mic de refracție).

BIBLIOGRAFIE:

David Atwood	Rare Earth Elements Fundamentals and Applications
C.E. Evans	Episodes form the History of the Rare Earths Elements
A. Busev	Handbook of the Analytical Chemistry of Rare Elements
N. Haque et all	Rare Earth Elements: Overview of Mining, Mineralogy, Uses, Environmental Impact
S. Kobayashi	Lanthanides: Chemistry and Use in Organic Synthesis
I. Chakraborty et all	Properties and Structure of Lanthanum Borate Glasses
A. Simner et all	Development of lanthanum ferrite Solid Oxide Fuel Cell Cathodes
M. Shaklai et all	Lanthanum as an electron microscopic stain
B. Beguin et all	Stabilization of Alumina by addition of lanthanum
T. Harrison et all	Lanthanum Carbonate
V. Persy eytall	Lanthanum: A Safe Phosphate Binder
S. Ribeiro	Structure and crystallization of lanthanum fluorozirconate glasses
K.J. Ewing et all	Preparation of high purity lanthanum compounds for use in fluoride optical fibres
George Weiss	Cellular Pharmacology of Lanthanum
C. Van Breemen	Blockade of Membrane Calcium Fluxes by Lanthanum
J. Lansman	Blockade of current through single calcium channels by trivalent lanthanide cations
G. Behets et all	Use of lanthanum for water treatment A matter of concern ?
S. Abdelnour et all	Impacts of rare earth elements on animal health and production
H. Herrmann et all	Aquatic ecotoxicity of lanthanum
carlroth.com	Lanthanum oxide Safety Data Sheet

58-71. Lantanide

ELEMENTUL CHIMIC: Sunt un grup de 14 elemente chimice, cu numărul atomic de la $n=57$ la $n=70$, din grupul metalelor, caracterizate prin prezența orbitalelor de tip f. Configurația electronică este între $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 5s^2, 5p^6, 5d^1, 6s^2$ pentru Lantan și $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 4f^{14}, 6s^2$ (pentru Ytterbium). Cele 14 elemente sunt: Lanthanum (La), Cerium (Ce), Praseodymium (Pr), Neodymium (Nd), Promethium (Pm), Samarium (Sm), Europium (Eu), Gadolinium (Gd), Terbium (Tb), Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er), Thulium (Tm), Ytterbium (Yb). Unele clasificări includ și Lutetium (Lu), deși este deja un metal de tranziție cu bloc orbital d. Termenul de pământuri rare include de obicei și Y (yttrium), Sc (scandium), cu proprietăți fizico-chimice apropiate.

ATOMUL: Masa atomică de referință și raza atomică sunt: 57 La (138,91 u, 162 pm), 58 Ce (140,12 u, 181,8 pm), 59 Pr (140,91 u, 182,4 pm), 60 Nd (144,24 u, 181,4 pm), 61 Pm (145 u, 183,4 pm), 62 Sm (150,35 u, 180,4 pm), 63 Eu (151,96 u, 208,4 pm), 64 Gd (157,96 u, 180,4 pm), 65 Tb (158,93 u, 177,3 pm), 66 Dy (162,50 u, 178,1 pm), 67 Ho (164,93 u, 176, 2 pm), 68 Er (167,26 u, 176,1 pm), 69 Tm (168,93 u, 175,9 pm), 70 Yb (173,05 u, 193,3 pm), 71 Lu (174,97 u, 173,8 pm).

SPECTRUL ATOMIC: Spectrul de emisie al atomilor de lantanide este de obicei slab, iar benzile de absorbție sunt înguste, deoarece cristalele din rețeaua metalică rezonază prea puțin sub efectul unde de excitație. Prin excepție, Oxidul de Holmiu prezintă benzi de absorbție caracteristice și foarte intense la: 404,54 nm, 405,39 nm, 410,38 nm și 412,72 nm (NIST) utilizate ca standard pentru calibrarea spectrofotometrelor optice.

PROPRIETĂȚI FIZICE: punctele de topire și fierbere sunt la: 57 La (920, 3464 C), 58 Ce (795, 3443 C), 59

Pr (935, 3520 C), 60 Nd (1024, 3074 C), 61 Pm (1042, 3000 C), 62 Sm (1072, 1794 C), 63 Eu (826, 1529 C), 64 Gd (1312, 3273 C), 65 Tb (1356, 3230 C), 66 Dy (1407, 2567 C), 67 Ho (1462, 2720 C), 68 Er (1529, 2868 C), 69 Tm (1545, 1950 C), 70 Yb (824, 1196 C), 71 Lu (1652, 3402). Densitățile (în g/cm³) sunt: 57 La (6,162), 58 Ce (6,770), 59 Pr (6,77), 60 Nd (7,01), 61 Pm (7,26), 62 Sm (7,52), 63 Eu (5,244), 64 Gd (7,90), 65 Tb (8,23), 66 Dy (8,54), 67 Ho (8,79), 68 Er (9,066), 69 Tm (9,32), 70 Yb (6,90), 71 Lu (9,841).

STRUCTURĂ: cubică cu fețe centrate (fcc) pentru: Ce, Yb, cubică centrată simetric (bcc) pentru: Eu, hexagonală strâns împachetată (hcp) pentru: Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, și dublu hexagonală strâns împachetată (dhcp) pentru: La, Pr, Nd, Pm.

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică (în microOhmi/cm), respectiv susceptibilitatea magnetică molară (în cm³/mol x 10E-6) sunt: 57 La (57-80, 95,9), 58 Ce (73, 2500), 59 Pr (68, 5530), 60 Nd (64, 5930), 61 Pm (75, 2660), 62 Sm (88, 1278), 63 Eu (90, 30900), 64 Gd (134, 185000), 65 Tb (114, 170000), 66 Dy (57, 98000), 67 Ho (87, 72900), 68 Er (87, 48 000), 69 Tm (79, 24 700), 70 Yb (29, 67), 71 Lu (79,183). Majoritatea au proprietăți magnetice extrem de bine conturate, în special Gd, Tb, Dy și Ho (corelate cu densitatea).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistența la compresiune 25-33 GPa, rezistența la rupere 14-18 GPa, duritate Moh 1-2

ALTE PROPRIETĂȚI: sunt moi, ductile, au densitate mare 6-9 g/cm³ și rază atomică medie (160-200 pm), conduc destul de slab curentul electric (de 10 ori mai slab decât aluminiul) în schimb sunt foarte puternic paramagnetice, respectiv susceptibile magnetic. Momentul magnetic este proporțional cu numărul de electroni nepereche din cei 7 orbitali de tip f (7 în Gd) dar depinde și de densitatea metalului, cele mai mari valori fiind pentru Dy și Ho (10,4-10,7 Bohr Magneton).



IZOTOPI: Trei dintre lantranide prezintă izotopi radioactivi naturali (La¹³⁸, Sm¹⁴⁷ și Lu¹⁷⁶) cu un timp lung de înjumătățire, utili pentru estimarea vârstei geologice a unor roci și minerale (dacă au trecut sau nu prin procese metamorfice). Promethium este în totalitate un element sintetic, toții izotopii săi fiind radioactivi, cu înjumătățire la mai puțin de 20 de ani (în natură sunt în total circa 572 grame de Pr, la un anumit moment dat). Toți ceilalți izotopi sunt înrudiți între ei, asemănători cu cei ai lantanului, dezintegările fiind de tip beta plus, sau beta minus.

ALIAJE: cu Co, Be și B în supermagneți (SmCo, NdFeB), cu aluminiu pentru laser de tip Nd-YAG (Nd:Y₃Al₅O₁₂), cu magneziu pentru aliaje rezistente la temperaturi înalte și coroziune (Mg 93,6 %, Y 4 %, Nd 2,25 %, Zr 0,15 %), cu fier pentru rezonatori de microunde (Y₃Fe₅O₁₂), cu tungsten (W) pentru sudură în atmosferă de argon

ABUNDENȚĂ: Ceriu este al 25-lea element ca abundență în scoarța terestră, la o concentrație medie de 66,5 ppm (66,5 mg/kg), urmat de Nd (41.5 ppm), La (39 ppm), Pr (9,2 ppm), Sm (7,5 ppm), Gd (6,2 ppm), Dy (5,2 ppm), Er (3,5 ppm), Yb (3,2 ppm), Eu (1,8 ppm), Ho (1,3 ppm), Tb (1,2 ppm), Lu (0,8 ppm), Tm (0,5 ppm). În apa mărilor și oceanelor lantanidele sunt la concentrații între $1,2 \times 10E-12$ (kg/litru) (1,2 nanograme/litru) pentru Ce și $8,2 \times 10E-13$ (0,8 nanograme/litru) pentru Yb. În organismul uman, cel mai răspândit este Nb, circa 1,5 mg în total, celelalte lantanide fiind exprimate în nanograme. În Sistemul Solar, lantanidele sunt în ansamblu la concentrații de zece ori mai mici decât în scoarța terestră (soarele și planetele mari sunt predominant gazoase).

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Toate pământurile rare au energii de ionizare asemănătoare: prima energie de ionizare 528-600 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1020-1174 kJ/mol, a treia energie de ionizare 1850-2417 kJ/mol, a patra energie de ionizare 3990-4118 kJ/mol, primele trei în creștere de la lantan spre ytterbium, a patra în scădere de la lantan spre ytterbium. Toate elementele din acest grup formează cationi trivalenți (în starea de oxidare +3). Compuși în starea de oxidare +2 există pentru: Sm, Eu, Tm, Yb, iar compuși în starea de oxidare +4 se formează pentru: Ce, Pr, Nd, Tb, Dy. Orbitalul 4f (l=14) pătrunde spre interior în orbitalii 5 s și 5 p astfel că nu participă la formarea de legături, în schimb creează moment magnetic. Energiile de ionizare fiind mici, sunt mai reactive decât majoritatea metalelor

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi, hidruri, halogenuri, sulfuri, selenuri, carburi, nitruri, boruri, nitrați, perclorați, arsenati, sulfați, carbonați, molibdați, fosfați

COMPUȘI ORGANICI: compuși stabili ciclopentanici sau ciclooctanici, alchili, alchinili, alcheni, acetati, acetilacetonati, oxalați, vanadați

RESURSE MINERALE: Minerale bogate în pământuri rare sunt: xenotime, monazite, gadolinite, samarskite, euxenite, fergusonite, ytrotantalite, eudialyte, bastnasite, parisite, lanthanite, cerite. Ca depozite geologice aceste minerale se găsesc de obicei în pegmatite granitice sau în roci carbonatice și în cenușele vulcanice. În deșeurile de bauxită rămase după extracția aluminiului (red mud) și în fosfoghipsul rămas după extragerea fosfaților pot fi metale rare până la 300-500 ppm. Cenușa termocentralelor și deșeurile reactoarelor nucleare reprezintă o altă sursă secundară. Prin reciclare, pământuri rare se rafinează din: componente electronice, lămpi fluorescente, calculatoare, magneți, baterii.

EXTRACȚIE: Din minerale se extrag relativ ușor datorită proprietăților lor magnetice. Separarea între ele se realizează însă mult mai greu, prin cristalizare fracționată după dizolvare secvențială în solvenți (sărurile lor au o solubilitate diferită în funcție de concentrația solventului). Separarea se poate face și prin cromatografie cu schimb de ioni.

PRODUCȚIE ANUALĂ: 132 milioane de tone anual, dintre care 92 milioane de tone în China. Alți producători la scară industrială sunt (depozite minerale): Myanmar, Australia, Brazilia, Canada, Africa de Sud, Tanzania, Groenlanda, SUA.

VALOARE ECONOMICĂ: ceriu carbonat 1500 dolari/tonă, ceriu metalic 5200-5300 dolari/tonă, oxizi de ceriu 1800-1900 dolari/tonă, dysprosium metalic 375-380 dolari/kg, oxid de erbium 28-30 dolari/kg, europium metal 290-300 dolari/kg, oxizi de gadolinium 25-26 dolari/kg, oxizi de holmium 59-60 dolari/kg, lantan metalic 5-6 dolari/kg, oxizi de lutetium 610-630 dolari/kg, neodymium metal 64-65 dolari/kg, praseodymium metal 100-105 dolari/kg, samarium metal 13-15 dolari/kg, terbium metal 770-780 dolari/kg, oxizi de ytterbium 3,8-4 dolari/kg.

UTILIZĂRI: supermagneți, rezonanță magnetică nucleară (RMN), spectrofotometrie (undă de calibrare), materiale magnetocalorice ($Gd_5Si_2Ge_2$), aliaje cu aluminiu, lasere, lentile optice, convertoare catalitice, sticlă și produse ceramice, vopsele fosforescente, baterii pacemaker, filtre pentru reactoare nucleare, surse de radiație X, detectoare de radiație, turbinele centralelor eoliene (600 kg/turbină)

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: În zonele contaminate, plantele au capacitatea de a asimila și concentra pământuri rare. Merele și sfecla, prezente în hrana umană în cantități mari pot fi uneori o sursă de contaminare secundară. Nu există valor standardizate pentru expunerea organismului uman la pământuri rare, dar liniile generale sunt ca pentru lantan. Dacă sunt asimilate, pământurile rare se acumulează preferențial în plămâni sau în ficat (după calea de intrare). În doze mici, prezența metalelor în alimentație favorizează creșterea în greutate, dar nu ca factor de nutriție ci prin eliberarea de cortisol. Lanthanidele în general, La și Gd în special au afinitate pentru receptorii calciului (blochează canalele pentru calciu) și deci interferează asupra transmisiei neuro-musculare.

TOXICITATE: Ca urmare a solubilității reduse în medii apoase, sărurile lanthanidelor sunt etichetate cu toxicitate redusă, riscul de intoxicație fiind prezent doar în cazul acumulărilor cantitative prin expunere cronică. Ionii metalici interferează cu activitatea unor enzime, în special în conexiune cu transmisia neuronală. Clorurile de lantanide se acumulează în ficat, splină și oase, având ca efect creșterea transaminazelor (citoliză) și icter. În alte organe (plămân, inimă, vase sanguine) produc citoliză și remaniere prin fibroză. Clorura de Gadolinium este un inhibitor al fagocitozei deci are și efect imunodepresiv.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Salopetă, mănuși, ochelari, mască de față, mască respiratorie. Amestecurile metalice de lantanide se marchează cu semne de avertizare pentru toxicitate: prin ingestie (grad 4), prin contact cu pielea (grad 1B), prin contact cu ochiul (grad 2). În caz de contaminare, suprafețele se spală cu multă apă. Substanțele se manipulează doar prin personal specializat, deșeurile nu se deversează în sistemul de canalizare sau în gheana de gunoi. Pentru monazit și alte minerale, incendiile pot fi stinse cu mijloace obișnuite, dar fumurile emanate sunt toxice (aparatură de respirație). Reactivii chimici conțin azidă de sodiu, doza maximă de expunere profesională la pulberi este de 0,3 mg/m³.

PROTECȚIA MEDIULUI: Pentru fiecare tonă de pământuri rare purificate se produc circa 2 000 de tone reziduri și circa 1 tonă de reziduri radioactive. O singură mină din China (Bayan Obo) a produs peste 70 000 de tone de reziduri radioactive. Pericolul asupra mediului devine manifest atunci când aceste reziduri se infiltrează în pânzele de apă freatică, utilizate ca apă potabilă, sau când sunt vehiculate de vânt. Plantele și animalele asimilează și concentrează o parte dintre aceste reziduri, devenind surse secundare de contaminare radioactivă. Din ce în ce mai multe produse electronice, telefoane celulare, automobile electrice sau turbine eoliene conțin pământuri rare, iar din deșeurile acestora, până la 3 % ajung în mediul acvatic. Cele mai importante fenomene de bioacumulare s-au înregistrat la moluște, melci, crustacee, arici de mare, larve ale unor insecte și în rădăcina plantelor acvatice. Reciclarea este esențială: o singură turbină eoliană conține peste 500 de kg de neodimium (în magneți).

ISTORIC: Povestea pământurilor rare începe în anul 1787, când locotenentul Carl Axel Arrhenius a identificat un element nou în cariera din localitatea Ytterby, Suedia, pe care l-a denumit ytterbite. Profesorul Johan Gadolin, de la Royal Academy of Turku (Finlanda) a analizat în anul 1794 mineralul și a determinat faptul că 38 % din probă conține un oxid necunoscut, denumit inițial oxid de yttrium, apoi redenumit în anul 1800 ca gadolinit. Un al doilea mineral necunoscut a fost identificat în anul 1794 tot în Suedia, la minele Bastnas și a fost analizat de chimiștii Jacob Berzelius și Wilhelm Hisinger. Noul oxid izolat a primit denumirea de ceria. Au trecut alți 30 de ani, până când chimiștii au descoperit că în compoziția celor două minerale se mai găsesc și alte elemente chimice noi, necunoscute. Lantanul și dydimia au fost izolate în anul 1839, iar yttria în 1842, urmat de erbia în anul 1860. După introducerea spectroscopiei în analiza chimică, samarium-ul a fost identificat în anul 1886, urmat de europium în anul 1901. Timp de încă o jumătate de

secol au fost doar o curiozitate științifică. Începând cu anul 1950, China a început să extragă pământuri rare la scară industrială și tot chinezii au descoperit numeroase aplicații moderne ale diferiților compuși sau aliaje. În jurul anului 1965, americanii de la Manhattan Project au identificat capacitatea pământurilor rare de a capta neutronii din interiorul reactoarelor nucleare. Termenul de lanthanide a fost introdus de Victor Goldschmidt, în anul 1925, pentru a sublinia elementul lor de raritate (lanthanein=ascuns).

DIVERSE: Lantanidele se utilizează în spectroscopie nu atât pentru identificarea unor minerale sau compuși chimici, cât pentru capacitatea lor de a emite un spectru de absorbție fix, ce stimulează la rândul său emisia unor benzi de absorbție ale unui alt element chimic, fenomen denumit spectroscopie de absorbție prin tranziție. Substanța receptor emite un spectru mai larg de absorbție, rezultând astfel un fenomen de amplificare a radiației emise inițial. De exemplu, sub radiație X, atomul de Eu emite un spectru de absorbție cuprins între 340 și 615 nm, dar dacă în imediata proximitate a atomului de Eu sunt molecule de allophycocyanină (un pigment clorofilic) se produce un transfer de energie iar moleculele de pigment emit unde de absorbție între 615-660 nm. Diferența dintre extremele celor două benzi de emisie se numește salt Stokes (Stokes Shift), în exemplul precedent fiind de 660-340=320 nm. Utilizând acest fenomen, ochiul omenesc este capabil să perceapă undele X, respectiv puterea lor de penetrare prin diferite substanțe. Fenomenul se utilizează și pentru producția de celule fotovoltaice prin intermediul unor concentratori de lumină solară (LSC luminescent solar concentrators), pentru a amplifica randamentul panourilor solare.

BIBLIOGRAFIE:

- | | |
|-----------------------|---|
| H. C. Kremers | The Rare Earths |
| Simon Cotton | Lanthanide and Actinide Chemistry |
| C. Singh | Chemistry of the Lanthanides and Actinides |
| M. Ganjali et all | Lanthanides Series Determination by Various Analytical Methods |
| K. Gschneidner et all | Handbook of the Physics and Chemistry of rare Earths |
| A. Bettencourt-Dias | Modern Applications of Lanthanide Luminescence |
| J-C. Bunzli et all | Lanthanides in Solar Energy Conversion |
| G. Meyer, L. Morss | Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds |
| C.H. Evans | Episodes form the History of the Rare Earths Elements |
| C.H. Evans | Biochemistry of the Lanthanides |
| Pui-Kwan Tse | China's Rare-Earth Industry |
| J. Tang, P. Zhang | Lanthanide Single Molecule Magnets |
| X. Chen et all | Lanthanide-Doped Luminescent Nanomaterials |
| C. Benelli et all | Introduction to Molecular Magnetism |
| V. Chandrasekhar | Organometallic Magnets |
| John Croat et all | Modern Permanent Magnets |
| J. Michelle Klinger | A historical geography of rare earths elements |
| Stephen Ritter | A whole new world for rare earths |
| Andreea Cărăc | Biological and Biomedical Applications of the Lanthanides Compounds |
| C. Sneden et all | New Rare Earth Element Abundance Distributions for the Sun |
| Peter Dent | Rare earth elements and permanent magnets |
| I. Blinova et all | Potential Hazard of Lanthanides and Lanthanide-Based Nanoparticles |
| energy.gov/nnsa | Safety Data Sheet Monazite Sand Ore Materials |

72. Hafniu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 72, simbol chimic Hf, grupa 4 (IV B), perioada 6, bloc (orbital) d, număr CAS 7440-58-06, număr CE 231-166-4, configurație electronică $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 4f^{14}, 5s^2, 5p^6, 5d^2, 6s^2$ are 2, 8, 18, 32, 10, 2, electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 178,49 u, rază atomică 159 picometri, rază de covalență 175 (+/- 10) pm, rază Van der Waals N/A, număr de oxidare (-2, 0, +1, +2, +3), +4, amfoteric, prima energie de ionizare 658,5 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1440 kJ/mol, a treia energie de ionizare 2250 kJ/mol, a patra energie de ionizare 3220 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 6600 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 9460 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 11400 kJ/mol, a opta energie de ionizare 13200 kJ/mol, a noua energie de ionizare 15100 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 18000 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: linii caracteristice la 368,24 nm și la 417,46 nm. Spectrul integral se întinde de la 201,28 nm la 799,47 nm cu linii ample la 325,37 nm, 339,98 nm, 409,32 nm, 417,46 nm (NIST), respectiv de la 201,28 nm la 900,47 nm cu linii ample între 202,82 - 404,80 nm (Kurucz).

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare gri-argintiu, solid, moale, punct de topire 2233 grade Celsius (2506 K), punct de fierbere 4603 grade Celsius (4876 K), densitate 13,31 g/cm³, densitate lichid 12,0 g/cm³, energia de fuziune 27,2 kJ/mol, energia de vaporizare 648 kJ/mol, capacitatea termică molară 25,75 kJ/mol, volum molar 13,441 cm³/mol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 5,9 micrometri/(mK), viteza sunetului 3010 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 2406 C (2689 K), 10 Pa la 2681 C (2954 K), 100 Pa la 3004 C (3277 K), 1000 Pa la 3404 C (3679 K), 10 000 Pa la 3921 C (4194 K), 100 000 Pa la 4603 C (4876 K).

STRUCTURĂ: cristale hexagonale strâns împachetate (forma alfa), respectiv cubice centrate simetric (forma beta) la temperaturi mai mari de 2105 C (2388 K).

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 331 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de $3,3 \times 10^6$ S/m, paramagnetic, electronegativitate 1,3 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de 75×10^{-6} cm³/mol, conductivitatea termică este de 23 W/(m-K), căldura specifică este de 195 J/(kg-K).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 110 GPa, rezistență la torsiune 30 GPa, duritate Moh 5,5 (sticlă, opal, titan), duritate Brinell 145-2100 MPa, modul de elasticitate Young 78 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: dens, greu, luciu metalic, ductil, moderat de tare, asemănător cu zirconiu, rezistent la coroziune, opac față de neutroni (adsorbă neutronii liberi) în filtre din reactoare nucleare

IZOTOPI: Sunt descriși mai mult de 40 de izotopi, dintre care 6 stabili: Hf174 (0,16 %), Hf176 (5,26 %), Hf177 (18,6 %), Hf178 (27,3 %), Hf179 (13,6 %), Hf180 (35,1 %). Dintre radioizotopi, 3 au un timp de dedublare măsurat în ani: Hf182 (8,9 milioane de ani), Hf178m2(31 ani), Hf172 (1,87 ani). Toți izotopii au

72 de protoni și 81-118 neutroni, după cum urmează: Hf153 (81, 400 ms), Hf154 (82, 2 s), Hf155 (83, 890 ms), Hf156 (84, 23 ms), Hf157 (85, 115 ms), Hf158 (86, 2,84 s), Hf159 (87, 5,2 s), Hf160 (88, 13,6 s), Hf161 (89, 18,2 s), Hf162 (90, 39,4 s), Hf163 (91, 40 s), Hf164 (92, 111 s), Hf165 (93, 76 s), Hf166 (94, 6,77 min), Hf167 (95, 2,05 min), Hf168 (96, 25,95 min), Hf169 (97, 3,24 min), Hf170 (98, 16,01 ore), Hf171 (99, 12,1 ore), Hf172 (100, 1,87 ani), Hf173 (101, 23,6 ore), Hf174 (102, 7 x 10E+16 ani), Hf175 (103, 70 zile), Hf176 (104, stabil), Hf177 (105, stabil), Hf178 (106, stabil), Hf179 (107, stabil), Hf180 (108, stabil), Hf181 (109, 42,39 zile), Hf182 (110, 8,9 x 10 E+6 ani), Hf183 (111, 1,07 ore), Hf184 (112, 4,12 ore), Hf185 (113, 3,5 min), Hf186 (114, 2,6 min), Hf187 (115, 14 s), Hf188 (116, 20 s), Hf189 (117, 400 ms), Hf190 (118, 600 ms). Izotopii Hf154-Hf163 se dezintegrează beta plus (la Lu) sau alfa (la Yb). Izotopii Hf164-Hf175 se dezintegrează doar beta plus (la Lu). Izotopii Hf181-Hf190 se dezintegrează beta minus (la Ta). Izotopi înrudiți sunt cei ai lutetiului (Lu154-Lu175), ytterbiului (Yb150-Yb170) și tantalului (Ta181-Ta186). Izotopul Hf182 este considerat extins (format înaintea Sistemului Solar, cu 10E+6 ani de dedublare), se utilizează în radiometria geocronologică pentru a determina vechimea unor roci plutonice.

ALIAJE: cu tantal, ca material refractar (are cel mai înalt punct de topire cunoscut 4215 C), cu fier, niobium și titan, în oțeluri speciale (ca anticoroziv), cu zircon (aliaj natural sau sintetic). Poate forma aliaje cu oricare dintre metalele feroase, neferoase sau grele, dar punctul de topire fiind foarte înalt în majoritatea cazurilor rămâne sub formă de grunji (impurități)

ABUNDENȚĂ: Este al 46-lea element ca abundență în scoarța terestră, la o concentrație medie de 3 ppm (3 mg/kg), comparabil cu cesiu (3) sau uraniu (2,7). În apa mării și oceanelor concentrația medie este de 7 x 10E-12 Kg/l (7 nanograme/litru), comparabilă cu aurul sau staniul.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Cea de a patra energie de ionizare este mai mică decât a metalelor ușoare, comparabilă doar cu zirconiu (3313) și cu metalele grele. În aer se oxidează și formează o peliculă etanșă ce izolează metalul de contactul cu oxigen. Se dizolvă în acid fluorhidric și în acid sulfuric concentrat, este atacat de halogeni și se poate autoaprinde în aer. Nu se dizolvă în baze tari. Reactivitatea chimică este aproape identică cu zirconul, doar solubilitatea fiind diferită. Metlul este complet insolubil în apă.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (HfO₂), halogenuri (HfF₄, HfCl₄, HfBr₄, HfI₃), carburi (HfC), boruri (HfB₂), sulfuri (HfS₂), cianuri (HfCN), nitrați (Hf(NO₃)₄), silicați (HfSiO₄)

COMPUȘI ORGANICI: acetilacetonati, hafnocen diclorurat ((C₅H₅)₂HfCl₂) sau tetraclorurat, ciclo pentadienili, alkili

RESURSE MINERALE: Nu se găsește în natură ca element nativ ci doar în combinații cu zirconiu și compușii zirconului, cum este de exemplu mineralul zircon (ZrSiO₄) unde atinge concentrații de 1-4 % sau hafon până la 58 %). Concentrații asemănătoare poate atinge și în xenotome, sau în alte depozite de pământuri rare, cum sunt: carbonatite, baddeleyite, columbite, wodingite, eudialyte, allendeite, lakargiite, thortveitite.

EXTRACȚIE: Tipic se extrage și se comercializează împreună cu zirconul. Impuritățile de hafniu nu sunt semnificative în cazul aliajelor anticorozive. Separarea față de zircon se face doar atunci când zirconul este utilizat pentru tapetarea barelor din uraniu, caz în care hafniul anulează transparența zirconului față de neutroni. Separarea se face prin extracție fracționată în solvenți, ultimul fiind acidul clorhidric. Din clorura de hafniu metalul se reduce apoi cu magneziu, la temperaturi de 1000 C. Din iodura de hafniu, metalul se eliberează la temperaturi de peste 1700 C.

PRODUCȚIE ANUALĂ: 75-115 tone/an. Principalii producători sunt: Franța 49 %, SUA 44 %, China 3 %,

Rusia 3 %.

VALOARE ECONOMICĂ: 750-1 000 dolari/kg

UTILIZĂRI: filtre de neutroni în reactoarele nucleare, pentru oțeluri speciale, pentru duza (ajutajul) motoarelor cu reacție, în microprocesoare ca dopant în semiconductori, în aplicații geocronologice (vârsta rocilor), în lămpi incandescente pentru depleția oxigenului, pentru tăiere cu laser (ca sursă de electroni), ca sursă de radiații X, catalizator pentru sinteze organice (hafnocen diclorurat) și polimeri (poliolefine, polietilenă, polipropilenă), în industria sticlei și ceramicii, în pirotehnică.

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu are nici un rol biologic cunoscut.

TOXICITATE: Metalul ca atare nu este toxic, și ajunge rare ori în contact cu organismul uman, dar trebuie evitat contactul cu pielea și mucoasele, inhalarea sau ingestia, deoarece în contact cu aerul devine caustic în caz de contact prelungit (deshidratează). Compușii săi chimici sunt considerați a fi toxici, expunerea maximă la pulberi fiind de 0,5 mg/m³ în cazul expunerii profesionale. La concentrații de peste 50 mg/m³, pulberile de hafniu reprezintă un pericol imediat pentru sănătate și viață..

Particulele fine de hafniu metalic sunt pirofore, adică se aprind spontan în aer sau chiar explodează.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Salopetă, mănuși, ochelari, mască de față, mască respiratorie. Metalul trebuie ferit de contactul cu aerul, cu focul, cu suprafețe fierbinți sau orice altă sursă de incendiu. Se manevrează exclusiv sub atmosferă de gaz inert. Trebuie ferit de umezeală, în containere bine închise, marcate pentru riscul de incendiu. În caz de incendiu, se utilizează exclusiv nisip, cenușă, spumă chimică sau carbonică. În caz de contaminare prin contact, suprafețele se spală cu multă apă. În caz de ingestie accidentală se practică spălături gastrice. DL50 pentru oxidul de hafniu este de 5 000 mg/kg corp. În caz de expunere cronică, oxidul de hafniu poate produce necroze hepatice sau pneumoconioze, crește riscul pentru silicoză sau tuberculoză.

PROTECȚIA MEDIULUI: Nu există date cu privire la acumulări de hafniu în sol sau în mediu acvatic. Surse de contaminare există doar în depozitele de material radioactiv dezactivat (reziduri nucleare), unde oxidul de hafniu se utilizează pentru captarea neuronilor liberi (agent de răcire). O altă sursă secundară o reprezintă cenușa produselor petroliere de la termocentralele cu combustibil lichid.

ISTORIC: A fost descoperit spectroscopic în anul 1923 în Groenlanda și Norvegia prin Dirk Coster și Charles von Hevesy. A fost denumit după denumirea Latină a orașului Copenhaga (Hafnia), unde s-a făcut primele determinări fizico chimice. În anul următor, Anton Eduard van Arkel și Jan Hendrik de Boer a preparat pentru prima dată hafniu metalic încălzind tetraiodura de hafniu pe un filament încins de tungsten (W). Producția de hafniu a crescut progresiv, de la 1 000 kg în anul 1952, la 6 000 kg în anul 1958, iar prețul a scăzut în consecință.

DIVERSE: Primele bare de uraniu învelite în zircon pur s-au produs în anul 1950 pentru reactorul nuclear destinat submarinului Nautilus. În anul următor, savanții au decis să utilizeze hafniul rezultat în urma purificării zirconiului ca agent de răcire a reacțiilor termonucleare (pentru a capta neutronii liberi). S-au produs astfel primele bare din hafniu, inserate în reactoarele nucleare între cele de uraniu, pentru a diminua sau chiar opri complet reacția nucleară. Primele bare de hafniu s-au utilizat pentru reactorul de la Naval reactor Test Site, pus în funcție în anul 1953. Submarinul Nautilus a utilizat și el bare de hafniu, cu un parcurs în siguranță de peste 60 000 de mile marine. Spre deosebire de bariu, sau alte substanțe ce adsorb neutroni, hafniul coeficientul de saturație se instalează foarte lent, deoarece prin absorbția unui neutron hafniul formează un alt izotop avid de neutroni, astfel că echilibrul se instalează foarte tardiv.

BIBLIOGRAFIE:

W. Meggers et all	The First Spectrum of Hafnium (Hf1)
D. Thomas, E. Hayes	The Metallurgy of Hafnium
J.H. Schemel	ASTM Manual on Zirconium and Hafnium
W.T. Elwell et all	Analysis of the New Metals Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W and their alloys
E. Steinberg	The Radiochemistry of Zirconium and Hafnium
R. Clark et all	The Chemistry of Titanium, Zirconium and Hafnium
A. Mukherji	Analytical Chemistry of Zirconium and Hafnium
P. Wailes et all	Organometalic Chemistry of Titanium, Zirconium and Hafnium
D. Holmes	Corrosion of Hafnium and Hafnium alloys
F. Schmidt et all	Investigation of Tantalum and its Alloys
J.L. Bechade et all	Fabrication and metallurgical properties of hafnium alloys for control rods
K. Ikeda et all	Application of hafnium hydride control rod to large sodium cooled reactor
Ohad Levy et all	Hafnium binary alloys from experiments and first principles
V. Gritsenko et all	Electronic properties of hafnium oxide
J.H. Choi et all	Development of hafnium based high-k materials
J. Coey et all	Magnetism in hafnium dioxide
J. Lehon et all	Optical and microstructural properties of hafnium dioxide thin films
M. Fadel et all	A study of some optical properties of hafnium dioxide thin films and their applications
A. Abd El-Hamid et all	Leaching of hafnium, zirconium and uranium from petroleum ash
G. Cerefice et all	Environmental Behavior of Hafnium
sigmaaldrich.com	Hafnium Safety Data Sheet

73. Tantal

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 73, simbol chimic Ta, grupa 5 (V B), perioada 6, bloc (orbital) d, număr CAS 7440-25-7, număr CE 231-135-5, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p⁶, 4d¹⁰, 4f¹⁴, 5s², 5p⁶, 5d³, 6s² are 2, 8, 18, 32, 11, 2, electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 180,95 u, rază atomică 146 picometri, rază de covalență 170 (+/- 8) pm, rază Van der Waals N/A, număr de oxidare (-3, -1, 0, +1, +2, +3, +4), +5, acid slab amfoteric, prima energie de ionizare 761 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1500 kJ/mol, a treia energie de ionizare 2230 kJ/mol, a patra energie de ionizare 3380 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 4658 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: linii caracteristice la 240,06 nm și 468,21 nm. Spectrul integral se întinde de la 214,69 nm la 740,79 nm cu linii ample la 364,21 nm, 451,10 nm, 490,6 nm, 587,74 nm, 692,85 nm (NIST), respectiv de la 214,69 nm la 859,58 nm cu numeroase linii ample între 214,69 nm și 286,53 nm (Kurucz).

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare gri-albăstrui, solid, tare, punct de topire 3017 grade Celsius (3290 K), punct de fierbere 5458 grade Celsius (5731 K), densitate 16,69 g/cm³, densitate lichid 15 g/cm³, energia de fuziune 36,57 kJ/mol, energia de vaporizare 753 kJ/mol, capacitatea termică molară 25,36 kJ/mol, volum molar 10,868 cm³/mol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 6,3 micrometri/(mK), viteza sunetului 3400 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 3024 C (3297 K), 10 Pa la 3324 C (3597 K), 100 Pa la 3684 C (3957 K), 1000 Pa la 4122 C (4395 K), 10 000 Pa la 4666 C (4939 K), 100 000 Pa la 5361 C (5634 K).

STRUCTURĂ: cristale cubice centrate simetric (forma alfa) cu $a=0,33$ nm și cristale prismatice tetragonale (forma beta), cu $a=1,019$ nm, $c=0,53$ nm.

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 131 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de $7,7 \times 10E+6$ S/m, paramagnetic, electronegativitate 1,5 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de $154 \times 10E-6$ cm³/mol, conductivitatea termică este de 57,5 W(m-K), căldura specifică este de 140 J/(kg-K).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 200 GPa, rezistență la torsiune 69 GPa, duritate Moh 6,5 (titan, cuarț, porțelan), duritate Brinell 145-2100 MPa, modul de elasticitate Young 186 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: dens, foarte greu, foarte tare, ductil, ușor de prelucrat mecanic, albastrui cu luciu metalic, rezistent la coroziune, refractar la temperaturi foarte înalte (peste 3000 C), inert chimic, bun conducător de căldură și electricitate.

IZOTOPI: Sunt descriși 37 de izotopi, dintre care doi sunt stabili: Ta180m (0,012 %) și Ta181 (99,988 %). Dintre radioizotopi, un timp de înjumătățire mai lung au: Ta179 (1,82 ani), Ta182 (114 zile), Ta183 (5 zile), Ta177 (56,56 ore). Toți izotopii au 73 de protoni și 82-117 neutroni, după cum urmează: Ta155 (82, 3 ms), Ta156 (83, 106 ms), Ta157 (84, 10 ms), Ta158 (85, 49 ms), Ta159 (86, 1,04 s), Ta160 (87, 1,7 s), Ta161 (88, 3 s), Ta162 (89, 3,57 s), Ta163 (90, 10,6 s), Ta164 (91, 14,2 s), Ta165 (92, 31 s), Ta166 (93, 34,4 s), Ta167 (94, 1,33 min), Ta168 (95, 2 min), Ta169 (96, 4,9 min), Ta170 (97, 6,76 min), Ta171 (98, 23,3 min), Ta172 (99, 36,8 min), Ta173 (100, 3,14 ore), Ta174 (101, 1,14 ore), Ta175 (102, 10,5 ore), Ta176 (103, 8,09 ore), Ta177 (104, 56,56 ore), Ta178 (105, 9,32 min), Ta179 (106, 1,82 ani), Ta180 (107, 8,15 ore), Ta181 (108, stabil), Ta182 (109, 114,43 zile), Ta183 (110, 5,1 zile), Ta184 (111, 8,7 ore), Ta185 (112, 49,4 min), Ta186 (113, 10,5 min), Ta187 (114, 2 min), Ta188 (115, 20 s), Ta189 (116, 3 s), Ta190 (117, 300 ms). Izotopii Ta157-Ta163 se dezintegrează alfa (la Lu) sau beta plus (la Hf). Izotopii Ta164-Ta178 se dezintegrează beta plus (la Hf), izotopii Ta182-Ta188 se dezintegrează beta minus (la W). Izotopi înrudiți sunt cei ai hafniului (Hf154-Hf180), lutetiumului (Lu153-Lu159) și tungstenului (W182-W188).

ALIAJE: cu hafniu, titan, tungsten pentru aliaje cu punct de topire foarte înalt, pentru containere și reactoare chimice rezistente la coroziune,

ABUNDENȚĂ: Este al 52-lea element ca abundență în scoarța terestră, la o concentrație medie de 2 ppm (2 mg/kg), comparabil cu uraniu (2,7), staniu (2,2) sau arsen (1,8). În solurile urbane, concentrația medie este de 1,5 ppm (1,5 mg/kg). În apa mărilor și oceanelor, concentrația medie este de $7 \times 10E-12$ (Kg/Kg) adică 7 nanograme/litru, comparabil cu aur sau neodimium. În organismul uman sunt în total în jur de 0,2 mg de tantal, comparabil cu aur, scandiu sau uraniu.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: primele cinci energii de ionizare sunt relativ mici (comparabile doar cu niobium),

compuși săi sunt stabili, tipic în stările de oxidare 3, 4 și 5. Foarte rezistent la acizi, la temperaturi mai mici de 150 C nu se dizolvă nici în aqua regia, dar formează un strat protector de oxid. Se dizolvă, însă în acid fluorhidric și în hidroxid de potasiu. Reactivitatea chimică este asemănătoare cu a vanadiului și niobiului.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (TaO_4 , TaO_3), metaloxizi ($LiTaO_3$, $LaTaO_4$, $LuTaO_4$, $NdTaO_4$), carburi (TaC), sulfuri (TaS_2), halogenuri (TaF_7 , TaF_5 , $TaCl_5$), selenuri ($TaSe_2$), nitruri (TaN , Ta_2N , Ta_3N_5), aluminuri ($TaAl_3$), arsenuri ($TaAs$)

COMPUȘI ORGANICI: pentametil tantal, hexacarbonil tantal, isocioanuri de tantal

RESURSE MINERALE: sub formă de oxid (TaO_2) în tantalit (56-58 %), în columbit (Ta_2O_5 5-28 %), fergusonit (Ta_2O_5 6-7 %) și piroclor (Ta_2O_5 0-5 %). Mai este exploatabil în minerale precum: microlit, euxenit, behierit, coltan, policraz, samarskit, stibiotantalit, tantit, wodingit și în alte 9 minerale rare. Rocile cu cea mai mare concentrare în tantal și niobium sunt: carbonatite, granite, sienite, respectiv depozite pegmatitice.

EXTRACȚIE: În primă fază mineralul este zdrobit și măcinat, apoi este separat gravimetric, sau magnetic (WHIMS minereu ud în câmp magnetic de mare intensitate). Frațiunea cu densitate mare se dizolvă apoi în acid fluorhidric, asociat cu acid sulfuric și acid clorhidric, pentru separarea metalelor de impuritățile silicioase. Urmează extracțiunea în solvenți organici: ciclohexan, octanol, metil isobutil cetone, pentru îndepărtarea metalelor feroase (Fe, Mn, Ti, Zr). Separarea față de niobiu se face cu amoniac, pentru îndepărtarea oxifluorurii de niobiu, tantalul metalic se reduce cu sodiu, la temperaturi de peste 800 grade Celsius. Purificarea se poate face și prin electroliză, la temperaturi de peste 1000 grade Celsius.

PRODUCȚIE ANUALĂ: circa 2000 de tone anual, principalii producători fiind: RD Congo (860), Brazilia (370), Rwanda (350), Nigeria (110), China (78), Australia (57), Rusia (39), Burundi (39), Uganda (38), Mozambic (34).

VALOARE ECONOMICĂ: prețul mediu oscilează în jur de 150 dolari/kg, dar în funcție de calitate prețul pentru pentoxidul de tantal (Ta_2O_5) poate oscila între 250-310 dolari/kg.

UTILIZĂRI: anodul capacitivelor electrice, sudură în atmosferă de argon, aliaje cu punct de topire foarte înalt (Ta-Hf), în producția de lămpi și tuburi electronice cu filament supraîncins (pentru captura O_2 și N_2), pentru ajutorul motoarelor cu reacție, pentru blindaje și scuturi termice, material protetic, sticlă refractară, semiconductori, filtre în lungime de undă pentru fibre optice.

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nici un rol biologic cunoscut, nu sunt raportări ecotoxicologice.

TOXICITATE: Metalul pur este inert față de țesuturile organice și poate fi utilizat pentru materiale protetice. Pulberile fine sunt însă silicogene. Expunerea maximă admisă în mediu profesional este de 5 mg/m³, pentru expunere timp de 8 ore pe zi, sau 10 mg/m³ în cazul expunerii de scurtă durată. Praful și pulberea de tantal reprezintă un pericol imediat pentru viață și sănătate începând de la concentrații de 2500 mg/m³ în aerul inspirat. În cazul sudurii cu tantal, fumul emanat este toxic, dar în mod normal este conținut în atmosfera de argon. În caz de ingestie accidentală, toxicitatea este redusă (se elimină neabsorbit) dar poate fi caustic în contact cu oxigenul.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Salopetă, mănuși, ochelari, mască de protecție. Se evită ingestia sau inhalarea prafului. Pudra fină este caustică și se poate aprinde în aer. Incendiile se pot stinge în mod normal și cu apă, dar în cazul metalelor topite există risc de explozie. Fumul emanat este toxic, masca respiratorie este obligatorie. Reacționează violent cu agenți oxidanți, halogeni, baze tari sau acid fluorhidric.

PROTECȚIA MEDIULUI: Nu au fost raportate accidente ecologice prin tantal, iar concentrațiile naturale din sol, apă și atmosferă sunt mult mai mici decât dozele considerate toxice. Singurul impact asupra mediului este cel generat de activitatea minieră sau de procesele industriale de extracție și purificare. În cazul contaminării accidentale a apelor uzate, oxidul de tantal este toxic pentru fauna acvatică începând de la concentrații de 200 mg/litru.

ISTORIC: A fost identificat în anul 1802 prin chimistul Anders Ekeberg, din Suedia, la un an după niobium. Diferența dintre cele două elemente a fost însă trasată doar în anul 1864, prin chimiștii Christian Wilhelm Blomstrand, Henri Sainte-Claire Deville și Charles Galissard de Marignac. Cel din urmă a fost și primul care a produs tantal metalic, din clorură de tantal încălzită în atmosferă de hidrogen. În anul 1903, filamente din tantal au fost utilizate în producția de becuri incandescente. Aplicațiile moderne au fost introduse industrial după anul 1950, în paralel cu dezvoltarea electrotehnicii.

DIVERSE: Principala aplicație industrială a tantalului este în producția de capacitatoare electrice. Milioane de plăci ale unor aparate electrice sunt dezactivate anual, astfel că reciclarea tantalului din capacitatoarele casate este viabilă din punct de vedere economic. Camere 3 D citesc și identifică piesele electronice, iar lasere cu CO₂ desprind piesele de pe placa de bază. După măcinare și separare magnetică, urmează o extracție densimetrică în soluție de clorură de zinc, apoi metalul este purificat prin electroliză. Pe o singură placă de bază sunt în medie 6-7 capacitatoare cu tantal (8666 pe 1350 de plăci), cu o greutate medie de 221 mg, dintre care tantalul reprezintă 25 %. Actual, prețul de cost al extracției din produse reciclate este comparabil cu cel al extracției din minereu, se economisește însă o resursă strategică. Pe măsură ce prețul tantalului va crește, reciclarea din capacitatoare va fi din ce în ce mai rentabilă și economic.

BIBLIOGRAFIE:

- | | |
|---------------------|--|
| George Simandl | Tantalum Market and Resources: An Overview |
| N. Mancheri et all | Resilience in the tantalum supply chain |
| A. Tkachev et all | Global Metallogeny of Tantalum Through Geological Time |
| R. Clark et all | The Chemistry of Vanadium, Niobium and Tantalum |
| G. Samsonov et all | Tantalum and Niobium |
| A. Agulyansky | The Chemistry of Tantalum and Niobium Fluoride Compounds |
| S. Furuseth et all | On the Arsenides and Antimonides of Tantalum |
| N. Schonberg | An X-Ray Investigation on the Tantalum-Oxygen System |
| P. Aimone et all | Working With Tantalum and Tantalum Alloys |
| Swee Leong Sing | Selective Laser Melting of Novel Titanium-Tantalum Alloys as Orthopaedic biomaterial |
| M. Pfeifer et all | Tantalum isotope ratio measurements and isotope abundances |
| Markus Pfeifer | The Tantalum isotope inventory of terrestrial and early solar system materials |
| M. Naci Inci et all | A Fiber Optic Wavelength Modulation Sensor Based on Tantalum Pentoxide Coating |
| John Gill | Basic Tantalum Capacitor Technology |
| Y. Freeman et all | Tantalum and niobium based capacitors |
| T. Zednicek | Trend in Tantalum and Niobium Capacitors |
| H. Lieberwirth | Magnetic separation of tantalum ore |
| A. Shikika et all | A review on extractive metallurgy of tantalum and niobium |
| D. Adliene et all | New Tungsten and tantalum composites for radiation shielding in medicine |
| Mantserrat Filella | Tantalum in the Environment |
| B. Choi et all | Sustainable recycling process for tantalum recovery from printed circuit boards |
| carlroth.com | Tantalum oxide Safety Data Sheet |

74. Tungsten

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 74, simbol chimic W (de la wolfram), grupa 6 (VI B), perioada 6, bloc (orbital) d, număr CAS 7440-33-7, număr CE 231-143-9, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p⁶, 4d¹⁰, 4f¹⁴, 5s², 5p⁶, 5d⁴, 6s² are 2, 8, 18, 32, 12, 2, electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 183,84 u, rază atomică 139 picometri, rază de covalență 162 (+/- 7) pm, rază Van der Waals N/A, număr de oxidare (-4, -2, -1, 0, +1, +2, +3,) +4, +5, +6, acid slab amfoteric, prima energie de ionizare 759 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1580 kJ/mol, a treia energie de ionizare 2510 kJ/mol, a patra energie de ionizare 3690 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 4979 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 6249 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: linii caracteristice la: 259,87 nm, 429,46 nm, 434,81 nm, 595,33 nm. Spectrul integral se întinde de la 200,03 nm la 799,87 nm, cu linii ample la 207,91 nm, 209,48 nm, 244,24 nm, 247,41 nm, 272,44 nm, 361,77 nm (NIST), respectiv de la 200,17 nm la 886,55 nm cu linii ample la 239,71 nm, 245,47 nm, 246,52 nm, 252,02 nm, 256,47 nm, 258,44 nm, 261,31 nm, 278,91 nm, 288,77 nm, 297,71 nm (Kurucz). În domeniul optic, spectrul emis este în toate culorile, astfel că lumina este albă.

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare gri-alb, solid, tare, punct de topire 3422 grade Celsius (3695 K), punct de fierbere 5930 grade Celsius (6203 K), densitate 19,25 g/cm³, densitate lichid 17,6 g/cm³, energia de fuziune 52,31 kJ/mol, energia de vaporizare 774 kJ/mol, capacitatea termică molară 24,27 kJ/mol, volum molar 9,55 cm³/mol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 4,5 micrometri/(mK), viteza sunetului 4620 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 3204 C (3477 K), 10 Pa la 3500 C (3773 K), 100 Pa la 3864 C (4137 K), 1000 Pa la 4306 C (4579 K), 10 000 Pa la 4825 C (5127 K), 100 000 Pa la 5550 C (5823 K).

STRUCTURĂ: cubică cu fețe centrate simetric (forma alfa) cu a=0,316 nm, cubică A15, columnară (forma beta). Cristalele de trioxid de tungsten sunt monoclinice (pdseudoortorombice) cu a=7,28 Å, b=7,48 Å, c=3,82 Å și alfa=beta=gamma=90 grade.

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 52,8 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de 1,76 x 10E+7 S/m, paramagnetic, electronegativitate 2,36 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de 59 x 10E-6 cm³/mol, conductivitatea termică este de 173 W/(m-K), căldura specifică este de 134 J/(kg-K).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 310 GPa, rezistență la torsiune 161 GPa, duritate Moh 7,5 (topaz, cuarț, oțel de scule), duritate Brinell 2000-4000 MPa, modul de elasticitate Young 411 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: extrem de robust termic, tare, casant, este cel mai electronegativ dintre metale, are cel mai înalt punct de topire, cea mai mare rezistență la rupere, cel mai mic coeficient de dilatație termică, carbura de wolfram este un bun conducător de electricitate cu punct de topire foarte înalt (filamentul becurilor incandescente)

IZOTOPI: Sunt descriși 39 de izotopi, dintre care 5 sunt stabili: W180 (0,120 %), W182 (26,5 %), W183 (14,3 %), W184 (30,6 %), W186 (28,4 %). Radioizotopi cu timp lung de înjumătățire sunt: W181 (121 zile), W185 (75 zile) și W188 (70 zile). Toți izotopii au câte 74 de protoni și 82-118 neutroni, după cum urmează: W156 (82, 150 ms), W157 (83, 275 ms), W158 (84, 1,5 ms), W159 (85, 8 ms), W160 (86, 90 ms), W161 (87, 410 ms), W162 (88, 1,36 s), W163 (89, 2,8 s), W164 (90, 6,3 s), W165 (91, 5 s), W166 (92, 19,2 s), W167 (93, 20 s), W168 (94, 51 s), W169 (95, 76 s), W170 (96, 2,42 min), W171 (97, 2,38 min), W172 (98, 6,6 min), W173 (99, 7,6 min), W174 (100,33,2 min), W175 (101, 35,2 min), W176 (102, 2,5 ore), W177 (103, 132 min), W178 (104, 21,6 zile), W179 (105, 37,05 min), W180 (106, 1,8 x 10E+18 ani), W181 (107, 121,2 zile), W182 (108, stabil), W183 (109, stabil), W184 (110, stabil), W185 (111, 75,1 zile), W186 (112, stabil), W187 (113, 23,72 ore), W188 (114, 69,78 zile), W189 (115, 11,6 min), W190 (116, 30 min), W191 (117, 20 s), W192 (118, 10 s). Izotopii W158-W168 se dezintegrează alfa (la Hf) sau beta plus (la Ta). Izotopii W169-W179 se dezintegrează beta plus (la Ta). Izotopii W185-W190 se dezintegrează beta minus (la Re). Izotopi înrudiți sunt cei ai hafniului (Hf154-Hf176), tantalului (Ta156-Ta181) și reniului (Re185-Re190). Pentru izotopul W180 au fost descrise 2 dezintegrări alfa/gram (la Hf), adică un timp de înjumătățire mult mai lung decât vârsta Universului, dar este mai probabil ca în probă să se fi strecurat doi izotopi de W170 (sau mai mici).

ALIAJE: oțeluri speciale cu tungsten (până la 18 % W), cu rhenium, titan sau tantal (W 90-97,5 %, Ta 2,5-10 %) pentru aliaje rezistente la coroziune și la temperaturi de până la 3000 de grade Celsius, cu fier și neodim în producția de magneți permanenți, cu Ni, Fe și Co pentru oțel ultrarezistent, cu sodiu în semiconductori (sodium tungsten bronz), cu metale grele (Au, Ag, Pt, Hg) pentru obiecte de lux.

ABUNDENȚĂ: Este al 56-lea element ca abundență în scoarța terestră la o concentrație medie de 1,25 ppm (1,25 mg/kg), comparabilă cu arsen (1,8 ppm) sau molibden (1,2 ppm). În solurile urbane, concentrația medie este puțin mai mare, 2,9 ppm, comparabilă cu germaniu (1,8) sau molibden (2,4). În apa mărilor și oceanelor, concentrația medie este de 1 x 10E-10 (kg/kg) adică 0,1 mg/litru, comparabilă cu cesiu, stibiu, cupru sau nichel. În corpul uman sunt în total circa 0,02 mg de tungsten, fără nici un rol biologic. În Soare și Sistemul Solar, concentrația medie a fost estimată la 3,6 x 10E-7 kg/kg (0,36 mg/kg).

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Energiile de ionizare sunt cu puțin mai mari decât pentru tantal. În general slab reactiv, nu se oxidează în apă și nu este atacat de majoritatea acizilor sau bazelor. La temperaturi înalte reacționează cu oxigenul pentru a forma trioxid (WO₃). Cu fluorul formează hexafluorură (WF₆). Pudra fină se autoaprinde în aer. Cei mai mulți compuși sunt în starea de oxidare +6. În stare gazoasă formează molecule (W₂).

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (WO₃, W₂O₅), halogenuri (WF₆, WCl₆, WBr₆, WF₅, W₆Cl₁₂, W₆Cl₁₈), sulfuri (WS₂, WS₃), nitruri (W₂N, WN, WN₂), carburi (WC), boruri (WB, WB₂), siliciuri (WSi₂), halogenați (WOCl₄, WOb₄), carbonați (W(CO)₆).

COMPUȘI ORGANICI: ciclo pentadienil, hexa hidropirimidin, hexametil, hexacarbonil

RESURSE MINERALE: sub formă de oxid (WO₃) în: tungstit (80-87 %), scheelit (80-81 %), wolframit (76 %), wulfenit (17-39 %). În concentrații mai mici este prezent în alte 46 de minerale, dintre care 24 sunt oxizi (ferberite, huanzalaite, hubnerite), 12 sunt sulfuri (anthoinite, ronpeteronite, scheelite, stolzite). Tipic, mineralele cu tungsten se concentrează în vene hidrotermale din pegmatite granitice și cuarțuri, sau în roci metamorfice de contact, unde prin frecare au fost generate temperaturi foarte înalte (tactite, skarne).

EXTRACȚIE: Oxidul de tungsten se extrage din minerale prin măcinare și separare gravimetrică (flotație), apoi se încălzește în atmosferă de hidrogen, pentru a reduce tungsten metalic. Temperatura de topire fiind foarte înaltă, se produce sub formă de pulbere și se comercializează sinterizat cu nichel sau alte metale.

PRODUCȚIE ANUALĂ: peste 80 000 de tone, principalii producători fiind: China (71 000), Vietnam (4 800), Rusia (2 300), Bolivia (1 400), Rwanda (1 100), Austria (900), Spania (700), Portugalia (500). Rezervele globale sunt estimate la peste 3 milioane de tone, dintre care 1,8 milioane de tone în China.

VALOARE ECONOMICĂ: prețul mediu este în jur de 270 dolari/kg. Pentru produse din tungsten prețul oscilează între 25-2500 dolari/kg, majoritatea produselor fiind însă între 100-350 dolari/kg.

UTILIZĂRI: carbura de tungsten (plăcuțe vidia) pentru scule tăietoare, oțeluri speciale, sinterizarea metalelor, conductori electrici termorezistenți (filamentul becurilor incandescente), abrazivi, capete de foraj, bijuterii, muniție, paletele turbinelor, electrozi de sudură (cu arc electric), magneți permanenți, scuturi termice și blindaje, scut pentru radiații în experimente de fizică nucleară și reactoare nucleare, electronică (tuburi catodice, semiconductori, electrozi, microscop electronic, nanofibre)

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Este inert față de țesuturi, cu densitate și reactivitate asemănătoare cu aurul și platina. Unele micro-organisme pot lega tungstenul de enzime oxidoreducătoare, asemănător cu molibdenul și seleniul, prin mecanism competitiv. Metalul greu este utilizat pentru a facilita (cataliza) reacții de oxido-reducere, respectiv transferul oxigenului dintre atomii de carbon, azot sau sulf și diferiți metaboliți organici, asemănător cu hemoglobina din hematii. La fel ca molibdenul, tungstenul are o mare versatilitate în ceea ce privește starea de oxidare a compușilor săi (+6, +5, +4, +3) și o mare capacitate de a lega oxigenul. Astfel de compuși s-au studiat intensiv și în vederea producerii de sânge artificial.

TOXICITATE: Pulberea fină de tungsten produce penumoconioze și crește riscul apariției cancerului pulmonar. În contact cu ochiul sau cu pielea poate produce iritații sau leziuni. Este inflamabil, poate produce arsuri sau incendii. Incendiile nu se sting cu apă sau cu bioxid de carbon, ci doar cu nisip sau cenușă. Funul degajat în timpul arderii este toxic. Doza maximă admisă pentru contactul cu pielea este de 1,7 mg/kg corp, iar în cazul inhalării accidentale este de 5 mg/m³. Pentru organismele acvatice concentrația toxică începe de la 0,3 mg/litru în apa dulce curgătoare și în apa de mare, până la 3,8 mg/litru în apele reziduale. În sedimente fluviale poate atinge concentrații de până la 960 mg/kg iar în cele marine până la 90 mg/kg. Organismele din sol pot concentra tungsten până la concentrații de 2,7 mg/kg.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Salopetă, mănuși, ochelari, mască de față. În cazul expunerii profesionale, concentrația maximă admisă pentru pulberi este de 5 mg/m³ în cazul expunerii cronice, sau 10 mg/m³ în

cazul expunerii de scurtă durată. În caz de ingestie accidentală, DL50 este 2000 mg/kg corp, iar în cazul injectării intravenoase DL50 este de 60 mg/kg corp. Prin contact dermic DL50 este de 2000 mg/kg corp. În caz de contaminare, suprafețele se spală cu multă apă. În caz de ingestie accidentală se consumă multă apă sau se practică spălături gastrice.

PROTECȚIA MEDIULUI: Tungstenul și compușii săi impun un efect neglijabil asupra mediului. Contaminări ale solului au fost descrise doar în cazul utilizării intensive de muniție (în poligoane militare), unde pudra de tungsten contribuie la acidifierea solului, având efect bactericid și fungicid asupra micro-faunei din sol. La concentrații de 89 mg/kg, flora bacteriană a scăzut cu circa 40 %, iar la concentrații minime, flora bacteriană scade cu 0-8 %. Plantele și viermii pot concentra tungstenul până la atingerea pragului toxic.

ISTORIC: În anul 1781, chimistul Carl Wilhelm Scheele a izolat un nou oxid (WO_3) din mineralul scheelit, denumit pe atunci tungsten (piatră grea în limba suedeză). Doi ani mai târziu, chimiștii spanioli Jose și Fausto Euhuyar au identificat același oxid în mineralul wolframit, apoi au obținut metalul pur prin reducere cu cărbune și au denumit noul metal wolfram. Primul care a utilizat tungsten pentru filamentul becurilor electrice a fost inginerul rus Alexander Lodygin, în anul 1872. În anul 1904, ungurul Sandor Just împreună cu croatul Franjo Hanaman au obținut un patent pentru becuri cu tungsten, comercializate apoi prin compania Tungfram. Prin densitate și duritate, noul metal a devenit extrem de interesant pentru industria de război, iar carbura de tungsten a devenit esențială pentru plăcuțe de scule tăietoare. Au urmat apoi aplicațiile industriale moderne din industria nucleară sau electronică.

DIVERSE: Istoria carburii de tungsten se întinde pe mai bine de o sută de ani ca material cu o duritate extrem de mare, apropiată de diamant. Primele cercetări s-au făcut în Germania, la începutul secolului XX, prin K. Schroter de la Osram Studiengesellschaft. Primul material compozit a fost un amestec cimentat de tungsten, carbon și cobalt (WC-Co), urmat apoi de un amestec asemănător dar cu carbură de titan (WC-TiC-Co). La început, carburile cimentate s-au utilizat pentru matrițe, apoi din ce în ce mai mult pentru scule tăietoare și pentru piese mecanice. Primele produse au ieșit pe piață în anul 1927, sub licența firmei Krupp din Germania, sub denumirea WIDIA (Wie Diamant - diamant artificial). Cercetări și dezvoltări ulterioare s-au făcut în SUA, Austria și Suedia, apoi în Rusia și Elveția. La scară globală, circa 2 300 de tone de tungsten s-au utilizat într-un singur deceniu doar pentru scule tăietoare, la o valoare de piață de peste 11 milioane de dolari.

BIBLIOGRAFIE:

- E. Lassner et all The History of Tungsten
- E. Lassner et all Tungsten - Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, Compounds
- Ronald Limabugh Tungsten in Peace and War, 1918-1946
- G.D. Rierck Tungsten and its Compounds
- Hui Liu Tungsten Carbide - Processing and Applications
- W. Elwell et all Analytical Chemistry of Molybdenum and Tungsten
- C. Kleijn et all Modeling of Chemical Vapor Deposition of Tungsten films
- G. Upadhyaya Cemented Tungsten Carbides - Production, Properties, and Testing
- V. Ivanov et al High Temperature Oxidation Protection of Tungsten
- L. Bartha et all The Chemistry of Non-sag Tungsten
- P. Chakravarthy Flux Bounded Tungsten Inert Gas Welding Process
- Georg Andersson On the Crystal Structure of Tungsten Trioxide
- C. Granqvist Progress in electrochromics: tungsten oxide revisited
- Bin Tian et all Water splitting by CdS/Pt/ WO_3 -CeOx photocatalists
- Tao He et all Photochromic materials based on tungsten oxide
- Shan Cong et all Tungsten Oxide Materials for Optoelectronic Applications
- Chen Tao et all Role of tungsten oxide in inverted polymer solar cells
- N. Rajendran et all Toxicologic evaluation of tungsten

Russ Hille et all Molybdenum and Tungsten Enzymes
N. Strigul et all Effects of tungsten on environmental systems
carlroth.com Tungsten Safety Data Sheet

75. Reniu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 75, simbol chimic Re, grupa 7 (VII B), perioada 6, bloc (orbital) d, număr CAS 7440-15-5, număr CE 231-124-5, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p⁶, 4d¹⁰, 4f¹⁴, 5s², 5p⁶, 5d⁵, 6s² are 2, 8, 18, 32, 13, 2, electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 186,21 u, rază atomică 137 picometri, rază de covalență 151 (+/- 7) pm, rază Van der Waals N/A, număr de oxidare (-3, -1, 0, +1, +2), +3, +4, +5, +6, +7, amfoteric slab acid, prima energie de ionizare 760 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1260 kJ/mol, a treia energie de ionizare 2510 kJ/mol, a patra energie de ionizare 3770 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 5010 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 6460 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 8000 kJ/mol.

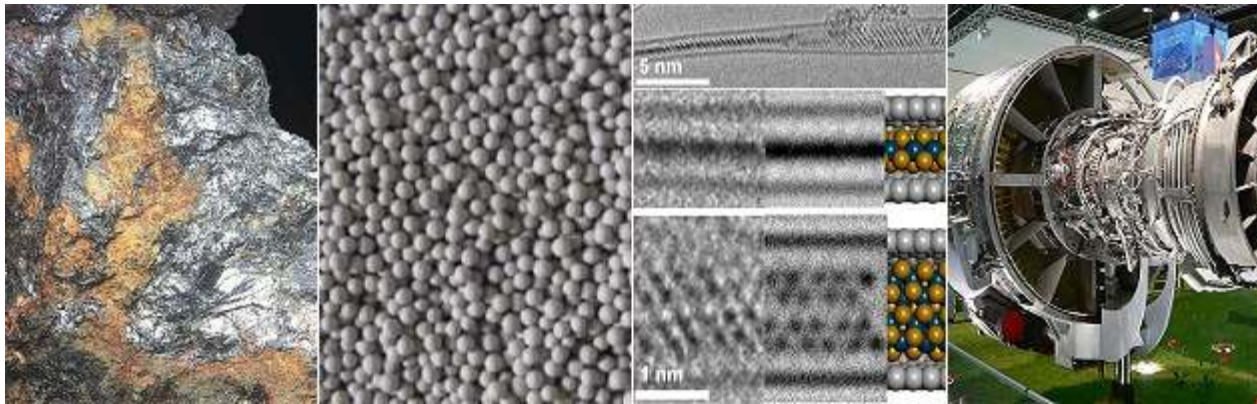
SPECTRUL ATOMIC: linii caracteristice la 346,05 nm, 488,91 nm, 451,33 nm și 527,26 nm. Spectrul integral se întinde de la 200,35 nm la 798 nm (NIST), respectiv de la 200,35 nm la 852,77 nm, cu numeroase linii ample între 220 nm și 375 nm la: 236,77 nm, 241,82 nm, 244,95 nm, 246,79 nm, 250,24 nm, 255,01 nm, 261,67 nm, 271,55 nm, 295, 79 nm, 318,56 nm,, 358, 01 nm, 372,58 nm (Kurucz).

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare gri-alb, greu, solid, tare, punct de topire 3186 grade Celsius (3459 K), punct de fierbere 5630 grade Celsius (5903 K), densitate 21,02 g/cm³, densitate lichid 18,9 g/cm³, energia de fuziune 60,43 kJ/mol, energia de vaporizare 704 kJ/mol, capacitatea termică molară 25,48 kJ/mol, volum molar 9,55 cm³/mol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 4,5 micrometri/(mK), viteza sunetului 4700 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 3030 C (3303 K), 10 Pa la 3341 C (3614 K), 100 Pa la 3736 C (4009 K), 1000 Pa la 4227 C (4500 K), 10 000 Pa la 4825 C (5127 K), 100 000 Pa la 5681 C (5954 K).

STRUCTURĂ: cristale hexagonale strâns împachetate cu a=276,1 pm și c=445,6 pm. pentru oxidul de reniu (Re₂O₇) cristalele sunt ortorombice cu a=12,508, b=15,196, c=5,448 Å și V=1035,5 Å³.

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 193 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de 5,6 x 10E+6 S/m, paramagnetic, electronegativitate 1,9 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de 67,6 x 10E-6 cm³/mol, conductivitatea termică este de 48 W/(m-K), căldura specifică este de 134 J/(kg-K).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 370 GPa, rezistență la torsiune 178 GPa, duritate Moh 7 (cuarț, porțelan, zircon), duritate Brinell 1320-2500 MPa, modul de elasticitate Young 463 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: ductil, mai tare decât tungstenul, dar mult mai slab conducător de electricitate și căldură, cu punct de topire și fierbere ceva mai scăzut, în schimb mai dens și mai reactiv, un excelent catalizator pentru reacții de hidrogenare

IZOTOPI: Sunt descriși 38 de izotopi, dintre care Re185 (37,4 %) este stabil, iar Re187 (62,6 %) are un timp de înjumătățire de 42 de miliarde de ani (de 10 ori vârsta planetei). Toți izotopii reniului au 76 de protoni și 84-119 neutroni, după cum urmează: Re159 (84, 0,021 ms), Re160 (85, 0,611 ms), Re161 (86, 0,37 ms), Re162 (87, 107 ms), Re163 (88, 390 ms), Re164 (89, 530 ms), Re165 (90, 1 s), Re166 (91, 2 s), Re167 (92, 3,4 s), Re168 (93, 4,4 s), Re169 (94, 8,1 s), Re170 (95, 9,2 s), Re171 (96, 15,2 s), Re172 (97, 15 s), Re173 (98, 1,98 min), Re174 (99, 2,40 min), Re175 (100, 5,89 min), Re176 (101, 5,3 min), Re177 (102, 14 min), Re178 (103, 13,2 min), Re179 (104, 19,5 min), Re180 (105, 2,44 min), Re181 (106, 19,9 ore), Re182 (107, 64 ore), Re183 (108, 70 zile), Re184 (109, 35,4 zile), Re185 (110, stabil), Re186 (111, 3,71 zile), Re187 (112, $4,12 \times 10^{10}$ ani), Re188 (113, 17 ore), Re189 (114, 24,3 ore), Re190 (115, 3,1 min), Re191 (116, 9,8 min), Re192 (117, 16 s), Re193 (118, 30 s), Re194 (119, 2 s). Izotopii Re159-Re170 se dezintegrează alfa (la Ta) sau beta plus (la W). Izotopii Re171-Re184 se dezintegrează beta plus (la W). Izotopii Re186-Re194 se dezintegrează beta minus (la Os). Și în cazul izotopului Re187 se ridică problema contaminării (1 g emite 1 KBq de radiație), se utilizează în geologie pentru datarea cu reniu-osmiu a depozitelor sulfatice de Au, Cu și Ni.

ALIAJE: cu nichel (Re 3-6 %, Ni 94-97 %) pentru galvanizări anticorozive, cu tungsten în superaliaje, pentru surse de radiații X și termocupluri la temperaturi înalte (2000 C), pentru sârme și filamente termorezistente în atmosferă de oxigen (spectrometre, lămpi blitz), cu platină pentru rafinarea produselor petroliere.

ABUNDENȚĂ: Este al 81-lea element ca abundență în scoarța terestră, la o concentrație medie de 0,0026 ppm (2,6 micrograme/kg), comparabil cu aurul (0,0031) sau platina (0,0037). În apa mărilor și oceanelor, concentrația medie este de circa 4×10^{-12} kg/kg (4 nanograme/litru), comparabilă cu tantal, tungsten sau aur. În natură se găsește exclusiv sub formă de compuși, este mai rar decât aurul și platina.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Cea de a șasea și a șaptea energie de ionizare sunt mai mici decât pentru restul metalelor de tranziție. La temperatura camerei rezistă la atacul prin acizi tari (sulfuric, clorhidric, azotic) sau prin apă regală. Reniul este siderofilic (iubitor de Fe) și calcofilic (iubitor de S). Reactivitatea chimică este asemănătoare cu a molibdenului și tungstenului. Sub formă de pudră adsoarbe hidrogenul. În contact cu aerul se oxidează lent, iar în contact cu apa formează oxizi și eliberează hidrogen.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (Re₂O₇, ReO₂, ReO₃, ReO₄) sulfuri (ReS₂, Re₂S₇), halogenuri (ReF₇, ReF₆, ReF₅, ReCl₆, ReCl₅, ReCl₄, ReCl₃, Re₃Br₉), boruri (ReB₂)

COMPUȘI ORGANICI: carbonili, tetraetil amoniu bromuri, metil trioxid, alchene

RESURSE MINERALE: realizează concentrații de 0,2-1,88 % în zăcămintele de molibdenit, dar în majoritatea cazurilor zăcămintele conțin doar 0,001-0,2 % reniu. Rheniite (ReS_2) este un mineral rar identificat în unele erupții vulcanice (Islanda, Rusia). A mai fost izolat și din tarkianite $(\text{Cu,Fe})\text{S}_8(\text{Re,Mo})_4$, un mineral rar izolat la o mină de nichel din Finlanda.

EXTRACȚIE: Se obține ca produs secundar din procesele de extracție și rafinare a molibdenului și cuprului. Până la 10 tone pe an se obțin prin reciclarea reniului și a platinei din catalizatorii utilizați în industria chimică.

PRODUCȚIE ANUALĂ: 40-50 tone pe an. Principalele țări producătoare sunt (în tone): Chile (18,88), SUA (9,29), Polonia (6,4), China (2,5), Uzbekistan (2,37), Rusia (2), Kazakhstan (1). Principalele depozite minerale au fost identificate în: Finlanda, Austria, Japonia, Grecia, Canada, Brazilia și Botswana.

VALOARE ECONOMICĂ: de la 1000-2000 dolari/kg în anul 2006, prețul mediu a oscilat până 10 000 dolari/kg în anul 2008, și este în jur de 2000 dolari/kg în anul 2024.

UTILIZĂRI: motoare cu reacție, turbine, camere de ardere, componente electronice, catalizatori chimici pentru rafinarea produselor petroliere, materiale nanocompozite

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu are nici un rol cunoscut în biologie, nu este metabolizat de către organismele superioare. Plantele au însă capacitatea de a asimila și utiliza mici cantități de reniu, în conexiune cu activitatea electrochimică a clorofilei din frunze. Muștarul indian are capacitatea de a concentra reniu până la concentrații de 0,4-0,6 micrograme/kg. Compuși sintetici de clorofilă și complexe bipiridinice ale reniului sunt capabile să reducă CO_2 prin reacții fotochimice declanșate de radiație în infraroșu (peste 650 nm).

TOXICITATE: Contactul cu reniu metalic este extrem de puțin probabil, dar este de evitat. Oxizii de reniu pot produce arsuri sau iritații în contact cu pielea, ochiul sau mucoasele. Nu se metabolizează, astfel că nu există riscul unei intoxicații cronice prin bioaccumulare. În caz de ingestie accidentală, se consumă multă apă. DL_{50} este de peste 2000 mg/kg corp. Pudra de reniu metalic se poate autoaprinde în aer și prezintă risc de incendiu. Se recomandă stingerea incendiilor doar cu nisip sau cenușă. Oxizii de reniu nu sunt inflamabili și nu prezintă riscuri speciale în caz de incendiu, dar emană fumuri (vapori) toxice. Reacții chimice periculoase pot fi în contact cu: halogeni, combustibili, substanțe organice, metale sau substanțe reducătoare.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Salopetă, mănuși, ochelari, mască de protecție. În caz de contaminare minoră, suprafețele se spală cu multă apă. Produsul se păstrează în containere speciale, marcat, ferit de umiditate și contact cu aerul sau surse de căldură. În caz de incendiu masca respiratorie este obligatorie.

PROTECȚIA MEDIULUI: Contaminarea mediului este foarte puțin probabilă, dar în cazul unor deversări accidentale, concentrația toxică pentru fauna din mediul acvatic începe de la 100 mg/litru.

ISTORIC: A fost identificat în anul 1908 prin chimistul japonez Masataka Ogawa, denumit inițial nipponium, crezând că este elementul 43 (technetium). A primit denumirea actuală în anul 1925, când un grup de chimiști din Germania au redescoperit elementul într-un zăcământ de platină. Walter și Ida Noddack, împreună cu Otto Berg au reușit apoi să rafineze primul gram de reniu, din 660 kg de molibdenit. Timp de câteva decenii a rămas un element chimic de interes pur științific. Primele aplicații industriale au apărut o dată cu motoarele de tip rachetă, ca ingredient minor în compoziția aliajelor refractare pentru ajutaje.

DIVERSE: Fiind un element rar, sunt interesante în primul rând aplicațiile industriale ale reniului sub formă de nanoparticule sau nano fibre, fie sub formă de sulfură de reniu (ReS_2), fie sub forma unor aliaje ale

reniului cu In, Sn, Sb, Pb sau Bi (nanostructuri bimetalice). Nanotuburile formate din straturi multiple de carbon, cu grosimea fiecărui strat de 0,5-0,7 nm, tapetate cu reniu, au o suprafață expusă la mediu mult expandată și se utilizează cu predilecție pentru detectarea prezenței hidrogenului (senzori pentru gaze), sau pentru detectarea prezenței unor anumite substanțe biologice în organism. În cazul reacțiilor catalitice, nanotuburile din carbon acționează pe post de transportor al substanței active (reniul), cu rolul de a expanda suprafața de expunere la reacție (pentru producția de hidrogen, baterii sau panouri solare).

BIBLIOGRAFIE:

Leiting Shen et all	Review of rhenium extraction and recycling technologies
O. Bozhkov et all	Extraction and Determination of Trace Amounts of Rhenium in Plants
Luis Novo et all	The effects of rhenium accumulation on Indian mustard (Brassica juncea)
Y. Kitagawa et all	Photophysical Properties of Chlorophyll Derivates Linked with Rhenium Bipyridine
A. Dobrazanska et all	A rhenium review - from discovery to novel applications
J. Dilworth	Rhenium chemistry - Then and Now
Arne Magneli	Studies on Rhenium Oxides
A. Ramirez et all	Rhenium-Based Electrocatalysts for Water Splitting
R. Garcia et all	The Hydrogen Evolution Reaction on Rhenium Metallic Electrodes
M. Brorson et all	Rhenium (IV) Sulfide Nanotubes
A. W. Hassel et all	Electrochemical production of nanopore arrays in nickel aluminium alloy
T. Ghampson et all	Carbon nanofiber-supported ReOx catalysts for hydrodeoxygenation
Ling Li et all	Application of rhenium doped Pt3Ni on carbon nanofibres for solar cells
Ga-Yoon Kim et all	Rhenium oxide/sulfide nanofiber support for electrochemical conversion reactions
W. Eckenhoff	Molecular systems for light driven hydrogen production
J. Gaete et all	Recovery and separation of rhenium and molybdenum using magnetite nanoparticles
Yu Lim Kim et all	RuO2-ReO3 composite nanofibres for efficient electrocatalytic responses
D. Colonder et all	Rhenium in the Black Sea: comparison with molybdenum and uranium
B. Krebs et all	Crystal structure of rhenium oxide
H.S. Broadbent et all	Rhenium Catalysts Rhenium (VI) Oxide
sigmaaldrich.com	Rhenium oxide Safety Data Sheet

76. Osmiu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 76, simbol chimic Os, grupa 8 (VIII B), perioada 6, bloc (orbital) d, număr CAS 7440-04-2, număr CE 231-114-0, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p⁶, 4d¹⁰, 4f¹⁴, 5s², 5p⁶, 5d⁶, 6s² are 2, 8, 18, 32, 14, 2, electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 190,23 u, rază atomică 135 picometri, rază de covalență 144 (+/- 4) pm, rază Van der Waals N/A, număr de oxidare (-4, -2, -1, 0, +1), +2, +3, +4, +5, +6, +7, +8 amfoteric slab acid, prima energie de ionizare 840 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1600 kJ/mol, a treia energie de ionizare 2410 kJ/mol, a patra energie de ionizare 3980 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 5310 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 6760 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 8210 kJ/mol, a opta energie de ionizare 9040 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: nu au fost identificate linii caracteristice atomului de osmiu, principalele linii fiind concentrate în domeniul 200-320 nm. Spectrul integral se întinde de la 200,15 nm la 798,12 nm (NIST), respectiv de la 200,15 nm la 804,13 nm, cu linii ample la: 206, 72 nm, 219,44 nm, 228,23 nm, 233,68 nm,

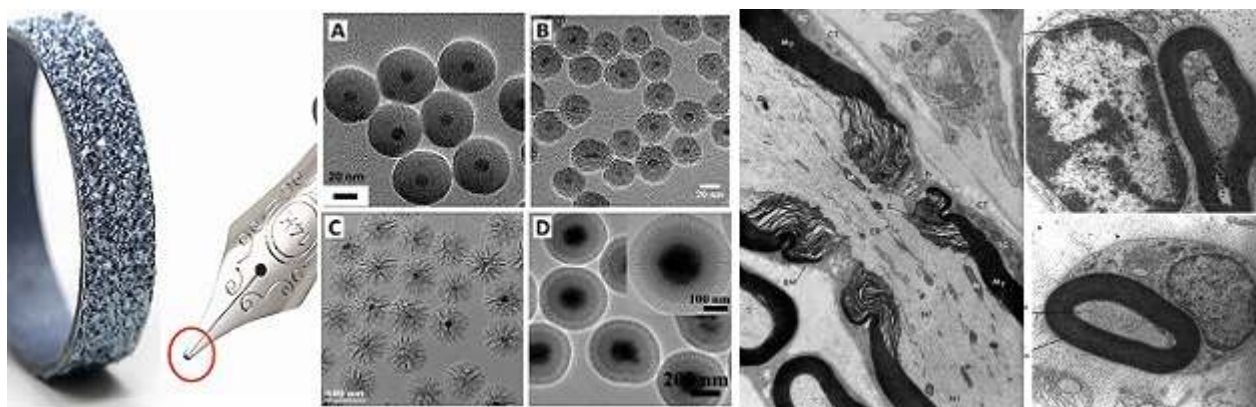
236,74 nm, 240,11 nm, 242,79 nm, 246,89 nm, 250,97 nm, 254,81 nm, 259,41 nm, 263,12 nm, 273,14 nm, 288,02 nm (Kurucz).

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare alb albăstrui, greu, solid, tare, punct de topire 3033 grade Celsius (3306 K), punct de fierbere 5012 grade Celsius (5285 K), densitate 22,59 g/cm³, densitate lichid 20 g/cm³, energia de fuziune 31 kJ/mol, energia de vaporizare 378 kJ/mol, capacitatea termică molară 24,7 kJ/mol, volum molar 8,421 cm³/mol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 5,1 micrometri/(mK), viteza sunetului 4940 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 2887 C (3160 K), 10 Pa la 3150 C (3423 K), 100 Pa la 3478 C (3751 K), 1000 Pa la 3875 C (4148 K), 10 000 Pa la 4365 C (4638 K), 100 000 Pa la 4982 C (5256 K).

STRUCTURĂ: cristale hexagonale strâns împachetate

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 81,2 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de $1,2 \times 10^7$ S/m, paramagnetic, electronegativitate 2,2 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de 11×10^{-6} cm³/mol, conductivitatea termică este de 87,6 W/(m-K), căldura specifică este de 130 J/(kg-K).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 462 GPa, rezistență la torsiune 222 GPa, duritate Moh 7 (cuarț, porțelan, zircon), duritate Brinell 3920 MPa, modul de elasticitate Young 395-462 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: foarte dens, tare, casant, bun conducător de electricitate și căldură, reflectă lumina albă și spectrul infraroșu, extrem de puțin compresibil, cu punct de topire înalt, greu de prelucrat mecanic. Tetraoxidul de osmiu are mare afinitate pentru lipide (este utilizat în microscopia electronică pentru marcarea membranelor celulare).

IZOTOPI: Sunt descriși 38 de izotopi, dintre care 5 sunt stabili: Os187 (1,59 %), Os188 (13,2 %), Os189 (16,1 %), Os190 (26,3 %), Os 192 (49,8 %) iar alți doi au un timp de înjumătățire extrem de lung Os184 (0,02 %) și Os186 (1,59 %). Toți izotopii au 76 de protoni și 84-127 de neutroni, după cum urmează: Os160 (84, 0,09 ms), Os161 (85, 0,64 ms), Os162 (86, 2,1 ms), Os163 (87, 5,7 ms), Os164 (88, 21 ms), Os165 (89, 71 ms), Os166 (90, 213 ms), Os167 (91, 839 ms), Os168 (92, 2,1 s), Os169 (93, 3,46 s), Os170 (94, 7,37 s), Os171 (95, 8,3 s), Os172 (96, 19,2 s), Os173 (97, 22,4 s), Os174 (98, 44 s), Os175 (99, 1,4 min), Os176 (100, 3,6 min), Os177 (101, 3 min), Os178 (102, 5 min), Os179 (103, 6,5 min), Os180 (104, 21,5 min), Os181 (105, 105 min), Os182 (106, 21,8 ore), Os183 (107, 13 ore), Os184 (108, $1,12 \times 10^{13}$ ani), Os185 (109, 92,95 zile), Os186 (110, 2×10^{15} ani), Os187 (111, stabil), Os188 (112, stabil), Os189 (113, stabil), Os190 (114, stabil), Os191 (115, 14,99 zile), Os192 (116, stabil), Os193 (117, 29,83 ore), Os194 (118, 6 ani), Os195 (119, 6,5 min), Os196 (120, 34,9 min), Os197 (121, 93 s), Os198 (122, 125 s), Os199 (123, 6 s), Os200 (124, 7 s), Os201 (125, 3 s), Os202 (126, 2 s), Os203 (127, 300 ms). Izotopii Os160-Os174 se dezintegrează alfa (la W) sau beta plus (la Re). Izotopii Os175-183 se dezintegrează beta plus (la Re). Izotopii Os191-Os203 se dezintegrează beta minus (la Ir). Izotopii înrudiți sunt cei ai: tungstenului (W156-W170),

reniului (Re163-Re185) și iridiului (Ir189-Ir202). Izotopul Os187 este un produs al dezintegrării Re187 și se utilizează în geologie pentru datarea zăcămintelor metalice (prin raport cu Os188).

ALIAJE: cu iridiu formează aliaje naturale (osmiridium), cu reniu, tungsten, platină, ruteniu pentru aplicații electrocatalitice

ABUNDENȚĂ: Este al 76-lea element ca abundență în scoarța terestră, la o concentrație medie de 0,0015 ppm (1,5 micrograme/kg), comparabil cu platina (0,005 ppm) și aurul (0,004 ppm) sau iridiul (0,001 ppm). Nu există date statistice pentru solurile urbane și apa mărilor sau oceanelor, dar în Sistemul Solar se estimează că sunt $8 \times 10E-7$ kg/kg (adică 800 micrograme/kg) de osmiu (de 100 de ori mai mult decât în scoarța terestră), comparabil cu iridiu, platină sau stibiu. În organismul uman nu au fost identificate urme de osmiu, decât în cazul unei contaminări accidentale. În apele râurilor Mississippi și Vsitula au fost determinate concentrații ale osmiului între 15-45 femto moli/kg. S-a calculat astfel că întraga cantitate de osmiu antropogen ce ajunge în apele râului Mississippi este de circa 250 g/an.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: a șasea, a șaptea și a opta energie de ionizare sunt mai mici decât pentru molibden și restul metalelor comune. În general formează compuși în stări înalte de oxidare, cel mai comun fiind tetra oxidul de osmiu, OsO₄ (+8). Reacționează cu halogenii în stări de oxidare inferioare, iar cu bicarbonatul de sodiu poate forma compuși în stările de oxidare -1 la -4 (nanoparticule). Reactivitatea în mediu este redusă (la temperatura camerei) iar osmiul metalic nu este atacat de oxigenul din aer sau din apă. Rezistă la atacul acizilor și al apei regale, dar este atacat de fluor sau clor la temperaturi înalte sau de acidul azotic încălzit. Se dizolvă și în peroxid de sodiu (Na₂O₂) sau percolrat de potasiu (KClO₃).

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (OsO₄, OsO₂), halogenuri (OsF₆, OsF₅, OsCl₄, OsBr₃, OsI₂, OsI), boruri (OsB₂, Os₂B₃, OsB), carbonați (Os₃(CO)₁₂)

COMPUȘI ORGANICI: osmiu fosfine, complexe ciclometalice, terpiridine

RESURSE MINERALE: Este prezent sub formă nativă, aliat natural cu iridiu (osmiridium) sau sub formă de sulfuri, în trei minerale rare: erlichmanite (OsS₂), omeiite ((Os,Ru)As₂), osarsite ((Os,Ru)AsS). Principalele zăcămintele sunt polimetalice, sulfuroase, împreună cu platină, iridiu, reniu, bismut, arsen, nichel sau cupru, în intruziuni formate din roci vulcanice de mare adâncime.

EXTRACȚIE: Este un produs secundar de rafinare a nichelului și cuprului, împreună cu metale nobile (Au, Ag, Pt) și nemetale precum Te sau Se. După separarea metalelor prin electroliză, se practică digestii extractive (în Na₂O₂, apă regală, acid azotic încălzit), urmate de precipitare cu clorură de amoniu. Tetraoxidul de osmiu se extrage apoi în solvenți organici și se reduce cu hidrogen, pentru a obține osmiu metalic, spongios, rafinat apoi metalurgic.

PRODUCȚIE ANUALĂ: câteva sute de kilograme anual, până la câteva tone. Se comercializează aproape exclusiv sub formă de aliaje, în special cu iridiu, sau ca tetraoxid de osmiu. Principalele țări producătoare sunt: Rusia, SUA și Canada, cele mai mari rezerve fiind în: Turcia, Rusia, China, Africa de Sud, Bulgaria. Principali exportatori sunt: Africa de Sud, Belgia, Germania, UK, USA.

VALOARE ECONOMICĂ: Pentru osmiu cristalizat prețul actual este de 1340 Euro/gram (2024), aproape triplu față de 525 Euro/gram (2017). Pentru tetraoxidul de osmiu prețul mediu este de 400 dolari/uncie sau între 16-60 dolari/gram.

UTILIZĂRI: penițe, ace de pick-up, instrumente fine, amprentologie (colorează lipidele) microscopie electronică (marchează membranele celulare), sinteze organice (dehidroxilare), filamente incandescente,

electrod în baterii sau sursă de electroni, reflexia radiațiilor ultraviolete (dublu decât aurul) și spectrometre UV.

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu are nici un rol biologic cunoscut. Având o mare afinitate pentru lipide, în contact cu celulele animale se fixează pe membrane, crescând permeabilitatea față de moleculele mici și față de apă.

TOXICITATE: În forma metalică este în general non-toxic, se comportă asemănător cu platina sau iridiul, dar în contact cu halogenii poate produce compuși volatili foarte toxici. Tetraoxidul de osmiu este puternic volatil (sublimează la temperatura camerei) și extrem de toxic, colorează corneea, poate produce orbire (cecitate), este coroziv, poate produce arsuri ale pielii sau tractului respirator. În caz de ingestie accidentală poate fi fatal. Moderat solubil în apă (5,7 g/100 ml), este însă solubil în solvenți organici (hidroxid de amoniu, oxiclorigură fosforică, tetraclorigură de carbon). DL50 este de 420 mg/m³ în aerul inspirat sau 162 mg/kg în cazul ingestiei accidentale. Nu este inflamabil, dar gazele emanate în timpul incendiului sunt foarte toxice. Incendiul poate fi stins cu mijloace obișnuite.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Salopetă, cască sau bonetă, mănuși, ochelari sau mască de față, mască respiratorie. Suprafețele contaminate se spală cu multă apă și săpun. Substanțele și lichidele contaminate nu se deversează în sistemul de canalizare sau în gheana de gunoi. În cazul expunerii profesionale, pentru oxidul de osmiu concentrația maximă admisă în aerul inspirat este de 2 micrograme/m³. Toate produsele se păstrează în recipiente speciale marcate cu etichete caracteristice.

PROTECȚIA MEDIULUI: Prin convertoarele catalitice cu platină și platinoizi, izotopi ai unor metale grele, printre care și osmiul, pot avea un impact negativ asupra mediului. Alte surse antropogene de osmiu în mediu pot fi termocentralele cu combustibili fosili, metalurgia cromului, metalurgia zăcămintelor metalice polisulfatice. Practic este vorba doar despre o concentrare a ionilor de metale grele în mediul nostru ambiant. Fenomenul este cel mai clar evidențiat în cazul sedimentelor fluviale sau marine, unde concentrația osmiului scade proporțional cu adâncimea și cu activitatea antropică din regiune (respectiv traficul auto). Raportul Os187/Os188 poate fi utilizat ca indice al poluării de tip antropogen.

ISTORIC: A fost descoperit în anul 1803, la Londra, prin chimiștii Smithson Tennant și William Hyde Wollaston, asociat cu alte metale din grupul platinei. A fost identificat ca fiind un reziduu negricios, insolubil, rămas după dizolvarea platinei în apă regală. În același an, un grup de chimiști francezi au identificat iridiul în reziduurile de platină, dar materialul obținut a fost insuficient pentru analiză. Smithson Tennant a fost primul care a separat cele două metale și a propus denumirea de osmium, de la grecescul osme (miros), datorită mirosului de usturoi emanat de tetraoxidul de osmiu. A fost utilizat încă din primii ani pentru catalizarea reacției de fixare a hidrogenului de azot (procedeu Haber de obținere a amoniacului). Ulterior și-a găsit numeroase aplicații pentru: penițe și pix-uri, ace de gramofon, contactoare electrice, substanță de contrast în microscopia electronică, filament pentru lămpi incandescente, spectrofotometrie.

DIVERSE: Cea mai cunoscută și spectaculoasă aplicație a tetraoxidului de osmiu este pentru studii histochemice, fie prin microscopie optică, fie prin microscopie electronică de contrast. În țesuturi, oxidul de osmiu se leagă extrem de specific de acizi grași nesaturați, și aproape de loc de proteine sau acizi nucleici. În plus, oxidul de osmiu produce o polimerizare a lipidelor nesaturate, prin legarea simultană a câte două sau mai multe molecule, rezultatul fiind formarea de straturi lipidice ce contribuie la fixarea celulelor pe mediul de suport. Pentru microscopia optică, oxidul de osmiu poate fi pus în evidență cu acid gallic. Un exemplu tipic pentru microscopia electronică îl reprezintă studiul legăturilor sinaptice dintre celulele sistemului nervos central. Intracelular, colorațiile cu osmiu sunt utile în special pentru veziculele de lipide, respectiv pentru Aparatul Golgi. În electrotehnică, microscopia electronică cu osmiu este utilă pentru evaluarea unor nanoparticule, generate pentru aplicații catalitice sau pentru aplicații nano electronice.

BIBLIOGRAFIE:

- S. Livingstone The Chemistry of Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium and Platinum
 Tong Ren Osmium Compounds
 Ding Chen et all Revitalizing osmium based catalysts for energy conversion
 J. Uribe Godinez et all Novel osmium based electrocatalysts for oxigen reduction and hydrogen oxidation
 V.W. Lam et all Electrodeposited osmium three dimensional anodes for borohydride fuel cells
 S.Chakrabarty et all Preparation of thin osmium targets by electrodeposition
 T. Ueki et all The crystal structure of osmium tetroxide
 W.J. Allen et all Microdetermination of Osmium
 A. Pitto-Barry et all Synthesis and controlled growth of osmium nanoparticles
 S.K. Malhotra Experiments on fixation for electron microscopy Unbuffered osmium tetroxide
 V. Wigglesworth The use of osmium in the fixation and staining of tissues
 Sanford Pallay et all Fixation of Neural Tissue bu Perfusion with Solutions of Osmium Tetroxide
 D. Friend et all Osmium impregnation of the Golgi apparatus
 R. Ceron Camacho Cyclometalated Osmium Compounds and beyond: Synthesis, Applications
 Hari Shankar Singh Oxidations of Organic Compounds with Osmium Tetroxide
 E. Carstensten et all Dielectric Properties of Osmium-Fixed Erythrocytes
 I.C. Smith et all Osmium: an appraisal of environmental exposure
 M. Sharma et all Osmium in the rivers
 C. Chen et all Anthropogenic osmium in rain reveals global scale atmospheric contamination
 carlroth.com Osmium tetraoxide - Safety Data Sheet

77. Iridiu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 77, simbol chimic Ir, grupa 9 (VIII B), perioada 6, bloc (orbital) d, număr CAS 7439-88-5, număr CE 231-095-9, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p⁶, 4d¹⁰, 4f¹⁴, 5s², 5p⁶, 5d⁷, 6s² are 2, 8, 18, 32, 15, 2, electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 192,217 u, rază atomică 136 picometri, rază de covalență 141 (+/- 6) pm, rază Van der Waals N/A, număr de oxidare (-3, -2, -1, 0), +1, +2, +3, +4, (+5, +6, +7, +8, +9), amfoteric, prima energie de ionizare 865 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1640 kJ/mol, a treia energie de ionizare 2700 kJ/mol, a patra energie de ionizare 3860 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 5500 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 6950 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 8590 kJ/mol, a opta energie de ionizare 10100 kJ/mol, a noua energie de ionizare 11800 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: nu au fost evidențiate linii caracteristice atomului de iridiu, principalele linii de absorbție fiind între 200-300 nm. Spectrul integral se întinde de la 201,06 nm la 783,43 nm cu linii ample la 247,51 nm, 250,30 nm, 263,97 nm, 284,97 nm, 292,48 nm, 322,93 nm (NIST), respectiv de la 201,06 nm la 783,44 nm cu linii ample la 212,68 nm, 215,27 nm, 224,25 nm, 236,80 nm, 251,26 nm, 257,95 nm, 283,32 nm, 304,26 nm (Kurucz).

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare alb argintiu, greu, solid, tare, punct de topire 2446 grade Celsius (2719 K), punct de fierbere 4130 grade Celsius (4403 K), densitate 22,56 g/cm³, densitate lichid 19 g/cm³, energia de fuziune 41,12 kJ/mol, energia de vaporizare 564 kJ/mol, capacitatea termică molară 25,10 kJ/mol, volum molar 8,57 cm³/mol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 6,5 micrometri/(mK), viteza sunetului 4825 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 2440 C (2713 K), 10 Pa la 2684 C (2957 K), 100 Pa la 1979 C (3252

K), 1000 Pa la 3341 C (3614 K), 10 000 Pa la 3796 C (4069 K), 100 000 Pa la 4386 C (4659 K).

STRUCTURĂ: cristale cubice cu fețe centrate

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 47,1 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de $2,1 \times 10E+7$ S/m, paramagnetic, electronegativitate 2,2 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de $11 \times 10E-6$ cm³/mol, conductivitatea termică este de 87,6 W(m-K), căldura specifică este de 131 J/(kg-K).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 320 GPa, rezistență la torsiune 210 GPa, duritate Moh 6,5 (cuarț, Topaz, oțel special), duritate Brinell 1670 MPa, modul de elasticitate Young 528 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: asemănător cu osmiul, la fel de greu și de dens, dar ceva mai moale, casant, mai bun conducător de electricitate și căldură, mai ușor de ionizat în starea +4 de oxidare, se topește și fierbe la temperaturi ceva mai mici, rezistă foarte bine la coroziune și la atacul prin acizi, pudra este inflamabilă. Își menține proprietățile mecanice și la temperaturi de peste 1600 grade Celsius. Pentru lumina optică reflectivitatea este între 67-74 % (mai mare pentru radiațiile infraroșii).

IZOTOPI: Sunt descriși 39 de izotopi, dintre care doi sunt stabili: Ir191 (37,3 %) și Ir193 (62,7 %), iar Ir192 are un timp de înjumătățire de 73,8 zile. Toți izotopii au 77 de protoni și 87-125 de neutroni, după cum urmează: Ir164 (87, 0,5 microsecunde), Ir165 (88, 0,07 ms), Ir166 (89, 10,5 ms), Ir167 (90, 35,2 ms), Ir168 (91, 161 ms), Ir169 (92, 780 ms), Ir170 (93, 910 ms), Ir171 (94, 3,6 s), Ir172 (95, 4,4 s), Ir173 (96, 9 s), Ir174 (97, 7,9 s), Ir175 (98, 9 s), Ir176 (99, 8,3 s), Ir177 (100, 30 s), Ir178 (101, 12 s), Ir179 (102, 79 s), Ir180 (103, 1,5 min), Ir181 (104, 4,9 min), Ir182 (105, 15 min), Ir183 (106, 57 min), Ir184 (107, 3,09 ore), Ir185 (108, 14,4 ore), Ir186 (109, 16,64 ore), Ir187 (110, 10,5 ore), Ir188 (111, 41,5 ore), Ir189 (112, 13,2 zile), Ir190 (113, 11,78 zile), Ir191 (114, stabil), Ir192 (115, 73,8 zile), Ir193 (116, stabil), Ir194 (117, 19,28 ore), Ir195 (118, 2,5 ore), Ir196 (119, 52 s), Ir197 (120, 5,8 min), Ir198 (121, 8 s), Ir199 (122, 7 s), Ir200 (123, 43 s), Ir201 (124, 21 s), Ir202 (125, 11 s). Izotopii Ir164-Ir166 se dezintegrează alfa (la Re) sau prin emisie protonică (la Os). Izotopii Ir167-Ir177 se dezintegrează alfa (la Re) sau beta plus (la Os). Izotopii Ir178-Ir190 se dezintegrează beta plus (la Os). Izotopii Ir192-Ir202 se dezintegrează beta minus (la Pt). Izotopi înrudiți sunt cei ai reniului (Re160-Re179), osmiului (Os163-Os192) și platinei (Pt192-Pt202). Izotopul Ir192 emite constant radiații gamma, în doză de 1,54 microSv/oră (la 30 cm) respectiv o activitate de 341 TBq/g, cu aplicații industriale pentru radiografia sudurilor sau a îmbinărilor metalice.

ALIAJE: cu platină (Pt 70-90 %, Ir 10-30 %) pentru a crește rezistența mecanică a platinei în aplicații electrocatalitice, pentru microfibre și microelectrozi, cu tungsten, hafniu, aluminiu sau fier pentru a crește proprietățile mecanice ale iridiului (este tare dar casant) pentru piese supuse la travaliu mecanic, cu rodiu în termocupluri, cu osmiu pentru electrozi catodici.

ABUNDENȚĂ: Este al 79-lea element ca abundență în scoarța terestră, la o concentrație medie de 0,001 ppm (1 microgram/kg), mai rar decât platina (0,005 ppm) sau aurul (0,004 ppm). În apa mărilor și oceanelor sau în organismul uman se pot detecta concentrații de până la 20 ppb (părți per miliard). Este însă prezent în concentrații mai ridicate în materialul meteoritic, unde poate atinge concentrații de 0,5 ppm, sau chiar mai mari. În Soare și Sistemul Solar concentrația medie este de circa 100 de ori mai mare (0,5 ppm) decât în scoarță.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Energii de ionizare puțin mai mari decât ale osmiului, cu excepția celei de a patra, cu puțin mai mică. În general, energii de ionizare mai mici decât ale altor elemente în stările de oxidare +4, +5, +6, +7, +8, și +9. Este metalul cel mai rezistent la coroziune, inclusiv față de apa regală. Reacționează cu cianuri în prezența oxigenului sau cu halogenii și oxigenul la temperaturi înalte. În prezența sulfurii formează sulfuri (IrS₂). Mai frecvent formează compuși în stările de oxidare +1, +2, +3 și +4, dar acoperă întregul spectru de la -3 la +9.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (IrO₄, IrO₂, Ir₂O₃), halogenuri (IrF₇, IrF₆, IrF₅, IrF₄, IrCl₄, IrBr₄, IrI₄, IrF₃, IrCl₃, IrBr₃, IrI₃), hidruri (IrH₃), sulfuri (IrS₂, Ir₂S₃), metaloxizi (Li₂IrO₃, Sr₂MgIrO₆, Sr₂CaIrO₆), carbonili (Ir₄(CO)₁₂), hexacloroiridat de amoniu ((NH₄)₂(IrCl₆))

COMPUȘI ORGANICI: tetra iridiu dodecacarbonil, ciclo octan diene, catalizator Crabtree, complex Vaska, ciclo pentanili

RESURSE MINERALE: un număr de 17 minerale rare conțin iridiu, dintre care 14 sunt sulfați, sulfuri sau telururi: kashinite (Ir₂S₃), tolokvite (IrSbS), changchengite (IrBiS), tamuraite (Ir₅Fe₁₀S₁₆), gaotaiite (Ir₃Te₈), shuangfengite (IrTe₂), mayingite (IrBiTe). Este prezent împreună cu platină și osmiu în zăcămintele polimetalice de cupru, nichel sau fier, în depozite aluviale.

EXTRACȚIE: Ca produs secundar în procesul de rafinare a platinei. La fiecare 190 kilograme de platină se izolează 7,5 kilograme de iridiu.

PRODUȚIE ANUALĂ: circa 7-8 tone/an, cu extreme de 2,6 tone/an (2001) și 10,4 tone/an (2010). Principalii producători sunt (în kilograme): Africa de Sud (6786), Zimbabwe (836), Canada (300), Rusia (250)

VALOARE ECONOMICĂ: între 13-175 dolari/gram

UTILIZĂRI: împreună cu platină, pentru electrozi catalitici în producția de clor și alți produși de sinteză intens corozivi, diode organice luminescente (OLED), matrițe, bujii și mecanisme automate de aprindere prin scânteie, containere anti-corozive, catalizatori în sinteze organice (proces Cativa, hidrogenare), ca substanță de contrast, sursă de radiații gamma (Ir¹⁹²), penițe și instrumente de măsură

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu are nici un rol biologic cunoscut. În forma sa metalică nu reacționează cu țesuturile organice.

TOXICITATE: Metalul masiv este inert la reacția cu mediul, dar pudra fină se poate autoaprinde în aer, este iritantă, corosivă. Studiile de toxicitate sunt reduse, deoarece contactul cu compuși ai iridiului este extrem de puțin probabil. Compușii solubili, cum sunt halogenurile, sunt toxici mai degrabă prin halogeni decât prin iridiu. Nu arde, dar în caz de incendiu emană vapori toxici. Clorura hidratată de iridiu (IrCl₃·H₂O) poate provoca iritații severe ale ochiului, iar în caz de incendiu emană acid clorhidric și oxizi metalici. Izotopul Ir¹⁹² a fost implicat în mai multe accidente radiologice profesionale. Expunerea la izotopii radioactivi ai iridiului produce arsuri și boală prin iradiere, crește riscul apariției cancerului.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Salopetă, bonetă, mănuși, ochelari, mască de față, mască respiratorie. Incendiile mici se pot stinge cu mijloace obișnuite, dar în cazul incendiilor cu temperaturi foarte înalte există riscul de explozie. Se evită inhalarea de pudre sau vapori. În caz de contaminare suprafețele se spală cu multă apă. Reziduurile și substanțele contaminate nu se deversează în sistemul de canalizare sau la gheana de gunoi ci se dezafectează în containere speciale. Compușii se păstrează în containere bine închise, la adăpost de aer, apă, umezeală sau temperaturi ridicate.

PROTECȚIA MEDIULUI: Iridiul (în aliaje cu platina) este un catalizator electrochimic valoros pentru reducerea dioxidului de carbon la produși organici utili, cum sunt: metanul, metanolul, etanolul sau etilena. La scară industrială, aceste procese pot contribui la reducerea efectului de seră. Prin hidroliza catalitică a apei, iridiul poate exploata o sursă aproape inepuizabilă de hidrogen, utilizat apoi pentru mijloace de transport nepoluante. În prezența oxigenului și a apei, iridiul catalizează reacția de reducere a oxigenului cu eliberare a patru electroni din fiecare pereche de molecule H₂O și O₂ (cu formare de OH), pentru baterii electrice ce funcționează cu apă și aer.

ISTORIC: Încă din Evul Mediu, spaniolii din America au identificat în aurul incașilor impurități metalice pe care nu reușeau să le topească, sau chiar pepite de metal alb. Primul care a analizat mineralogic aceste pepite a fost ofițerul Antonio Ulloa, ajutat de savantul Jorge Juan y Santacilia, în anul 1748. Savantul englez William Brownrigg a fost primul care a prezentat un raport științific la Royal Society în anul 1750, metalul fiind denumit inițial aur alb. Smithson Tennant a obținut o pudră metalică după dizolvarea platinei în apă regală și a denumit metalul "ptene" de la ptenos (înaripat), apoi și-a extins studiile și a identificat două metale diferite: iridiul și osmiul. Iridiul a fost denumit după numele zeiței înaripate Iris, deoarece cristalele de iridiu reflectau lumina în toate culorile curcubeului (irizări iridescente). Primul care a izolat iridiu metalic a fost John George Children, în anul 1813, prin electroliză, iar Robert Hare a fost cel care i-a determinat densitatea pentru prima oară (în anul 1842). Francezii Henri Deville și Jules Debray au reușit pentru prima dată să topească un kilogram de iridiu, arzând hidrogen în 300 de litri de oxigen pur. Prima aplicație a fost pentru vârful penițelor de scris, în anul 1834. După anul 1933 a fost utilizat în termocupluri, pentru temperaturi de până la 2000 C. Utilizând iridiu, Rudolf Mossbauer a descoperit în anul 1958 că sub acțiunea radiațiilor gamma au loc tranziții electronice (ionizări) urmate de emisia unor radiații gamma secundare, fenomen pe care l-a denumit fluorescență rezonantă, iar spectrul de radiații emise a fost denumit spectru Mossbauer.

DIVERSE: O curiozitate geologică o reprezintă un subțire strat sedimentar situat la limita dintre Paleogen și Cretacic (66 milioane de ani în urmă) unde concentrația medie a iridiului este de 20-160 de ori mai mare decât în restul scoarței, comparabilă cu materialul meteoritic. Savanții au propus un incident meteoritic la scară planetară, dar nu este exclusă o explozie solară de mari dimensiuni sau o activitate vulcanică intensă la scară planetară. Cert este că mai mult de trei sferturi dintre speciile de plante și animale au dispărut pentru totdeauna în urma incidentului. În mod normal, iridiul se formează prin fuziune, în laboratorul termic al stelelor, împreună cu celelalte metale grele. În cazul unor explozii termonucleare de mari proporții iridiul este expulzat în vântul solar, împreună cu restul metalelor, dar având o densitate mult mai mare, energia cinetică (inerția) este mult mai mare și se separă de restul elementelor, sub formă de pudră fină. Eu cred mai degrabă în teoria exploziei solare (sau a unei serii de explozii), decât în teoria impactului meteoritic (luând în calcul masa de iridiu dispersată uniform pe toată planeta, impactul cu un meteorit de asemenea dimensiuni ar fi pulverizat toată planeta).

BIBLIOGRAFIE:

- L.B. Hunt A History of Iridium
W. Ehmann et all Gold and iridium in meteorites and some selected rocks

J. Hansaem et all	Iridium oxide fabrication and application
V. Pfeifer et all	The electronic structure of iridium and its oxides
Luis A. Oro et all	Iridium Catalysts for Organic Reactions
P.G. Andersson	Iridium Catalysis
Eli Zysman Colman	Iridium (III) in Optoelectronic and Photonic Applications
Bo Huang, Y. Zhao	Iridium based electrocatalysts toward sustainable energy conversion
Santosh Singh	Iridium Chemistry and its Catalytic Applications
Jonathan Quinson	Iridium and IrOx nanoparticles
Shaun Alia et all	Activity and Durability of Iridium Nanoparticles in the Oxygen Evolution Reaction
J. Thomsen et all	Iridium based complexes for water oxidation
T. Aaltonen et all	Atomic Layer Deposition of Iridium Thin Films
E. K. Ohriner	Processing of Iridium and Iridium Alloys
H. Osamura et all	Development of New Iridium Alloy for Spark Electrodes
M. Sing Seehra et all	Noble and Precious Metals
Donald Harris et all	Nomenclature of Platinum Group Element Alloys
A.D. Anbar et all	Iridium in Natural Waters
Y.Z. Liu et all	Osmium-Iridium Correlation and Osmium Isotopic Composition in Meteorites
H.L. Xu et all	Improved atomic data for iridium atom and ion and the solar content of iridium
sigmaaldrich.com	Iridium chloride hydrate Safety Data Sheet

78. Platină

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 78, simbol chimic Pt, grupa 10 (VIII B), perioada 6, bloc (orbital) d, număr CAS 7440-06-4, număr CE 231-116-1, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p⁶, 4d¹⁰, 4f¹⁴, 5s², 5p⁶, 5d⁹, 6s¹ are 2, 8, 18, 32, 17, 1, electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 195,08 u, rază atomică 139 picometri, rază de covalență 136 (+/- 6) pm, rază Van der Waals 175 pm, număr de oxidare (-3, -2, -1, 0, +1), +2, +3, +4, (+5, +6), amfoteric bază slabă, prima energie de ionizare 864 kJ/mol, a doua energie de ionizare 11791 kJ/mol, a treia energie de ionizare 2800 kJ/mol, a patra energie de ionizare 4150 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 5400 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 7240 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 8760 kJ/mol, a opta energie de ionizare 10500 kJ/mol, a noua energie de ionizare 12200 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 14 000 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: linii caracteristice atomului de platină la 274,76 nm și 396,63 nm. Spectrul integral se întinde de la 201,49 nm la 711 nm (NIST), respectiv de la 204,94 nm la 822 nm, cu linii ample la 241,8 nm, 253,65 nm, 259,60 nm, 274,76 nm, 291,93 nm, 392,30 nm, 684,26 nm (Kurukz). Majoritatea liniilor de emisie sunt între 200-350 nm.

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare alb argintiu, greu, solid, maleabil, ductil, punct de topire 1768 grade Celsius (2041 K), punct de fierbere 3825 grade Celsius (4098 K), densitate 21,45 g/cm³, densitate lichid 19,77 g/cm³, energia de fuziune 22,17 kJ/mol, energia de vaporizare 510 kJ/mol, capacitatea termică molară 25,86 kJ/mol, volum molar 9,09 cm³/mol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 8,8 micrometri/(mK), viteza sunetului 2800 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 2057 C (2330 K), 10 Pa la 2277 C (2550 K), 100 Pa la 2542 C (2815 K), 1000 Pa la 2870 C (3143 K), 10 000 Pa la 3283 C (3556 K), 100 000 Pa la 3821 C (4094 K).

STRUCTURĂ: cristale cubice cu fețe centrate, cu $a = 0,392 \text{ nm}$

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 105 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de $2,1 \times 10^7 \text{ S/m}$, paramagnetic, electronegativitate 2,28 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de $201,9 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$, conductivitatea termică este de $87,6 \text{ W/(m-K)}$, căldura specifică este de 133 J/(kg-K) .

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 230 GPa, rezistență la torsiune 61 GPa, duritate Moh 3,5 (magneziu, fier, oțel slab), duritate Brinell 300-550 MPa, modul de elasticitate Young 168 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: maleabil, mult mai ductil decât aurul sau argintul (se poate trage în fire mai subțiri decât firul de păr), rezistă bine la coroziune, este mai slab conducător de electricitate decât iridiul sau aurul, are proprietăți mecanice mult mai slabe decât iridiul dar este mult mai ușor de prelucrat, se pretează excelent pentru mecanică fină și bijuterie

IZOTOPI: Sunt descriși 44 de izotopi, dintre care 6 sunt stabili: Pt190 (0,012 %), Pt192 (0,782 %), Pt194 (32,9 %), Pt195 (33,8 %), Pt196 (25,2 %), Pt198 (7,36 %), iar izotopul Pt193 se înjumătățește la 50 ani. Toți izotopii au 78 de protoni și 87-130 neutroni, după cum urmează: Pt165 (87, 0,370 ms), Pt166 (88, 0,294 ms), Pt167 (89, 0,92 ms), Pt168 (90, 2 ms), Pt169 (91, 7 ms), Pt170 (92, 13,9 ms), Pt171 (93, 45,5 ms), Pt172 (94, 97,6 ms), Pt173 (95, 382 ms), Pt174 (96, 862 ms), Pt175 (97, 2,43 s), Pt176 (98, 6,33 s), Pt177 (99, 10 s), Pt178 (100, 20,7 s), Pt179 (101, 21,2 s), Pt180 (102, 56 s), Pt181 (103, 52 s), Pt182 (104, 2,67 min), Pt183 (105, 6,5 min), Pt184 (106, 17,3 min), Pt185 (107, 70,9 min), Pt186 (108, 2,08 ore), Pt187 (109, 2,35 ore), Pt188 (110, 20,16 zile), Pt189 (111, 10,87 ore), Pt190 (112, $4,8 \times 10^{11}$ ani), Pt191 (113, 2,83 zile), Pt192 (114, stabil), Pt193 (115, 50 ani), Pt194 (116, stabil), Pt195 (117, stabil), Pt196 (118, stabil), Pt197 (119, 19,89 ore), Pt198 (120, stabil), Pt199 (121, 30,8 min), Pt200 (122, 12,6 ore), Pt201 (123, 2,5 min), Pt202 (124, 44 ore), Pt203 (125, 22 s), Pt204 (126, 10,4 s), Pt205 (127, 2 s), Pt206 (128, 500 ms), Pt207 (129, 600 ms), Pt208 (130, 220 ms). Izotopii Pt165-Pt170 se dezintegrează alfa (la Os). Izotopii Pt171-Pt183 se dezintegrează alfa (la Os) sau beta plus (la Ir). Izotopii Pt184-Pt189 se dezintegrează beta plus (la Os). Izotopii Pt197-Pt208 se dezintegrează beta minus (la Au). Izotopi înrudiți sunt cei ai osmiului (Os161-Os186), iridiului (Ir168-Ir193) și aurului (Au197-Au207). Izotopul Pt190, cu o activitate de 15 Bq/kg poate fi considerat stabil. Izotopul Pt195 se utilizează pentru spectroscopie RMN (are moment de spin 1/2).

ALIAJE: cu iridiu în aplicații electrocatalitice, termocupluri, semiconductori, cu paladiu sau ruteniu în bijuterii (aur alb) sau pentru galvanizare, cu aur (crește maleabilitatea aurului), cu cupru (crește rezistența mecanică a platinei) pentru aplicații electrotehnice, cu cobalt și nichel pentru magneți inoxidabili, cu tungsten pentru aliaje elastice termorezistente

ABUNDENȚĂ: Este al 74-lea element ca abundență în scoarța terestră, la o concentrație medie de 0,005 ppm (5 micrograme/kg), comparabil cu aur (0,004), argint 0,075 sau seleniu (0,05). În apa mărilor și oceanelor

concentrația medie este în jur de 0,2 pmol/litru. Nu este detectabil în corpul omenesc, iar în cenușa plantelor concentrația medie identificată este între 75-100 ppb (0,001 mg/kg), dar valorile maxime ating 880 ppb (0,0088 mg/kg). Având rădăcini de până la 30 m adâncime, arborii pot fi un bun indicator al unor zăcăminte minerale de suprafață, sau al poluării prin metale grele.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Energii de ionizare puțin mai mari decât pentru iridiu, cu excepția energiei a cincea de ionizare, comparabilă cu a stibiului și molibdenului. Energiile de ionizare 6-10 sunt mai mici decât ale metalelor de tranziție. Nu se oxidează în aer dar se acoperă cu o peliculă fină de oxid (PtO₂). Formează compuși mai ales în stările de oxidare +2 și +4, are afinitate mare pentru sulf. Este atacat de halogeni și sulf, dar insolubil în acid clorhidric sau în acid azotic. Reacționează viguros cu fluorul, se dizolvă în apă regală încălzită.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (PtO, PtO₂, PtO₃), sulfuri (PtS, PtS₂), selenuri (PtSe₂), telururi (PtTe, PtTe₂), halogenuri (PtF₄, PtCl₃, PtCl₄, PtBr₃, PtBr₄, PtI₂, PtI₃, PtI₄)

COMPUȘI ORGANICI: acetat, sare Zeise (triclorigen), diclor cicloocta, cisplatin, carboplatin, oxaliplatin.

RESURSE MINERALE: Cel mai răspândit mineral este sperilitul (PtAs₂), cu o concentrație de platină de 57 %. Cooperitul este o sulfură de platină (PtS), iar sudovikovite este selenură de platină (PtSe₂). Alte 16 minerale rare conțin platină, printre care: stumpfilit (PtSb), geversite (PtSb₂), luberoite (Pt₅Se₄), maslovite (PtBiTe), bowlesite (PtSnS), daomanite (CuPtAsS). Tipic se găsește în depozite aluviale, în stare nativă, decantată din nisipul unor roci vulcanice sulfuroase, asociat cu aur și plumb, sau în depozite polimetalice de nichel și cupru, frecvent asociat cu arsen sau sulf.

EXTRACȚIE: Se obține ca produs secundar în procesul de rafinare a cuprului și nichelului, prin electroliză. Separarea de fier și nichel se poate face în câmp magnetic (platina este paramagnetică față de metalele feromagnetice) sau metalurgic. Față de aur, osmiu, iridiu sau pladiu se separă prin dizolvare în apă regală.

PRODUCȚIE ANUALĂ: în jur de 180 tone/an. Principalele țări producătoare sunt (în kilograme): Africa de Sud (130 000), Rusia (22 000), Zimbabwe (15 000), Canada (7 400), SUA (3, 600), China (2 500), Japonia (1750), Finlanda (1500).

VALOARE ECONOMICĂ: prețul mediu este de 30 dolari/gram (27 Euro/g), respectiv de 914 dolari/uncie. Piața pentru nanoparticule de platină se estimează a fi în jur de 98 miliarde de dolari/an.

UTILIZĂRI: 45 % în convertoare catalitice (pentru gazele de eșapament), 34 % pentru bijuterii și obiecte de artă, 9,2 % pentru rafinarea petrolului (hidrogenarea grăsimilor), 2,7 % pentru aplicații electrotehnice. Alte aplicații sunt: electrozi, bujii, senzori pentru oxigen, medicamente (cisplatin), echipamente la temperaturi înalte, metrul etalon, termometru rezistor (SPRT), lingouri (capital financiar), pentru tehnici fotografice, pentru fabricarea fibrelor de sticlă (pentru duze).

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu are nici un rol cunoscut în biologia umană. În forma sa metalică, nativă, este inert față de țesuturile organice. Sărurile sale pot fi însă adsorbite de rădăcina plantelor, în special în cazul arborilor de stâncărie. Există chiar o metodă de producție pentru nanoparticule de platină cu dimensiunea în jur de 2 nanometri, bazată pe biosinteza realizată de plante (Cacumen Platycladi).

TOXICITATE: Obiectele din platină sunt inerte față de țesuturile organice și hipoalergene, dar sărurile pot fi iritante, caustice sau alergizante, cu manifestări predominant cutanate și respiratorii. În cazul expunerii profesionale, doza maximă de expunere la pulberi în aerul inspirat este de 2 mg/m³, iar în cazul expunerii cronice de 1 mg/m³. Pudra fină de platină este inflamabilă în contact cu alcool. Dintre săruri, cisplatinul este

utilizat frecvent ca medicament, pesticid sau biocid, cu toxicitate mare. Doza maximă admisibilă în cazul expunerii profesionale, în aerul inspirat, este de 0,002 mg/m³. În caz de ingestie accidentală, DL50 este 25 mg/kg corp. La doze mai mici, nu este letal, dar este mutagen (favorizează apariția cancerelor).

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Salopetă, bonetă, mănuși, ochelari, mască de față, mască respiratorie. În caz de contaminare, suprafețele se spală cu multă apă. În caz de ingestie accidentală se consumă multă apă (pentru a limita efectul coroziv). În caz de incendiu, se utilizează nisip, cenușă sau ciment (nu se stinge cu apă). Există risc de explozie iar vaporii emanați sunt foarte caustici. Este necesar aparat de respirație. Pudra și rezidurile nu se deversează în sistemul de canalizare, sau la gheana de gunoi. Se depozitează și transportă exclusiv în conainere speciale, semnalizate prin marcaje pentru riscul de incendiu sau explozie.

PROTECȚIA MEDIULUI: Principalul impact asupra mediului este datorat particulelor de metale grele eliminate prin țevile de eșapament ale motoarelor dotate cu convertoare catalitice. Aceste particule se concentrează pe câteva zeci de metri pe ambele laturi ale arterelor rutiere intens circulat, dar mai ales în spațiile de la subsolul locuințelor din mediul urban. Studiile toxicologice au demonstrat că metalele grele afectează negativ creșterea și dezvoltarea plantelor, iar în cazul animalelor se acumulează în organele limfatice și în celulele sistemului imunitar, cu efecte primordiale asupra rinichiului, splinei și glandelor limfatice.

ISTORIC: Metalul a fost utilizat încă din preistorie, prelucrat metalic din metal nativ (amestecat cu iridiu, rodiu, paladiu), în asociere cu aur. Amestecul aur platină se făcea prin ciocănire, iar aliajul obținut era mai ușor de prelucrat decât aurul pur. În anul 1557, fizicianul italian Julius Caesar Scaliger a descris un metal alb, descoperit în Mexic, imposibil de topit cu mijloacele timpului său. Savantul spaniol Jorge Juan y Santacilia a adus în anul 1735 primele pepite de platină de la minele de aur din Columbia și Peru, iar primul studiu sistematic s-a făcut începând cu anul 1748. Savantul englez William Brownrigg a prezentat primul raport științific în anul 1750, la Royal Society, iar chimistul suedez Henrik Scheffer a fost primul care l-a etichetat ca "aur alb". Inițial, s-a crezut că metalul este casant, deoarece platina nativă era contaminată cu osmiu și iridiu. Chimistul francez Pierre Francois de Chabaneau a fost primul care a izolat 23 kilograme de metal pur, maleabil și a lansat o mică afacere cu lingouri de platină. Primele aplicații industriale au apărut după anul 1828, când a fost publicată metoda metalurgică a lui William Hyde Wollaston. Michael Faraday a fost primul care a utilizat platina pentru matrițele în care a turnat sticlă optică (lentile, prisme) pentru telescoape. Primul care a produs un electrod de baterie din platină a fost William Robert Grove, în anul 1835. Johann Wolfgang Dobereiner a fost primul care a observat că pudra de platină se înroșește și aprinde hidrogenul, în prezența aerului, primele aplicații fiind brichetele cu hidrogen. Chimistul suedez Jacob Berzelius a fost cel care a pus eticheta procesului de electrocataliză, în anul 1836. În Rusia, primele pepite de platină s-au descoperit în anul 1818, în Munții Ural, iar în anul 1825 erau deja supuse analizei chimice peste 180 de kilograme de platină nativă. Ca rezultat, exploatarea platinei a fost declarată monopol de stat. Conte Egor Kankin, ministrul de Finanțe al Rusiei a fost primul care a introdus platina în procesul de fabricație a monedelor (de 3, 6 și 12 ruble, între anii 1828-1845). Începând cu secolul XX, aplicațiile moderne au făcut ca platina să fie mai scumpă valoroasă decât aurul.

DIVERSE: Platina și metalele din grupul platinei se utilizează industrial pentru hidrogenarea grăsimilor. Deoarece platina poate cataliza și oxidarea compușilor organici este esențial ca procesele catalitice să nu fie în contact cu lichide organice sau vapori combustibili, cum sunt alcoolii inferiori. Când este necesar în reacție, alcoolul se adaugă în atmosferă de azot, după răcire la temperaturi sub zero grade Celsius. În prezența apei și a aerului, amestecul catalitic este însă exploziv. La scară industrială, pudra catalitică se reutilizează. În cazul ruteniului, activitatea maximă nu se atinge decât la a doua sau la a treia utilizare. În cazul paladiului, un singur gram de metal se poate utiliza pentru a hidrogena 545 000 grame de acizi grași. Procesul de hidrogenare a grăsimilor este o parte componentă din fabricarea margarinei și a altor grăsimi emulsionabile din industria alimentară.

BIBLIOGRAFIE:

- McDonald et all A History of Platinum and its Allied Metals
 L.B. Hunt Swedish Contributions to the Discovery of Platinum
 D.L. Buchanan Platinum group element exploration
 Ian Wood The Elements Platinum
 Frank Hartley Chemistry of the Platinum Group Metals
 James Mungall Exploration for Platinum Group Elements Deposits
 Crundwell et all Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals
 Johanes Karl Fink Fuel Cells, Solar Panels and Storage Devices
 Geoffrey Bond The Electronic Structure of Platinum Gold Alloy Particles
 M. Jeyaraj et all A Comprehensive Review on the Synthesis and Applications of Platinum Nanoparticles
 H. Xie et all Dendrimer mediated synthesis of platinum nanoparticles
 P. Rylander et all Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals
 Stephen Dale The Use of Platinum by Carl Faberge
 Dick Arentz Platinum and Palladium Printing
 F. Zereini et all Anthropogenic Platinum Group Element Emissions Their Impact on Man and Environment
 C. Dunn et all Platinum group metals in common plants of northern forest
 T. Sawidis et all Trees as bioindicator of heavy metal pollution in three European Cities
 B. Zheng et all Plant mediated synthesis of platinum nanoparticles and its bioreductive mechanism
 D. Pedone et all Platinum nanoparticles in nanobiomedicine
 Z. Gagnon et all Impact of Platinum Group Metals on the Environment
 carlroth.com Platinum Safety Data Sheet
 fishersci.com Cis-Dichlorodiamineplatinum Safety Data Sheet

79. Aur

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 79, simbol chimic Au, grupa 11 (I B), perioada 6, bloc (orbital) d, număr CAS 7440-57-5, număr CE 231-165-9, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p⁶, 4d¹⁰, 4f¹⁴, 5s², 5p⁶, 5d¹⁰, 6s¹ are 2, 8, 18, 32, 18, 1, electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 196,97 u, rază atomică 144 picometri, rază de covalență 136 (+/- 6) pm, rază Van der Waals 166 pm, număr de oxidare (-3, -2, -1, 0), +1, (+2, +3), amfoteric, prima energie de ionizare 890 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1949 kJ/mol, a treia energie de ionizare 2890 kJ/mol, a patra energie de ionizare 4340 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 5790 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 7170 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 9070 kJ/mol, a opta energie de ionizare 10800 kJ/mol, a noua energie de ionizare 12600 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 14 400 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: linii caracteristice atomului de aur sunt la 242,80 nm, 267,59 nm și 312,29 nm. Spectrul integral se întinde de la 201,21 nm la 627,82 nm (NIST), respectiv de la 187,98 nm la 751,07 nm cu linii ample la 242,80 nm, 267,59 nm, 312,28 nm, 379,60 nm, 448,83 nm, 460,75 nm (Kurucz). Cu excepția celor trei linii caracteristice, restul spectrului de emisie este extrem de restrâns.

PROPRIETĂȚI FIZICE: culoare galben portocaliu, greu, solid, maleabil, ductil, punct de topire 1064 grade Celsius (1337 K), punct de fierbere 2970 grade Celsius (3234 K), densitate 19,3 g/cm³, densitate lichid 17,31

g/cm³, energia de fuziune 12,55 kJ/mol, energia de vaporizare 342 kJ/mol, capacitatea termică molară 25,418 kJ/mol, volum molar 10,2 cm³/mol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 14,2 micrometri/(mK), viteza sunetului 2030 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 1373 C (1646 K), 10 Pa la 1541 C (1814 K), 100 Pa la 1748 C (2021 K), 1000 Pa la 2008 C (2281 K), 10 000 Pa la 2347 C (2620 K), 100 000 Pa la 2805 C (3078 K).

STRUCTURĂ: cristale cubice cu fețe centrate, cu $a = 407,84$ pm. Clorura de aur (III) este monoclinică cu dimensiunile $a = 6.57$ Å, $b = 11.04$ Å, $c = 6.44$ Å și unghiul $\beta = 113.3$ grade (sublimează la temperaturi înalte)

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 22,14 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de $4,11 \times 10^7$ S/m, diamagnetic, electronegativitate 2,54 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de -28×10^{-6} cm³/mol, conductivitatea termică este de 318 W(m-K), căldura specifică este de 129 J/(kg-K).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 180 GPa, rezistență la torsiune 120 GPa, duritate Moh 2,5 (magneziu, lemn, plastic), duritate Brinell 188-245 MPa, modul de elasticitate Young 79 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: Asemănător cu platina, se topește și fierbe cu sute de grade Celsius mai ușor, densitatea este puțin mai mică, energia de fuziune sau vaporizare este sensibil mai mică, dilatația termică este mai mare, mult mai bun conducător de electricitate și căldură, mai puțin rezistent. Se poate bate în foițe extrem de subțiri (1 m²/1 g), semitransparente pentru lumina verde-albastră, impermeabile pentru spectrul galben roșu și infraroșu.

IZOTOPI: Sunt descriși 38 de izotopi, dintre care doar Au197 (100 %) este stabil, iar Au195 are un timp de înjumătățire de 186 zile. Toți izotopii au 79 de protoni și 90-131 de neutroni, după cum urmează: Au169 (90, 0,001 ms), Au170 (91, 0,286 ms), Au171 (92, 0,022 ms), Au172 (93, 4,7 ms), Au173 (94, 25 ms), Au174 (95, 139 ms), Au175 (96, 100 ms), Au176 (97, 1,08 s), Au177 (98, 1,46 s), Au178 (99, 2,6 s), Au179 (100, 7,1 s), Au180 (101, 8,1 s), Au181 (102, 13,7 s), Au182 (103, 15,4 s), Au183 (104, 42,8 s), Au184 (105, 20,6 s), Au185 (106, 5,25 min), Au186 (107, 10,7 min), Au187 (108, 8,4 min), Au188 (109, 8,84 min), Au189 (110, 28,7 min), Au190 (111, 42,8 min), Au191 (112, 3,18 ore), Au192 (113, 4,94 ore), Au193 (114, 17,65 ore), Au194 (115, 38,02 ore), Au195 (116, 186 zile), Au196 (117, 6,16 zile), Au197 (118, stabil), Au198 (119, 2,69 zile), Au199 (120, 3,1 zile), Au200 (121, 48,4 min), Au201 (122, 26 min), Au202 (123, 28,8 s), Au203 (124, 60 s), Au204 (125, 38,3 s), Au205 (126, 32,5 s), Au206 (127, 47 s), Au207 (128, 3 s), Au208 (129, 20 s), Au209 (130, 1 s), Au210 (131, 10 s). Izotopii Au169-Au172 se dezintegrează prin emisie protonică (la Pt) sau alfa (la Ir). Izotopii Au173-Au190 se dezintegrează alfa (la Ir) sau beta plus (la Pt). Izotopii Au191-Au196 se dezintegrează beta plus (la Pt). Izotopii Au198-Au210 se dezintegrează beta minus (la Hg). Izotopii înrudiți sunt cei ai iridiului (Ir165-Ir186), platinei (Pt168-Pt196) și mercurului (Hg198-Hg210).

ALIAJE: cu fier (albastru), cu argint (verde), cu cupru (roșietic, roz), cu nichel, zinc sau staniu (alb), cu argint și cupru (galben), electrum (cu argint), amalgam (cu mercur), teluric (cu Te). Puritytea aurului se exprimă în carate: 12 K (Au 50 %), 18 K (Au 75 %), 24 K (Au 99,99 %).

ABUNDENȚĂ: Este al 75-lea element ca abundență în scoarța terestră, la o concentrație medie de 0,004 ppm (4 micrograme/kg), comparabil cu platina (0,005), bismut (0,0085) sau argint (0,015). În apa mărilor și oceanelor concentrația medie este de 4×10^{-12} kg/kg (4 nanograme/litru, sau 100-150 femtomoli/litru), comparabil cu staniu, tantal, reniu. În corpul omenesc sunt circa 2×10^{-7} kg de aur (200 micrograme), sub formă de nanoparticule.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Energii de ionizare perfect superpozabile cu ale platinei, dar puțin mai mari. Este cel mai nobil dintre metale, dar formează totuși compuși chimici, mai frecvent în stările de oxidare +1 și +3, dar și în întreaga paletă de la -3 la +5. Nu se oxidează în apă sau în aer și rezistă la majoritatea acizilor și bazelor teri, dar se dizolvă în apă regală, în cianura de Na sau K, sau în mercur. Reacționează cu halogenii, în special la temperaturi de peste 140 C și cu hidrogenul sulfurat. Aproape orice alt metal scoate aurul din compuşii săi (se reduce ușor).

COMPUȘI ANORGANICI: halogenuri (AuF₃, AuCl₃, AuBr₃, AuI, AuCl, Au₂Cl₆), cianuri (Au(CN)₂), hidroxid (Au(OH)₃), sulfați (Au(SO₄)₂), selenati (Au₂(SeO₃)₃),

COMPUȘI ORGANICI: fosfine (compuși organofosforici)

RESURSE MINERALE: aurul nativ se găsește ca atare (pepite), dar mai ales aliat cu alte metale (Ag, Cu, Bi, Hg, Pt). Dintre minerale, cele mai mari concentrații sunt în: maldonit (Au₂Bi) 63-66 %, calaverit (AuTe₂) 41-44 %, krennerit (Au,Ag,Te₂) 34-44 %, silvanit (Au₂,Ag₂,Te₄) 25-30 %, petzit (Ag₃AuTe₂) 23-26 %, nagyagit (AuPb₇S₃Te₅Sb₅) 7-10 %, hessit (Ag₂Te) 0-2 %. Este prezent în cantități exploatabile în alte minerale precum: aurostibit (AuSb₂), aurcuprid (Cu₃Au), anyuiit (AuPb₂), novodneprite (AuPb₃), hunchunite (Au₂Pb). Frecvent se asociază cu cuarț (nisip topit) sau pirită (sulfură de fier), ca martori ai unui proces magmatic.

EXTRACȚIE: Aurul nativ masiv (pepite) se separă densimetric, prin spălare și topire în lingouri. Aurul microscopic se extrage prin dizolvare în cianuri, urmată de dizolvare în acid azotic, pentru a separa aurul de argint. O altă metodă simplă este prin amalgamare cu mercur, urmată de distilarea mercurului prin fierbere. În ambele cazuri, cianura și mercurul se recuperează (sunt foarte scumpe și foarte toxice). Rafinarea se poate face și prin electroliză (procedeul Wohlwill). Sunt exploatabile zăcămintele începând de la 0,5 ppm (0,5 mg/kg), dar tipic se exploatează doar zăcăminte cu peste 1-5 ppm aur. Aurul începe să fie vizibil cu ochiul liber doar când concentrația depășește 30 ppm. Costurile medii pentru extracție sunt în jur de 320 dolari/uncie. Circa 20 % din producția anuală provine din reciclări industriale.

PRODUCȚIE ANUALĂ: 3600 tone/an. Principalii producători sunt (în tone): China (330), Australia (320), Rusia (320), Canada (220), SUA (170), Mexic (120), Kazakhstan (120), Africa de Sud (110), Peru (100), Uzbekistan (100). Rezervele mondiale exploatabile sunt estimate la 52 000 de tone. Aur se poate produce prin fuziune sau fisiune nucleară (alchimie modernă), dar la un preț de cost nerezonabil.

VALOARE ECONOMICĂ: Pentru aurul de 24 de carate, prețul mediu oscilează în ultimul deceniu între 1200-2000 dolari/uncie (42-72 dolari/gram). Pentru aurul inferior, prețul scade proporțional cu puritatea. Față de secolul trecut, prețul aurului a crescut cu 400 % și se estimează o creștere în continuare (resursele globale fiind limitate).

UTILIZĂRI: 50 % pentru bijuterii (1700 tone), 40 % ca instrument bancar, 10 % în industrie (360 t), în

aplicații electrotehnice și în microelectronică. Alte aplicații: oglinda telescoapelor spațiale, filtru pentru infraroșii, colorații histologice și microscopie electronică cu aur coloidal, în aplicații fotografice, ca scut împotriva radiațiilor, folie protectoare pentru sateliți, pentru CD-uri de înaltă calitate, galvanizare (suflare cu aur), în reacții catalitice heterogene (similar cu platina), în amprentologie.

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: În general se consideră că aurul nu interacționează cu substanțele organice, dar studii recente demonstrează că există interacțiuni cu diferitele substanțe secretate de plante sau microorganisme. De exemplu, extracte din plante (lemongrass) se utilizează pentru producția de nanoparticule (nanoprisme) de aur coloidal. Mai mult, aurul poate fi dizolvat parțial în ape cu conținut humic mare, sau cel puțin se acoperă cu o peliculă de material organic greu de îndepărtat (se spală în soluție de carbonat de potasiu 5 %). Diferite studii au demonstrat activitatea antitumorală a unor preparate de aur coloidal, tapetat cu anticorpi specifici, în cea mai mare parte prin efectul asupra țesutului necrotic asociat cu proliferările maligne.

TOXICITATE: Aurul metalic este inert față de țesuturile organice și trece neasimilat prin tubul digestiv în caz de ingestie, voluntară sau involuntară. Prin contact prelungit cu pielea, se formează o peliculă foarte fină de aur semitransparent și pielea se colorează în albastru (urma de verighetă). Clorura de aur este însă solubilă și are efecte hepato și nefro toxice. Cianurile de sodiu și potasiu utilizate pentru extracția aurului sunt extrem de toxice, dar nu prin conținutul în aur ci prin cianuri. În medicina dentară, aurul utilizat pentru coroane nu este alergizant, dar în lipsa oxigenului dentina se ramolește și dintele se colorează în negru, de la țesutul necrotic. Nu este inflamabil și nu întreține arderea, dar fumul sau vaporii emanați pot fi extrem de toxici. Incendiile se pot stinge cu mijloace curente, inclusiv cu apă.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Salopetă, bonetă, ochelari sau mască de față. Nu sunt necesare măsuri speciale pentru păstrare sau manevrare. În condiții normale nu reacționează cu alte substanțe, dar nu trebuie amestecat cu hrana sau lichidele consumate. Aurul utilizat în gastronomie este doar o măsură a inconștienței, chiar dacă impactul asupra sănătății este minim. Tot aurul neutilizat se reciclează, iar rezidurile nu se deversează în sistemul de canalizare sau la gheana de gunoi.

PROTECȚIA MEDIULUI: Pentru fiecare gram de aur produs se consumă în medie 25 Kw de energie electrică. Pentru fiecare kilogram de aur extras prin minerit se eliberează în atmosferă 16 tone de CO₂, în timp ce prin reciclare pentru fiecare kilogram de aur produs se eliberează circa 53 kilograme de CO₂. Cianurile utilizate pentru extracție au provocat mai multe accidente ecologice, atunci când bazinele de decantare au cedat și cianura a poluat apa râurilor. Pentru fiecare uncie de aur, se poluează mediul cu circa 30 tone de steril, bogat în cadmiu, plumb, zinc, cupru, arsen și mercur. Sterilul conține și numeroase sulfuri, care în contact cu apa produc vapori de acid sulfuric ce contaminează apele freactice sau atmosfera.

ISTORIC: Cele mai vechi obiecte sau unelte din aur ciocănit au fost produse cu circa 10 000 de ani în urmă, imediat după sfârșitul ultimei ere glaciare. Primele ateliere pentru prelucrarea aurului s-au dezvoltat cu circa 3000 de ani în urmă, în Asia și în Egiptul Antic. Strabo (64 îen-24 en) descrie în lucrarea sa intitulată Geografia, primele instalații de spălare a aurului, la triburile germanice, cu covoare din blană de oaie (lâna de aur). Primele monede din aur s-au bătut în Lydia, cu circa 600 de ani în urmă (cu cap de leu). Lucius Seneca (Quaestiones Naturales) și Pliniu cel Bătrân (Historia Naturales) au fost printre autorii latini care s-au ocupat de mineralogia aurului, iar Împăratul Augustus (61 îen-14 en) a postulat primul standard pentru aur (Aureus). În primul secol al erei noastre, doar în Spania erau deschise peste 500 de mine de aur (au spălat peste 600 000 m³ de nisipuri aurifere). Theophrastus a descris în anul 300 primul amalgam cu mercur, iar Vitruvius a utilizat mercurul pentru a separa aurul de alte metale. Imperiile Bizanțului și Islamului s-au construit pe credințe religioase și aur, pentru a genera apoi primele confruntări militare la scară mondială (cruciadele). Epoca Renașterii a contribuit la dezvoltarea Geologiei ca știință, iar Revoluția Industrială a fost cea care a transformat aurul din metal de preț în materie primă. Depozitele de aur din America, Australia sau Africa au

generat migrații furibunde ale căutătorilor de aur și apariția primelor orașe fundamentate pe exploatarea aurului. Știința modernă a adus mijloacele tehnice pentru evaluarea aurului din Sistemul Solar și Univers dar și despre electrochimia metalelor grele și prețioase. Pete 66 % din aurul extras în toate timpurile a fost exploatat după anul 1950.

DIVERSE: De mii de ani, aurul a fost utilizat ca unitate monetară pentru schimbul de valori economice. Standardul internațional pentru aur (acoperirea în aur a monedei) a debutat în anul 1873, când Imperiul German a decis să facă tranziția de la talerul german Nordic și guldenul german Sudic la marca germană. În acel moment, moneda diferitelor țări ale Europei se evalua astfel: lira sterlină 7,32 g aur, talerul german 1,07 g aur, francul francez 0,29 g aur, dolarul american 1,5 g aur, guldenul olandez 0,6 g aur, lira turcească 6,61 g aur, florinul austriac 0,6 g aur, rubla rusească 0,77 g aur. De exemplu, SUA avea un depozit în aur de 50 tone, pentru a garanta 33 333 333 333 de dolari puși în circulație sub formă de bancnote. Între anii 1849-1889 au fost puși în circulație și dolari din aur (90 %), cu diametrul de 13 mm. În cazul monedelor din aur, cu valoare intrinsecă egală sau mai mare decât cea nominală, nu mai este nevoie de depozit bancar. În cursul celor două războaie mondiale și în perioadele de criză economică, standardul în aur nu a mai putut fi respectat, astfel că bancnotele s-au devalorizat într-un ritm fulminant. Astfel, acoperirea în aur a monedei circulante reflectă cel mai fidel stabilitatea economică de moment. Valoarea totală a bancnotei emisă pe piață nu trebuie să depășească depozitul de aur din Banca Națională. Schimburile valutare (conversia unei monede în alta) se fac în strânsă corelație cu standardul (echivalentul) în aur al monedei respective.

BIBLIOGRAFIE:

- | | |
|--------------------|---|
| E. Macdonald | Handbook of gold exploration and evaluation |
| Peter Bernstein | The Power of Gold The History of an Obsession |
| J. Evans | A history of jewellery |
| C. Corti et all | Gold Science and Applications |
| R.P. Foster | Gold Metallogeny and Exploration |
| E.W. Kemmerer | Gold and the Gold Standard |
| B.J. Eichengreen | The Gold Standard in Theory and History |
| J. Katz, F. Holmes | Goldwatcher Demystifying Gold Investing |
| Susan la Niece | Gold |
| J. Yannopoulos | The Extractive Metallurgy of Gold |
| Mike Adams | Advances in Gold Ore Processing |
| Fabian Mohr | Gold Chemistry Applications and Future Directions in the Life Sciences |
| E.S. Clark et all | The Crystal structure of gold (III) chloride |
| C. Louis et all | Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology |
| L. Dykman et all | Gold nanoparticles in biomedical applications |
| S. Shankar et all | Biological synthesis of triangular gold nanoparticles |
| Zhen Ma, Sheng Dai | Heterogenous Gold Catalysts and Catalysis |
| V. Glotov et all | Causes and environmental impact of the gold tailings dam failure at Krakamken |
| Taotao Zou et all | Chemical biology of anticancer gold (III) and gold (I) complexes |
| C.W. Corti | Recovery and refining of gold jewellery scraps and wastes |
| S. A. Wahab et all | The environmental impact of gold mines |
| carlroth.com | Gold Safety Data Sheet |

80. Mercur

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 80, simbol chimic Hg (hydrargyrum), grupa 12 (II B), perioada 6, bloc (orbital) d, număr CAS 7439-97-6, număr CE 231-106-7, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p⁶, 4d¹⁰, 4f¹⁴, 5s², 5p⁶, 5d¹⁰, 6s² are 2, 8, 18, 32, 18, 2, electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 200,59 u, rază atomică 151 picometri, rază de covalență 132 (+/- 5) pm, rază Van der Waals 155 pm, număr de oxidare -2, +1, +2, amfoteric, slab bazic, prima energie de ionizare 1007 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1809 kJ/mol, a treia energie de ionizare 3325 kJ/mol, a patra energie de ionizare 4684 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 5905 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 7390 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 8970 kJ/mol, a opta energie de ionizare 11000 kJ/mol, a noua energie de ionizare 12900 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 14 800 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: linii caracteristice atomului de mercur la 253,65 nm și la 435,85 nm. Spectrul integral se întinde de la 200,19 nm la 799,86 nm cu linii ample la 202,23 nm, 204,23 nm, 222,47 nm, 226,22 nm, 240,76 nm, 255,28 nm, 260,31 nm, 284,77 nm, 294,71 nm, 365,02 nm, 542,53 nm (NIST), respectiv de la 184,95 nm la 794,44 nm cu linii ample la 222,47 nm, 284,77 nm, 312,57 nm, 365,01 nm, 576,96 nm, 579,96 nm (Kurucz).

PROPRIETĂȚI FIZICE: argintiu, greu, lichid, lucios, punct de topire -38,8 grade Celsius (243 K), punct de fierbere 356,6 grade Celsius (629,8 K), densitate solid 14,184 g/cm³, densitate lichid 13,54 g/cm³, energia de fuziune 2,29 kJ/mol, energia de vaporizare 59,11 kJ/mol, capacitatea termică molară 27,98 kJ/mol, volum molar 14,82 cm³/mol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 60,4 micrometri/(mK), viteza sunetului 1451 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 42 C (315 K), 10 Pa la 77 C (350 K), 100 Pa la 120 C (393 K), 1000 Pa la 176 C (449 K), 10 000 Pa la 247 C (523 K), 100 000 Pa la 356 C (629 K).

STRUCTURĂ: (solid) cristale rombohedrale cu a=3,005 Å și un unghi romboherdal de 70,53 grade. Cinabru formează cristale rombohedrale cu dimensiuni de până la 10 cm, tabulare groase sau piramidal aplatizate, cu unitatea a=4,14 Å, c=9,49 Å și Z=3, mai rar este granular, masiv.

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 961 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de 1 x 10E+6 S/m, diamagnetic, electronegativitate 2,00 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de -33,44 x 10E-6 cm³/mol, conductivitatea termică este de 8,30 W/(m-K), căldura specifică este de 138 J/(kg-K).

PROPRIETĂȚI MECANICE: nu este cazul (este un lichid greu compresibil)



ALTE PROPRIETĂȚI: Este singurul metal în stare lichidă la zero grade Celsius, cu energie de fuziune și energie de vaporizare foarte mici, bun conducător de electricitate dar slab conducător de căldură, prin solidificare volumul scade cu 3,59 %, iar densitatea crește cu 0,6 g/cm³, în stare solidă este moale, maleabil și ductil, majoritatea metalelor plutesc pe mercur, în timp ce aurul, platina, plumbul și uraniul se colectează la

bază.

IZOTOPI: Sunt descriși 49 de izotopi ai mercurului, dintre care 7 sunt stabili: Hg196 (0,15 %), Hg198 (10 %), Hg199 (16,9 %), Hg200 (23,1 %), Hg201 (13,2 %), Hg202 (29,7 %), Hg204 (6,82 %), iar Hg194 se înjumătățește în 444 ani și Hg203 se înjumătățește în 46 de zile. Toți izotopii au 80 de protoni și 90-136 de neutroni, după cum urmează: Hg170 (90, 0,08 ms), Hg171 (91, 0,08 ms), Hg172 (92, 0,42 ms), Hg173 (93, 1,1 ms), Hg174 (94, 2 ms), Hg175 (95, 10,8 ms), Hg176 (96, 20,4 ms), Hg177 (97, 127 ms), Hg178 (98, 0,269 s), Hg179 (99, 1,09 s), Hg180 (100, 2,58 s), Hg181 (101, 3,6 s), Hg182 (102, 10,83 s), Hg183 (103, 9,4 s), Hg184 (104, 30,6 s), Hg185 (105, 49,1 s), Hg186 (106, 1,38 s), Hg187 (107, 1,9 min), Hg188 (108, 3,25 min), Hg189 (109, 7,6 min), Hg190 (110, 20,5 min), Hg191 (111, 49 min), Hg192 (112, 4,85 ore), Hg193 (113, 3,8 ore), Hg194 (114, 444 ani), Hg195 (115, 10,53 ore), Hg196 (116, stabil), Hg197 (117, 64 ore), Hg198 (118, stabil), Hg199 (119, stabil), Hg200 (120, stabil), Hg201 (121, stabil), Hg202 (122, stabil), Hg203 (123, 46,59 zile), Hg204 (124, stabil), Hg205 (125, 5,14 min), Hg206 (126, 8,15 min), Hg207 (127, 2,9 min), Hg208 (128, 42,5 min), Hg209 (129, 37 s), Hg210 (130, 10 min), Hg211 (131, 26 s), Hg212 (132, 1 min), Hg213 (133, 1 s), Hg214 (134, 1 s), Hg215 (135, 1 s), Hg216 (136, 100 ms). Izotopii Hg170-Hg175 se dezintegrează alfa (la Pt). Izotopii Hg176-Hg189 se dezintegrează alfa (la Pt) sau beta plus (la Au). Izotopii Hg190-Hg195 se dezintegrează beta plus (la Au) sau prin captură electronică (la Au). Izotopii Hg205-Hg216 se dezintegrează beta minus (la Tl). Izotopi înrudiți sunt cei ai platinei (Pt166-Pt185), aurului (Au176-Au197) și taliului (Tl203-Tl216). Izotopul Hg180 se divide și prin fisiune spontană, la Kr80 și Ru100 (mai puțin de 1 %).

ALIAJE: (amalgamuri) cu aur, platină, platină, zinc, mangan, cupru, aluminiu, potasiu, sodiu

ABUNDENȚĂ: Este al 67-lea element ca abundență în scoarța terestră, la o concentrație medie de 0,085 ppm (85 micrograme/kg). În solurile urbane însă concentrația medie este de zece ori mai mare (0,88 ppm). În apa mărilor și oceanelor concentrație medie este de 3×10^{-11} kg/kg (30 nanograme/litru). În corpul omenesc urmele detectabile de mercur totalizează circa 6 mg. Deși este un metal rar, prin lipsa de reacție cu alte elemente chimice mercurul se concentrează gravimetric în zăcăminte, până la concentrații de 0,1-2,5 %, de mii de ori mai mult decât concentrația medie din scoarță, fiind astfel relativ ușor de exploatat.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Energii de ionizare puțin mai mari decât pentru aur, cu excepția energiei pentru starea 2 de oxidare, cea a majorității compușilor săi. Nu se oxidează în apă și aer, nu reacționează cu majoritatea acizilor, dar se dizolvă în acid sulfuric concentrat și în apă regală. Reacționează cu hidrogenul sulfurat sau cu sulful nativ, pentru a produce sulfură de mercur (cinabru). Se amestecă (alamgamează) cu majoritatea metalelor, mai puțin cu fierul,

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (Hg₂O), halogenuri (HgF₂, HgCl₂, HgBr₂, HgI₂, Hg₂F₂, Hg₂Cl₂, Hg₂Br₂, Hg₂I₂), hidruri (HgH₂, Hg₂H₂), selenuri (HgSe), telururi (HgTe), sulfuri (Hg₂S), nitrați (Hg₂(NO₂)₂), sulfați (Hg₂SO₄), amide (Hg₂(NH₂)Cl), hidroxizi (Hg(OH)₂), tiocianați (Hg(SCN)₂)

COMPUȘI ORGANICI: etilmercur, dimetilmercur, acetat, amide, oxicianuri, thiomersal

RESURSE MINERALE: Rar ca mercur nativ, metalic. Cel mai răspândit mineral este cinabru (HgS) cu o concentrație medie de 86 % Hg. În petzit (Ag₃AuTe₂) realizează concentrații de 0-2 %. Mai este exploatabil din zăcăminte de galenă (sphalerite), livingstonit, calomel, eugenite, kulymite, coccinite, corderoit, montroidit, potarite. În total sunt 104 minerale cu conținut în mercur, dintre care 56 sunt sulfuri sau sulfați, 21 sunt halogenuri și 5 sunt fosfați.

EXTRACȚIE: Din cinabru, prin încălzire în atmosferă de oxigen, cu formare de dioxid de sulf.

PRODUCȚIE ANUALĂ: 1200 tone/an. Principalii producători sunt: China (1000 t), Tadjikistan (100 t), Peru (30 t), Norvegia (20 t), Kyrgyzstan (6 t), Maroc (2 t). În cursul istoriei, graficul de exploatare a fost însă altul. De exemplu, în era colonială doar în colonia Potosi (Peru) s-au vărsat peste 45 000 de tone de mercur, în cursul exploatărilor de aur și argint. În zilele noastre, mercurul risipit reprezintă o avere, mai valoroasă decât argintul extras.

VALOARE ECONOMICĂ: prețul mediu începe de la 7-10 dolari/gram și poate atinge 50-125 dolari/gram, în funcție de nevoile de piață. În medie, mercurul lichid se vinde la 30-45 dolari/gram.

UTILIZĂRI: sinteze chimice (clor, sodă caustică), aparate de măsură și control, electrotehnică, lămpi fluorescente, oglinzi, explozivi (fulminatul de mercur), agent de răcire în reactoare nucleare, baterii, arta fotografică, bactericid și fungicid

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Mercurul este toxic pentru toate organismele vii, dar studii sistematice s-au făcut doar în cazul peștilor și al moluștelor, deoarece prin filtrarea unor volume foarte mari de apă aceste organisme se intoxică prin bioacumulare. În primul rând sunt afectate speciile cu o durată lungă de viață: tonul, peștele spadă, rechinul, balena sau delfinul. Algele marine acumulează și ele mercur metilic, ca sursă de intoxicație apoi pentru întregul lanț trofic. În organismele superioare, mercurul se acumulează în țesutul adipos, proporțional cu vârsta animalului. Pescărușii, păsările de baltă și vulturii de mare se intoxică la rândul or prin consumul de pește mort sau contaminat. În medie, heringul conține 1 ppm mercur (1 mg/kg), iar rechinul ceva mai mult. Concentrația crește însă mult în cazul peștelui capturat din ape intens poluate. Unele specii de bacterii sunt capabile să metileze mercurul din cinabru, în special în prezența unor minerale bogate în fier (hematit).

TOXICITATE: Mercurul metalic este relativ inert în contact cu pielea și mucoasele și este puțin adsorbabil în tubul digestiv (mai puțin de 0,01 %) în schimb vaporii de mercur sunt toxici și ușor de adsorbit prin tractul respirator (peste 80 %). În cazul expunerii cronice, manifestările toxice (tremor, insomnie, labilitate emoțională) apar începând de la concentrații de 0,7-42 micrograme/m³. Principalele organe afectate sunt creierul, rinichiul și ficatul. În cazul intoxicației cronice nasul și buzele se colorează roșu aprins, cade părul, unghiile și dinții prezintă tulburări trofice, apar tulburări de memorie și motilitate. Pe cale digestivă intoxicația are aloc aproape exclusiv prin compuși organomercuriali, în special prin consumul de pește din ape poluate industrial. Diagnosticul se precizează când concentrația plasmatică depășește 6 micrograme/litru (peștii pot conține 200 micrograme/kg). Nu arde și nu întreține arderea, dar emană vapori extrem de toxici.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Salopetă, bonetă, mănuși, ochelari, mască de față, mască respiratorie. Mercurul lichid sau compușii săi nu se manevrează fără mijloace de protecție, se păstrează în containere speciale, marcate cu semne de avertizare. În cazul expunerii profesionale, concentrația maximă admisibilă în aerul inspirat este de 0,02 mg/m³ pentru mercurul metalic și de 0,01 mg/m³ pentru compușii organomercuriali. DL50 este de 27 mg/m³ în aerul inspirat. Alimentele comercializate nu trebuie să conțină mai mult de 1 ppm (1 mg/litru) mercur, în cazul peștilor și fructelor de mare, respectiv 0,002 ppm (0,002 mg/l) în cazul apei potabile și al alimentelor lichide. Tratamentul intoxicațiilor se face cu agenți chelatori (DMPS, DPCN, BAL). Incendiile se pot stinge cu mijloace curente, dar masca respiratorie este obligatorie.

PROTECȚIA MEDIULUI: Față de 0,01-0,02 micrograme/m³ cât este concentrația medie în aerul atmosferic, în orașele poluate concentrația vaporilor de mercur poate atinge 0,523 micrograme/m³ (de 250 de ori mai mult). Circa 65 % din mercurul atmosferic provine din termocentrale pe cărbune, 11 % din minele de aur, 7 % din instalații metalurgice și 7 % din fabricile de ciment. Dintre sintezele industriale, cel mai toxic este cel pentru fabricarea clorurii de vinil. Gazele de eșapament și fumul de țigară contribuie radical la poluarea mediului și prin vapori de mercur. În sedimentul râului Tamisa (Londra) au fost măsurate concentrații de până la 12 mg/kg (cu o medie de 2 mg/kg), iar în sedimentele marine se ating concentrații de 9 mg/kg. În apele uzate

din instalații de tratare, concentrația poate atinge 2,25 micrograme la litru. În Uniunea Europeană, cantitatea maximă de mercur admisă în componentele electronice nu trebuie să depășească 1000 ppm (1 g/kg), iar în cazul bateriilor limita admisă este de 5 ppm (5 mg/kg). Termometrele și aparatele de măsură cu mercur au fost scoase din uz.

ISTORIC: Sulfura de mercur (cinabru) a fost cunoscută din Antichitate și utilizată ca pigment, sau ca otrăvă, de exemplu pentru conservarea mumiilor din Egipt. În China, Împăratul Qin Shi Huang Di a fost înmormântat împreună cu mari cantități de mercur lichid (probabil pentru a putea decanta aurul și în lumea de apoi). Mercur lichid a fost descoperit și în Mexic, sub piramida Teotihuacan, semn că era utilizat pe scară largă și de către populația Maya. Denumirea științifică provine de la grecescul hydrargyros, cu semnificația de argint lichid, iar cea de mercur este în asociere cu planeta Mercur și cu zeul Mercur al comerțului. Exploatarea mercurului a fost în permanență în paralel cu procesul de purificare a aurului. În Evul Mediu, mercurul s-a bucurat de o atenție specială din partea alchimistilor, în încercarea lor de a produce aur. Transmutația este posibilă în zilele noastre, în reactoare nucleare, dar la costuri mai mari decât ale aurului produs. Georgius Agricola a descris extracția din cinabru și o parte din fenomenele toxice, în lucrarea sa *De Re Metallica* (1556). Începând cu anul 1663, Toricelli a produs primul barometru, urmat apoi de termometre și alte aparate de măsură. Prima intoxicație masivă cu mercur, din sedimentul apelor uzate, a avut loc în anul 1950, în Japonia. În epoca modernă s-au descris aplicații ale mercurului în fizica nucleară.

DIVERSE: Intoxicația cu mercur este cunoscută din cele mai vechi timpuri. Au fost identificate fragmente organice din epoca Neolitică ce prezintă urmele intoxicației cu mercur. Împăratul Tang Xuanzong a murit intoxicat cu mercur, după ce a înghițit argint viu pentru a deveni nemuritor. Pliniu cel Bătrân a notat că pigmentul roșu denumit cinabru este otrăvitor și că muncitorii trebuie să poarte măști din piele atunci când tăbăcesc sau vopsesc pieile cu acest praf. Celebrul chimist suedez, Carl Scheele a murit intoxicat cu mercur, la vârsta de 43 de ani, și mulți pălării au plătit cu viața utilizarea nitrului de mercur pentru a desprinde părul de pe pieile animale în procesul de fabricare a fetruului. În anul 1810, marinarii de pe vasul HMS *Triumph* au suferit o intoxicație colectivă cu mercur, după ce mai multe burdufuri cu mercur s-au spart și întreaga punte inferioară s-a contaminat cu vapori de mercur. Numeroși bijutieri și meșteri aurari s-au intoxicat cu mercur atunci când au utilizat un amalgam Au-Hg pentru a polei cu aur diferite obiecte. Celebru este cazul Catedralei Sfântul Isaac din Saint Petersburg, unde 60 de lucrători au murit în timp ce au poleit cu aur cupola. Utilizat în medicină ca diuretic sau bactericid, mercurul a produs mai multe decese decât vindecări. În epoca modernă, primele intoxicații cu mercur din ape poluate au apărut după anul 1950, în Japonia, cu peste 21 000 de cazuri, în regiunea Minamata. Primele intoxicații prin consum de pește au fost descrise în anul 1975, iar primele intoxicații cu vapori de mercur emanați din componente electronice au fost descrise după anul 2008 (în cursul reciclării metalelor prețioase).

BIBLIOGRAFIE:

- | | |
|----------------------|---|
| L. Kozin, S. Hansen | Mercury Handbook Chemistry, Applications and Environmental Impact |
| M. Parsons et all | A Brief History of mercury and Its Environmental Impact |
| C. Alpers et all | Mercury Contamination from Historic Gold Mining in California |
| W. Hillebrand et all | The mercury minerals from Terlingua, Texas |
| M. Brendt et all | Mercury and mining in Minnesota |
| R. Hazen et all | Mercury (Hg) mineral evolution |
| Nicholas Robins | Mercury, Mining, and Empire |
| A. Avila et all | Cinnabar in Mesoamerica: poisoning or mortuary ritual ? |
| N. Pervukhina et all | Crystal chemistry of mercury (I) and mercury (II) minerals |
| A. Ballester et all | Mercury extraction from cinnabar ores using hydrobromic acid |
| MS. Bank | Mercury in the environment: pattern and process |

G. Liu et all	Environmental Chemistry and Toxicology of Mercury
N.F. Mott	The electrical properties of liquid mercury
N. Gaston et all	The lattice structure of mercury: Influence of electronic correlation
M. Sadeghi et all	Overview of mercury radionuclides and nuclear model calculations
Linduo Zhao et all	Mercury Adsorption on Minerals and Its Effect on Microbial Methylation
N.J. Langford et all	Toxicity of mercury
Gui Bin Jiang et all	Mercury Pollution in China
T. Suzuki et all	Advances in Mercury Toxicology
R. Harris et all	Ecosystem Responses to Mercury Contamination
I. Wagner Dobler	Bioremediation of Mercury Current Research and Industrial Applications
carlroth.com	Mercury Safety Data Sheet

81. Talii

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 81, simbol chimic Tl, grupa 13 (IIIA), perioada 6, bloc (orbital) p, număr CAS 7440-28-0, număr CE 231-138-1, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p⁶, 4d¹⁰, 4f¹⁴, 5s², 5p⁶, 5d¹⁰, 6s², 6p¹ are 2, 8, 18, 32, 18, 3, electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 204,38 u, rază atomică 170 picometri, rază de covalență 145 (+/- 7) pm, rază Van der Waals 196 pm, număr de oxidare -5, -2, -1, +1, +2, +3, amfoteric, slab bazic, prima energie de ionizare 589,36 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1971 kJ/mol, a treia energie de ionizare 2880 kJ/mol, a patra energie de ionizare 4934 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 6040 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 7720 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 9450 kJ/mol, a opta energie de ionizare 11200 kJ/mol, a noua energie de ionizare 13000 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 15 200 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: linie intensă, caracteristică atomului de taliiu la 535,05 nm. Spectrul integral se întinde de la 210,5 nm la 781,58 nm, cu linii ample la 253,09 nm, 276,79 nm, 351,92 nm (NIST), respectiv de la 231,59 nm la 671,38 nm cu linii ample la 276,79 nm, 291,83 nm, 322,98 nm, 351,92 nm, 535,05 nm (Kurucz).

PROPRIETĂȚI FIZICE: argintiu, greu, solid, moale, punct de topire 304 grade Celsius (577 K), punct de fierbere 1473 grade Celsius (1746 K), densitate solid 11,85 g/cm³, densitate lichid 11,22 g/cm³, energia de fuziune 4,14 kJ/mol, energia de vaporizare 165 kJ/mol, capacitatea termică molară 26,32 kJ/mol, volum molar 17,248 cm³/mol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 29,9 micrometri/(mK), viteza sunetului 818 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 609 C (882 K), 10 Pa la 704 C (977 K), 100 Pa la 824 C (1097 K), 1000 Pa la 979 C (1252 K), 10 000 Pa la 1188 C (1461 K), 100 000 Pa la 1485 C (1758 K).

STRUCTURĂ: cristale prismatice hexagonale strâns împachetate. Cristalele de lorandit sunt prismatice, tabulare, monoclinice cu a=12,29 Å, b=11,31 Å, c=6,1 Å și unghi beta=104 grade.

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 0,18 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de 6,7 x 10E+6 S/m, diamagnetic, electronegativitate 1,62 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de -50,9 x 10E-6 cm³/mol, conductivitatea termică este de 46,1 W/(m-K), căldura specifică este de 125 J/(kg-K).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 43 GPa, rezistență la torsiune 2,8 GPa, duritate Moh 1,2 (litiu, talc, ghips), duritate Brinell 26,5-44,7 MPa, modul de elasticitate Young 8 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: foarte bun conducător de electricitate și căldură, maleabil, sectil (se taie cu cuțitul), cu luciu metalic, în aliaje cu Ba, Ca și Cu prezintă proprietăți superconductive la temperaturi înalte

IZOTOPI: Sunt descriși 41 de izotopi, dintre care doi sunt stabili Tl203 (29,5 %) și Tl205 (70,5 %), iar Tl204 se înjumătățește la 3,78 ani. Taliul face parte din seria de dezintegrare a uraniului, ca ultim element al dezintegrării Bi213 sau Bi209. Toți izotopii au 81 de protoni și 95-135 de neutroni, după cum urmează: Tl176 (95, 2,4 ms), Tl177 (96, 18 ms), Tl178 (97, 255 ms), Tl179 (98, 437 ms), Tl180 (99, 1,09 s), Tl181 (100, 2,9 s), Tl182 (101, 2 s), Tl183 (102, 6,9 s), Tl184 (103, 9,7 s), Tl185 (104, 19,5 s), Tl186 (105, 40 s), Tl187 (106, 51 s), Tl188 (107, 71 s), Tl189 (108, 2,3 min), Tl190 (109, 2,6 min), Tl191 (110, 20 min), Tl192 (111, 9,6 min), Tl193 (112, 21,6 min), Tl194 (113, 33 min), Tl195 (114, 1,16 ore), Tl196 (115, 1,84 ore), Tl197 (116, 2,84 ore), Tl198 (117, 5,3 ore), Tl199 (118, 7,42 ore), Tl200 (119, 26,1 ore), Tl201 (120, 72,91 ore), Tl202 (121, 12,23 zile), Tl203 (122, stabil), Tl204 (123, 3,78 ani), Tl205 (124, stabil), Tl206 (125, 4,2 min), Tl207 (126, 4,77 min), Tl208 (127, 3,05 min), Tl209 (128, 2,16 min), Tl210 (129, 1,3 min), Tl211 (130, 80 s), Tl212 (131, 31 s), Tl213 (132, 24 s), Tl214 (133, 11 s), Tl215 (134, 10 s), Tl216 (135, 6 s). Izotopii Tl176-Tl177 se dezintegrează prin emisie protonică (la Hg) sau alfa (la Au). Izotopii Tl178-Tl186 se dezintegrează alfa (la Au) sau beta plus (la Hg). Izotopii Tl187-Tl202 se dezintegrează beta plus (la Hg), Izotopii Tl206-Tl216 se dezintegrează beta minus (la Pb). Izotopi înrudiți sunt cei ai mercurului (Hg175-Hg204), aurului (Au172-Au183) și plumbului (Pb204-Pb215).

ALIAJE: cu mercur, pentru termometre la temperaturi joase (se solidifică la -60 C), cu aur și mercur (amalgamare pentru poleire cu aur), cu Cu, Al, Zn, Ni sunt asemănătoare cu aliajele plumbului (au solubilitate foarte redusă), cu Ca și Mg (cu solubilitate foarte mare), cu lantan (punct de topire la 1260 C), cu Ag, Au, Cd, Sn (pentru aliaje cu punct de topire scăzut 130-300 C), cu Ba, Ca și Cu în superconductori la temperaturi înalte.

ABUNDENȚĂ: Este al 60-lea element ca abundență în scoarța terestră, la o concentrație medie de 0,85 ppm (0,85 mg/kg), de zece ori mai abundent decât mercurul și argintul, de cinci ori mai abundent decât cadmiul. În solurile urbane, concentrația este puțin mai mare, adică 1,1 ppm (1,1 mg/kg) iar în apa mărilor și oceanelor concentrația medie este de $1,9 \times 10^{-11}$ (19 nanograme/litru) comparabilă cu mercur, plumb sau bismut. În apele curgătoare concentrația medie este de 10-15 nanograme/litru. În corpul omenesc se găsesc în total 0,5 mg, compușii săi fiind însă extrem de toxici (la nivel mitocondrial).

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Prima energie de ionizare este mică, comparabilă cu Na (495), aluminiu (577), calciu (589) sau stronțiu (549). Cea de a treia energie de ionizare este mai mică decât a multor metale ușoare, comparabilă cu vanadiu (2830), crom (1987), arsen (2735). În prezența aerului se oxidează rapid spre o tentă gri-albăstrui (se păstrează în ulei). În contact cu apa formează hidroxid. Se dizolvă ușor în acid azotic sau în acid sulfuric cu formare de săruri. În acid clorhidric se acoperă cu un strat de clorură de taliu, insolubilă.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (Tl_2O , Tl_2O_3), halogenuri (TlF , $TlCl$, $TlBr$, TlI_3), azide (TlN_3), hidroxizi ($TlOH$, $Tl(OH)_3$), sulfuri (Tl_2S), telururi (Tl_2Te), hidruri (TlH), nitrați ($TlNO_3$, $Tl(NO_3)_3$), sulfați (Tl_2SO_4)

COMPUȘI ORGANICI: ciclopentani, acetat, malonat, formiat

RESURSE MINERALE: Principala sursă minerală este mineralul hidrotermal denumit lorandit ($TlAs_2$), cu un conținut în Tl de 58-60 %. Alte minerale rare ce conțin taliu (thallium) sunt: crookesite ($TlCu_7Se_4$), carlinite (Tl_2S), weissbergite ($TlSb_2S_2$), simonite ($TlHgAs_3S_6$), hutchinsonite ($TlPbAs_5S_9$), avicennite (Tl_2O_3), bukovite ($Cu_{12}Fe_4Tl_2Se_4$), christite ($TlHgAs_3S_3$), fangite ($Tl_3As_4S_4$). În total sunt 89 de minerale cu conținut în taliu, dintre care 73 sunt sulfuri sau sulfați. Tipic se extrage din argile sau roci granitice, ca produs secundar din zăcăminte polimetalice sulfuroase, împreună cu plumb, zinc sau cupru.

EXTRACȚIE: Se extrage din zăcăminte de plumb sau cupru și din pirită, prin digestie în acid sulfuric

PRODUCȚIE ANUALĂ: 10 tone/an. În Europa, dintre producători cei mai semnificativi sunt: Germania, Marea Britanie, Belgia, Olanda. China, Kazakhstan și Rusia sunt cei mai mari producători pe plan mondial, dar schimburile comerciale sunt limitate.

VALOARE ECONOMICĂ: 7400 dolari/kilogram (7-8 dolari/gram)

UTILIZĂRI: ca bactericid sau rodontocid, sticlă reflectorizantă, fotorezistori (conductibilitatea scade sub acțiunea radiațiilor infraroșii), bolometre (detectarea radiațiilor IR), semiconductori (ca agent de dopaj), detectoare de radiație gamma, superconductori (TBCCO), pentru scintigrafie cardiacă, în baterii cu magneziu, galvanizări cu aur (amalgamare), densimetrie roci (soluție Clerici cu densitate de 4,25 g/cm), ca aditiv în lămpi cu halogen, separarea diamantelor naturale

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Taliul este unul dintre cele mai toxice elemente pentru organismele vii. Apariția oxidului de taliu în mediu se datorează exploataării unor zăcăminte minerale, cum sunt de exemplu cele de pirită, unde concentrația în taliu poate atinge 1,1 mg/g. Efectele toxice au loc în special la nivel mitocondrial, prin competiție cu ionul de potasiu. Plantele pot concentra taliul din sol, prin bioacumulare, dar astfel de situații sunt rare, doar în vecinătatea unor mine de plumb, zinc sau cupru.

TOXICITATE: Este extrem de toxic ca urmare a interferenței cu metabolismul ionilor de potasiu. Taliul metallic este coroziv pentru piele și mucoasele respiratorii, dar principalul pericol îl reprezintă vaporii de taliu și compușii săi hidrosolubili, mult mai ușor de asimilat. Intoxicația începe de la concentrații plasmatice de 1 microgram/litru, dar poate atinge valori de 1-10 mg/litru în cazul intoxicațiilor accidentale. Efecte toxice clare se observă de la 500 micrograme/litru. Este fără gust sau miros, motiv pentru care a fost utilizat ca otrăvă, în locul arsenului. Loranditul conține ambele metale, fiind celebre în istorie cazurile de otrăvire cu "rubinul" unui inel, dizolvat în vin. La concentrații de peste 15 mg/m³ în aerul inspirat prezintă un risc imediat pentru viață și sănătate. În caz de ingestie DL50 este de 15 mg/kg corp. Principalele organe afectate sunt: sistemul nervos, plămânul, inima, ficatul și rinichiul. Primele semne de intoxicație sunt: vărsături, diaree, căderea părului, tulburări trofice ale unghiei și pielii. Nu arde dar în cursul incendiilor elimină vapori și gaze toxice. Incendiile se pot stinge cu mijloace curențe (aparatură pentru respirație este obligatoriu).

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Salopetă, bonetă, mănuși, ochelari sau mască de față, mască respiratorie. Cu soluțiile lichide se lucrează sub nișă, în condiții de ventilare activă (sau în aer liber bine ventilat). Taliul se absoarbe prin piele (mănușile sunt obligatorii). Toate produsele și compușii se păstrează în recipiente speciale marcate cu semne speciale (cap de mort). În caz de intoxicație accidentală, tratamentul se poate face cu Albastru de Prusia, prin hemodializă și hemoperfuzie. Potasiul acționează competitiv asupra receptorilor și

favorizează eliminarea pe cale urinară. În cazul expunerii profesionale, concentrația maximă admisibilă în aerul inspirat este de 0,1 mg/m³. Suprafețele contaminate se spală cu multă apă.

PROTECȚIA MEDIULUI: Depozitele de taliu sunt rare iar cantitățile exploatare sunt foarte mici, astfel că impactul asupra mediului este neglijabil. Situații de mediu pot să apară strict în vecinătatea minelor, cum a fost cazul minei Lanmuchang din China, unde cantități semnificative de taliu, mercur și arsen s-au infiltrat în sol și au atins în depozitele aluviale concentrații de 100 ppm, iar în unele sedimente au atins 10-3700 ppm (3,7 g/kg). În apele freatice de adâncime taliul a atins concentrații de 13-1102 micrograme/litru, față de 0,005 micrograme/litru cât este concentrația normală în apele dulci. Plantele pot concentra compușii taliului, cele mai mari concentrații fiind determinate la varză (494 ppm), urmată de ardei, salată verde, orez și porumb. Dacă se consumă astfel de vegetale, aportul zilnic poate atinge 2,7 mg, adică de 60 de ori doza obișnuită din alimentație, susceptibilă pentru apariția fenomenelor toxice.

ISTORIC: A fost descoperit spectroscopic în anul 1861, de către William Crookes și Claude Auguste Lamy. Ca urmare a spectrului său de emisie verde strălucitor, a fost denumit thallium, de la grecescul thallos (lăstar). Ambii cercetători au fost distinși cu câte o medalie pentru noua descoperire. Mult timp, taliul a fost utilizat doar ca otravă, pentru deratizare, dar după câteva accidente fatale a fost retras din uz (nu se eliberează fără prescripție). Aliajele cu alte metale au fost studiate începând cu secolul XX, cele mai interesante proprietăți fiind cele superconductoare, studiate începând cu anul 1957 (J.L. Snider et al), respectiv în aliaje ternare începând cu anul 1973 (Allender et al). În anul 1986, Bednorz și Muller au fost distinși cu premiul Nobel pentru un prim aliaj superconductor la temperaturi înalte. La scurt timp a fost identificat aliajul Tl-Ba-Cu-O, apoi aliajul Tl-Ca-Ba-Cu-O (1988),

DIVERSE: Cu proprietăți fizice intermediare între mercur și plumb și proprietăți chimice asemănătoare aluminiului sau galiului, taliul a fost inclus în numeroase aliaje experimentale, binare sau ternare, fără a se găsi însă aplicații la scară industrială. Aliajul cu mercur (Tl 8,5 %) scade semnificativ punctul de topire (la -60 C) și a fost utilizat în termometrie. Aliajele cu plumb (Tl 20 %) rezistă bine la atacul acizilor și sunt utilizate pentru anodul băilor de electroliză, sau pentru lipituri și suduri (electrozi de sudură) în cazul conductelor de apă. Aliajele cu argint (Tl 10-20 %) rezistă bine la oxidarea în aer și la atacul cu acizi, se pot utiliza pentru bijuterii. Aliaje cu aur și argint (Tl 0,05-5 %) se utilizează uneori pentru contacte electrice fără scântee. Aliajele cu magneziu (Tl 3-12 %) sunt mai ușor de turnat în matrițe și au rezistența mecanică augmentată. Aliajele de tip Tl-Ba-Ca-Cu au proprietăți superconductoare, la temperatura ambiantă și la temperaturi superioare, cu interesante perspective pentru dezvoltarea unor vehicule cu levitație magnetică. Prin aplicarea unui câmp magnetic intens, elementele diamagnetice din sol se pot reorienta pentru a forma o pernă diamagnetică naturală (nu este necesară o cale de rulaj).

BIBLIOGRAFIE:

Migaszewski, Galuszka	Abundance and fate of thallium and its stable isotopes in the environment
V.V. Ivanov et al	Review of Thallium, its Geochemistry, Mineralogy and Geochemical Provinces
A.J. Downs	Chemistry of aluminium, gallium, indium and thallium
M. Ikramuddin et al	Thallium: A potential guide to mineral deposits
A. Hermann, J. Yakhmi	Thallium Based High Temperature Superconductors
H.E. Howe, A. Simth	Properties and Uses of Thallium
J.L. Snider	Atomic Heats of Normal and Superconducting Thallium
J.P. Zhang et al	Structure and polytypes in thallium superconductors
J.L. Jorda et al	Formation of Thallium 1223 Superconductors
S.C. Speller	Thallium based high temperature superconductors for microwave applications
Syahrul Humaidi	Development of TBCCO high temperature superconductor
Jia-Su Wang et al	High Temperature Superconducting Magnetic Levitation

Francis Moon	Superconducting Levitation Applications to Magnetic Transportation
William Harter et all	Levitation effects involving high thallium based superconductors
Frans Wackers	Thallium 201 Myocardial Imaging in the Coronary Unit
A. John Peter et all	Thallium: a review of public health and environmental concerns
Juan Liu et all	Thallium pollution in China and removal technologies for waters
Sergey Korotkov	Mitochondria as a Key Intracellular Target of Thallium Toxicity
Tangfu Xiao	Environmental Impact of Thallium
labchem-wako.fujifilm.com	Thallium Standard Solution Safety Data Sheet

82. Plumb

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 82, simbol chimic Pb, grupa 14 (IVA), perioada 6, bloc (orbital) p, număr CAS 7439-92-1, număr CE 231-100-4, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p⁶, 4d¹⁰, 4f¹⁴, 5s², 5p⁶, 5d¹⁰, 6s², 6p² are 2, 8, 18, 32, 18, 4, electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 207,2 u, rază atomică 175 picometri, rază de covalență 146 (+/- 5) pm, rază Van der Waals 202 pm, număr de oxidare -4, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, amfoteric, prima energie de ionizare 715,60 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1450,42 kJ/mol, a treia energie de ionizare 3081 kJ/mol, a patra energie de ionizare 4084 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 6640 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 8000 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 9660 kJ/mol, a opta energie de ionizare 11600 kJ/mol, a noua energie de ionizare 13300 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 15 200 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: linii caracteristice atomului de plumb la 368,37 nm și 405,81 nm. Spectrul integral se întinde de la 202,20 nm la 722,90 nm cu linii ample la 217 nm, 220,35 nm, 261,42 nm, 280,20 nm, 368,35 nm (NIST), respectiv de la 179,67 nm la 854,50 nm, cu linii ample la 179,67 nm, 182,21 nm, 217 nm, 261,42 nm, 280,2 nm, 357,27 nm, 406,21 nm, 560,89 nm (Kurucz).

PROPRIETĂȚI FIZICE: gri lucios, greu, solid, moale, maleabil, punct de topire 327,46 grade Celsius (600 K), punct de fierbere 1749 grade Celsius (2022 K), densitate solid 11,34 g/cm³, densitate lichid 10,66 g/cm³, energia de fuziune 4,77 kJ/mol, energia de vaporizare 179,5 kJ/mol, capacitatea termică molară 26,65 kJ/mol, volum molar 18,268 cm³/mol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 28,9 micrometri/(mK), viteza sunetului 1190 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 705 C (978 K), 10 Pa la 815 C (1088 K), 100 Pa la 956 C (1229 K), 1000 Pa la 1139 C (1412 K), 10 000 Pa la 1387 C (1660 K), 100 000 Pa la 1754 C (2027 K).

STRUCTURĂ: cristale cubice cu fețe centrate și unitatea a = 495,08 pm, atomii au tendința de a se lega unii de alții (catenare) pentru a forma lanțuri sau structuri poliedrice

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 208 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de 4,55 x 10E+6 S/m, diamagnetic, electronegativitate 1.87 (+2)-2,33 (+4) (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de -23x 10E-6 cm³/mol, conductivitatea termică este de 35,3 W(m-K), căldura specifică este de 129 J/(kg-K).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 46 GPa, rezistență la torsiune 5,6 GPa, duritate Moh 1,5 (litu, talc, ghips), duritate Brinell 38-50 MPa, modul de elasticitate Young 16 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: moale și ductil, proprietăți mecanice slabe, dar cu puțin mai mari decât pentru taliiu, punctul de topire mai scăzut decât pentru metalele comune, dar mai mare decât pentru Hg și Tl, este un slab conducător de electricitate și căldură, este superconductor la temperaturi sub 7 K.

IZOTOPI: Sunt descriși 40 de izotopi ai plumbului dintre care 4 sunt stabili: Pb204 (1,40 %), Pb206 (24,1 %), Pb207 (22,1 %), Pb208 (52,4 %), iar alți 3 izotopi au un timp de înjumătățire măsurat în ani: Pb202 (52 000 ani), Pb205 (17 milioane de ani), Pb210 (22 ani). Toți izotopii au 82 de protoni și 96-136 neutroni, după cum urmează: Pb178 (96, 0,23 ms), Pb179 (97, 3,9 ms), Pb180 (98, 4,5 ms), Pb181 (99, 45 ms), Pb182 (100, 60 ms), Pb183 (101, 535 ms), Pb184 (102, 490 ms), Pb185 (103, 6,3 s), Pb186 (104, 4,82 s), Pb187 (105, 15,2 s), Pb188 (106, 25,5 s), Pb189 (107, 51 s), Pb190 (108, 71 s), Pb191 (109, 1,33 min), Pb192 (110, 3,5 min), Pb193 (111, 5 min), Pb194 (112, 12 min), Pb195 (113, 15 min), Pb196 (114, 37 min), Pb197 (115, 8,1 min), Pb198 (116, 2,4 ore), Pb199 (117, 90 min), Pb200 (118, 21,5 ore), Pb201 (119, 9,33 ore), Pb202 (120, 52 500 ani), Pb203 (121, 51,8 ore), Pb204 (122, stabil), Pb205 (123, 17,3 milioane ani), Pb206 (124, stabil), Pb207 (125, stabil), Pb208 (126, stabil), Pb209 (127, 5,25 ore), Pb210 (128, 22,2 ani), Pb211 (129, 36,1 min), Pb212 (130, 10,64 ore), Pb213 (131, 10,2 min), Pb214 (132, 26,8 min), Pb215 (133, 2,34 min), Pb216 (134, 1,65 min), Pb217 (135, 20 s), Pb218 (136, 15 s). Izotopii Pb178-Pb180 se dezintegrează alfa (la Hg). Izotopii Pb181-Pb196 se dezintegrează alfa (la Hg), sau beta plus (la Tl). Izotopii Pb197-Pb202 se dezintegrează beta plus (la Tl), Izotopii Pb209-Pb218 se dezintegrează beta minus (la Bi). Izotopi înrudiți sunt cei ai mercurului (Hg174-Hg193), taliului (Tl181-Tl205) și bismutului (Bi209-Bi218). Izotopul Pb208 este cel mai mare nucleu atomic stabil, fiind capătul de serie al dezintegrării Toriului232, iar izotopii Pb206 și Pb207 încheie seriile de dezintegrare naturală a U238 respectiv Ac227. Mici cantități de izotopi radioactivi (Pb 209, Pb210, Pb211, Pb212, Pb214) se găsesc și în natură, ca membrii cu durată scurtă de viață ai seriilor de dezintegrare a actinidelor. Plumbul și izotopii săi reprezintă cea mai ieftină sursă pentru producerea de alți radioizotopi.

ALIAJE: 1. aliaje naturale sunt: altait (PbTe), anyuiite (AuPb₂), clauthalit (PbSe), helmutwinkelit (PbZn₂As₂O₈), kufahrte (PtPb), macedonit (PbTiO₃). 2. aliaje metalurgice: cu Sn (pentru lipituri și suduri), cu Ag (anticoroziv, anod electrolitic), cu As (scuturi anti-radiație), cu Ba și Ca (scuturi anti-radiație), cu Bi (pentru lipituri de metal pe sticlă), cu Ca (ca anticoroziv), cu Cu (pentru protecție cablaje), cu Sb (pentru creșterea rezistenței mecanice), cu Te (pentru protecție cablaje), cu Zn (pentru rezistență mecanică crescută) 3. aliaje ternare: Pb-Sn-Ca, Pb-Sb-Sn, Pb-Sn-Ag, Pb-Sb-Ag (pentru lipituri și suduri).

ABUNDENȚĂ: Este al 36-lea element ca abundență în scoarța terestră, la o concentrație medie de 14 ppm (14 mg/kg), de 4 ori mai rar decât cupru și de 4 ori mai abundent decât uraniu. În solurile urbane, concentrația medie este patru ori mai mare (54,5 ppm), mai mult decât cupru (39 ppm) sau litiu (49,5 ppm). În apa mărilor și oceanelor concentrația medie este de 3 x10E-11 (30 nanograme/litru), comparabilă cu mercur, bismut și taliiu. În organismul uman sunt în total circa 120 mg de plumb (2mg/kg), dar plumbul nu este un microelement esențial, dimpotrivă este toxic. În masa vegetală concentrația normală este sub 4 mg/kg (4 ppm). În atmosferă, concentrația normală nu depășește 0,1 micrograme/m³. În Sistemul Solar concentrația medie a fost estimată la 0,000121 ppm, mai mult decât mercur sau aur sau orice alte metale grele.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Energii de ionizare comparabile sau mai mari decât ale metalelor comune, ceva mai mici pentru stările de oxidare +2 și +4, stări prezente în majoritatea compușilor stabili. Expus la aer se oxidează, este relativ puțin reactiv, amfoteric.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (PbO, Pb₃O₄, PbO₂), halogenuri (PbCl, PbCl₂, PbCl₃, PbCl₄), sulfuri (PbS₂, PbS), carbonați (PbCo₃, Pb₃(CO₃)₂(OH)₂), sulfatați (PbSO₄)

COMPUȘI ORGANICI: tetrametil plumb, tetraetil plumb

RESURSE MINERALE: Minerale bogate în plumb sunt: miniu de plumb (100 %), galena (87 %), ceruzit (83 %), leadhilit (82-83 %), piromorfit (81-83 %), caledonit (70 %), crocoit (69 %), anglezit (68-73 %), altait (58-63 %), boulangerit (56 %), linarit (56 %), wulfenit (54-61 %), nagyagit (53-58 %), semseyit (51-53 %), bournit (42-44 %), jamesonit (40-43 %), cosalit (38-42 %), fizelyt (38 %), freislebenit (30-40 %), fullopit (28-30 %), andorit (22-24 %), uraninit (0-14 %). În total există peste 1075 de minerale cu un conținut oarecare în plumb, în marea lor majoritate sub formă de oxizi sau sulfuri polimetalice. Galena și miniu de plumb au fost resursele principale în trecut, dar în prezent majoritatea depozitelor exploatare mai au circa 3-8 % plumb.

EXTRACȚIE: Galena este sursa preferențială de extracție a plumbului, prin procedee metalurgice, de cele mai multe ori asociat cu argint, aur sau zinc. Circa 50 % din producția anuală se obține în prezent prin reciclare, în special din baterii pentru autovehicole.

PRODUCȚIE ANUALĂ: peste 4,5 milioane de tone/an. Principalii producători sunt (în mii de tone metrice): China (1 900), Australia (440), SUA (270), Mexic (270), Peru (250), India (220), Rusia (200), Bolivia (90), Turcia (70), Suedia (70), Tadjikistan (50), Iran (50). Rezervele mondiale sunt estimate la circa 2 miliarde de tone, dintre care doar 88 milioane de tone sunt exploatabile.

VALOARE ECONOMICĂ: în jur de 2 dolari/kg (2025 dolari/tona metrică).

UTILIZĂRI: baterii, lipituri și suduri, sticlă colorată și cristal, muniție de război, scuturi antiradiație, greutate standard, unelte de pescuit, leș pentru nave și scafandri, suprafețe anticorozive, bronzuri și aliaje metalice ușor de prelucrat metalic, obiecte de uz casnic (tacâmuri), obiecte de artă și sculpturi, matrițe, ștanțe, ștampile, tablă și streșină pentru acoperișuri, lubrifianți și rulmenți, izolare fonică și împotriva vibrațiilor, agent de răcire în reactoare nucleare, vată de plumb, tipărituri, vopsele, vitralii, nanoparticule fotocatalitice, semiconductori

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu are nici un rol cunoscut în biologia umană. Sărurile de plumb sunt ușor adsorbabile iar plumbul ajuns în circulație se depozitează în oase. Eliminarea se face prin urină sau prin scaun, dar durează câteva săptămâni. Multe dintre plante pot concentra plumbul în țesuturile lor fără nici un impact asupra dezvoltării, reprezentând astfel o sursă secundară de intoxicație. Acumularea de plumb în sol afectează însă germinarea semințelor, încetinește dezvoltarea, reduce dezvoltarea rădăcinilor, afectează negativ procesele de fotosinteză și respirație tisulară. Plantele (*Sinopsis alba*, *Raphanus sativus*, *Cannabis sativa*) pot contribui la decontaminarea solurilor, în special în combinație cu un tratament chelator (EDTA 5 mmol/kg). Cerealele contribuie cel mai mult la aportul de plumb prin alimente (0,3-2,4 micrograme/kg corp) dar nu reprezintă un factor de risc pentru sănătate decât în cazul femeilor gravide (asupra embrionilor).

TOXICITATE: Intoxicația cu plumb (saturnism) se poate produce prin contact direct cu plumbul metalic (prin tegument, ingestie sau inhalare), dar mai ales prin contact cu compușii săi hidrosolubili, fie prin inhalare, fie prin ingestie. Manifestările se instalează lent, prin bioacumulare (circa 120 mg de plumb sunt și

în organismele sănătoase), se manifestă prin: dureri osoase și articulare, constipație, cefalee, tulburări de atenție și memorie, infertilitate, anemie, nefropatie tubulară, convulsii până la comă. Concentrația maximă admisă în plasmă este de 10 micrograme/dl (3,5 micrograme/dl la copii), iar terapia cu agenți chelatori se recomandă începând de la 45 micrograme/dl. În cursul incendiilor, plumbul nu arde și nu întține arderea, dar emană vapori extrem de toxici. Incendiile pot fi stinse cu mijloace curente, dar aparatul de respirație este obligatoriu. Bateriile cu plumb prezintă risc de incendiu, sau chiar explozie, atunci când sunt reîncărcate excesiv. Cărțile ilustrate mai vechi decât anul 1850 pot conține plumb până la 15 100 mg/kg, intoxicația se face pe cale inhalatorie. Cânepa (*Cannabis sativa*) poate concentra plumbul din sol de 31-105 ori, până la concentrații de 1053 mg/kg. Vinul medieval conținea plumb până la 80 mg/litru, fiind responsabil pentru "colica Pictonum".

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Salopetă, bonetă sau cască, manuși, ochelari sau mască de față, mască respiratorie, evitarea expunerii la praf sau vapori de plumb, monitorizarea aerului atmosferic și a concentrației plasmatică, tratament chelator. Calciul, fierul și zincul acționează competitiv cu plumbul și eliberează centrul activ al enzimelor inactivate prin plumb (ferrochelataze, hidroxilaze, acid sintetaze). Hemodializa este recomandabilă în cazul intoxicațiilor acute involuntare. În cazul expunerii profesionale, concentrația maximă admisă în aerul inspirat este de 0,15 mg/m³. La peste 100 mg/m³ praful de plumb prezintă un pericol imediat pentru viață și sănătate. În caz de ingestie involuntară, DL50 este de 2000 mg/kg corp. Fenomenele toxice încep însă de la doze totale de peste 600 mg. În apa potabilă concentrația plumbului trebuie să fie sub 0,01 mg/litru.

PROTECȚIA MEDIULUI: O statistică din anul 2010 a estimat că pentru fiecare locuitor al planetei există circa 8 kg de plumb încorporat în obiecte sau disipat în mediul antropic (circa 64 milioane de tone), dintre care 20-150 kg/locuitor în țările dezvoltate și 1-4 kg/locuitor în țările aflate în curs de dezvoltare. Dintre acestea, circa 44 000 de tone ajung în fiecare an în cimitirele de mașini și alte 70 000 de tone ajung în mediu prin deșeurile unor operațiuni miniere. Chiar și reciclarea plumbului din baterii este o sursă secundară de poluare. În țările civilizate, peste 99 % din plumbul stocat în baterii auto este reciclat, dar în majoritatea cazurilor reciclarea nu depășește 60 %. La scară globală, circa 2-5 milioane de oameni își pierd viața anual ca urmare a unei intoxicații cu plumb.

ISTORIC: Plumbul metalic a fost cunoscut încă din Epoca Neolitică, descoperit accidental ca plumb nativ. În Antichitate, egiptenii și grecii au utilizat săruri de plumb ca pigmenți naturali în producția de ceramică și sticlă. Sub formă de aliaje (bronzuri) a fost utilizat pentru producția de vase și obiecte ornamentale, sau monede, apoi ca unități de măsură pentru greutate. Imperiul Roman a exploatat în cei 1000 de ani de existență circa 80 000 de tone de plumb, cu diverse aplicații. Printre altele, coloanele templelor erau formate din discuri de marmură, consolidate între ele printr-un miez de plumb (turnau plumb topit într-un orificiu central). În epoca prefeudală au fost la modă sicriile din plumb și aur, închise în sarcofage. Primele proiectile din plumb au fost utilizate pentru prăștii și vârfuri de săgeată, urmate apoi de gloanțe și alice pentru flinte și muschete. Primele țevi de apă din plumb s-au produs în epoca medievală, în paralel cu apariția primelor litere pentru tipar și a primelor ștanțe pentru gravuri. Intoxicația cu plumb a fost cunoscută încă din timpul lui Vitruvius (sec I en), dar producătorii de vin au continuat să utilizeze săruri de plumb pentru îndulcirea și conservarea vinului, chiar dacă această practică era interzisă prin bulă papală. Vopselele pe bază de plumb au fost la modă în Epoca Industrială, spre a fi interzise începând cu deceniul al VII-lea al secolului XX. În epoca modernă, s-a adăugat tetraetil de plumb în benzină, pentru a crește cifra octanică, fapt responsabil pentru poluarea solurilor urbane la concentrații de 4 ori mai mari decât cele naturale.

DIVERSE: Un rol hotărâtor în epoca modernă l-au avut bateriile reîncărcabile (acumulatoarele) cu plumb, inventate în anul 1859 de fizicianul francez Gaston Plante. Primele baterii inventate de Gaston Plante s-au utilizat pentru a ilumina vagoanele de tren pe timpul opririi în stație. Acidul sulfuric a fost înlocuit cu un gel electrolitic începând cu anul 1920, iar în deceniul următor au apărut primele aparate de radio portabile (cu

galenă de plumb în loc de diodă). Reacția electrochimică are loc între o placă din plumb și o placă din oxid de plumb, separate între ele printr-un mediu acid (acid sulfuric diluat). Din reacție rezultă sulfat de plumb (PbSO_4) și apă (H_2O) cu eliberare de energie ($E=2,05 \text{ V}$). Un mol de plumb (207 g) eliberează astfel circa 400 kJ de energie, sau 83,4 amperi/oră pentru fiecare kilogram de baterie cu tensiunea de 2 volți (sau 13,9 amperi/oră în cazul bateriilor de 12 volți). Teoretic se obțin 167 watts/oră pentru fiecare kilogram de reactanți, dar practic acumuloarele eliberează doar în jur de 30-40 watts/oră (în funcție de vechimea electrolitului). Energia chimică este stocată în acidul sulfuric, dar trebuie înmprospătat periodic. Dacă se aplică un curent electric, reacția are loc în sens invers și bateria se reîncarcă. Dacă se aplică un curent prea mare, are loc electroliza apei, cu eliberare de oxigen și hidrogen, cu risc de incendiu. Peste 3 milioane de tone de plumb se utilizează anual în producția de baterii (peste 320 de milioane de baterii/an).

BIBLIOGRAFIE:

Jerome Nriagu	Lead and Lead Poisoning in Antiquity
Bruce R. Doe	Lead Isotopes
J. Casas, J. Sordo	Lead Chemistry, Analytical Aspects, Environmental Impact and Health Effects
Pipat Chooto	Lead Chemistry
S. Guruswamy	Engineering Properties and Applications of Lead Alloys
T.R. Crompton	Battery Reference Book
Detchko Pavlov	Lead-Acid Batteries Science and Technology
Joey Jung et all	Lead-Acid Battery Technologies
G. Elango et all	Green synthesis and photocatalytic activity of lead nanoparticles
P.Richardson, C.Dell	Semiconducting Characteristics of Galena Electrodes
F.Nas, M. Ali	Lead on plants in terms of growing and biochemical parameters
J. Breen, C. Stroup	Lead Poisoning Exposure, Abatement, regulations
B. Kos et all	Phytoextraction of lead, zinc and cadmium from soil by selected plants
I. Seregín et all	Histochemical Investigation of Cadmium and Lead Distribution in Plants
Colin Hayes	Best Practice Guide on the Control of lead in Drinking Water
Mark Payne	Lead in drinking water
Jan Alexander et all	Scientific Opinion on Lead in Food
Josef Eisinger	Lead and Wine. Eberhard Gockel and the colica Pictonum
Joel Schwartz et all	Costs and Benefits of Reducing Lead in Gasoline
Pranay Kathuria	Lead Nephropathy
Andrew Turner	Lead and mercury in historical books and their contribution to dust contamination
D.K. Gupta et all	Lead in Plants and the Environment
carlroth.com	Lead Safety Data Sheet

83. Bismut

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 83, simbol chimic Bi, grupa 15 (VA), perioada 6, bloc (orbital) p, număr CAS 7440-69-9, număr CE 231-177-4, configurație electronică $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 4f^{14}, 5s^2, 5p^6, 5d^{10}, 6s^2, 6p^3$ are 2, 8, 18, 32, 18, 5, electroni pe stratul de valență

ATOMUL: masă atomică 208,98 u, rază atomică 156 picometri, rază de covalență 148 (+/- 4) pm, rază Van der Waals 207 pm, număr de oxidare -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5, amfoteric slab acid, prima energie de ionizare 702,95 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1611,6 kJ/mol, a treia energie de ionizare 2466 kJ/mol, a patra energie de ionizare 4378 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 5292 kJ/mol, a șasea energie de ionizare

8530 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 9940 kJ/mol, a opta energie de ionizare 11800 kJ/mol, a noua energie de ionizare 13800 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 15 500 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: linii caracteristice atomului de bismut la 293,83 nm, 298,90 nm, 302,46 nm și 306,77 nm. Spectrul integral se întinde de la 202,11 nm la 796 nm cu linii ample la 223,06 nm, 289,80 nm, 293,83 nm, 306,77 nm (NIST), respectiv de la 195,47 nm la 472,25 nm cu linii ample la 289,80 nm, 293,87 nm, 302,46 nm (Kurucz).

PROPRIETĂȚI FIZICE: gri cu irizații, greu, solid, moale, punct de topire 271,5 grade Celsius (544,7 K), punct de fierbere 1564 grade Celsius (1837 K), densitate solid 9,78 g/cm³, densitate lichid 10,05 g/cm³, energia de fuziune 11,30 kJ/mol, energia de vaporizare 179 kJ/mol, capacitatea termică molară 25,52 kJ/mol, volum molar 21,307 cm³/mol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 13,4 micrometri/(mK), viteza sunetului 1790 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 668 C (941 K), 10 Pa la 768 C (1041 K), 100 Pa la 892 C (1165 K), 1000 Pa la 1052 C (1325 K), 10 000 Pa la 1265 C (1538 K), 100 000 Pa la 1562 C (1835 K).

STRUCTURĂ: cristale rombohedrale cu $a=b=c=4,74$ Å și unghiuri de 57,237 grade, dispuse tabular în trepte sau în spirală, în formă pură formează cristale piramidale în trepte (hopper). Sub presiune, cristalele devin monoclinice (la 2,55 GPa), apoi tetragonale (la 2,7 GPa) și în final cubice cu fețe centrate (la 7,7 GPa).

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 1290 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de $0,77 \times 10E+6$ S/m, diamagnetic, electronegativitate 2,02 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de $-280 \times 10E-6$ cm³/mol, conductivitatea termică este de 7,97 W/(m-K), căldura specifică este de 121 J/(kg-K).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 31 GPa, rezistență la torsiune 12 GPa, duritate Moh 2,25 (lemn, plastic, ghips), duritate Brinell 70-95 MPa, modul de elasticitate Young 32 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: mai ușor decât plumbul, cu punct de topire mai scăzut, se contractă puțin în starea lichidă, slab conducător de electricitate și căldură, proprietăți mecanice slabe dar puțin mai tare decât plumbul, este cel mai diamagnetic dintre elemente ($-16,6 \times 10E-5$ SI), dar mai puțin decât carbonul pyrolytic ($-40,9 \times 10E-5$ SI). Are cel mai ridicat coeficient Hall (pentru curentul indus) de un câmp magnetic și are proprietăți semiconductoare, reflectivitate 58-73 % (între 400-700 nm).

IZOTOPI: Sunt descriși 41 de izotopi și numeroși izotopi metastabili, dintre care doar Bi209 (100 %) este stabil. Alți trei izotopi au un timp lung de înjumătățire: Bi210m ($3 \times 10E+6$ ani), Bi208 ($3,6 \times 10E+5$ ani) și Bi207 (31,55 ani). Toți izotopii au 83 de protoni și 101-141 de neutroni, după cum urmează: Bi184 (101, 13 ms), Bi185 (102, 0,003 ms), Bi186 (103, 14,8 ms), Bi187 (104, 37 ms), Bi188 (105, 60 ms), Bi189 (106, 688 ms), Bi190 (107, 6,3 s), Bi191 (108, 12,4 s), Bi192 (109, 34,6 s), Bi193 (110, 67 s), Bi194 (111, 95 s), Bi195

(112, 182 s), Bi196 (113, 5,1 min), Bi197 (114, 9,33 min), Bi198 (115, 10,3 min), Bi199 (116, 27 min), Bi200 (117, 36,4 min), Bi201 (118, 108 min), Bi202 (119, 1,72 ore), Bi203 (120, 11,76 ore), Bi204 (121, 11,22 ore), Bi205 (122, 15,31 zile), Bi206 (123, 6,25 zile), Bi207 (124, 32,9 ani), Bi208 (125, 3,68 x 10 E+5 ani), Bi209 (126, 2 x10E+19 ani), Bi210 (127, 5 zile), Bi211 (128, 2,14 min), Bi212 (129, 60,55 min), Bi213 (130, 45,59 min), Bi214 (131, 19,9 min), Bi215 (132, 7,6 min), Bi216 (133, 2,17 min), Bi217 (134, 98,5 s), Bi218 (135, 33 s), Bi219 (136, 8,7 s), Bi220 (137, 9,5 s), Bi221 (138, 2 s), Bi222 (139, 3 s), Bi223 (140, 1 s), Bi224 (141, 1 s). Izotopii Bi184-Bi185 se dezintegrează alfa (la Tl). Izotopii Bi186-Bi196 se dezintegrează alfa (la Tl) sau beta plus (la Pb). Izotopii Bi197-Bi208 se dezintegrează beta plus (la Pb), Izotopii Bi210-Bi224 se dezintegrează beta minus (la Po). Izotopi înrudiți sunt cei ai taliului (Tl180-Tl210), plumbului (Pb184-Pb210) și poloniului (Po210-Po224). Izotopii Bi210-Bi215 apar în natură ca membri ai seriilor de dezintegrare pentru Ac, Ra, Th sau Np.

ALIAJE: cu staniu, plumb, cadmiu (pentru lipituri sau sudură), cu cupru (Cu 94-99 %, Bi 1-6 % pentru bronzuri foarte rezistente la coroziune)

ABUNDENȚĂ: Este al 71-lea element ca abundență în scoarța terestră, la o concentrație medie de 0,0086 ppm, de zece ori mai puțin decât mercur (0,085 ppm) sau argint (0,075 ppm), dar de două ori mai abindent decât aurul (0,004 ppm). În solurile urbane concentrația medie este aproape dublă (1,12 ppm), iar în apa mărilor și oceanelor concentrația medie este 2 x10E-11 kg/kg (20 nanograme/litru). În organismul uman sunt în total circa 0,5 mg de bismut, dar nu este un microelement esențial.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Cele de a treia și a cincea energii de ionizare sunt mai mici decât pentru plumb. Cea de a cincea este mai mică decât a majorității metalelor, comparabilă doar cu molibden (5257) și stibiu (5400). Reactivitatea chimică este asemănătoare cu a arsenului și stibiului, formează compuși în special cu oxigenul și sulfurul. În atmosferă de oxigen arde cu flacără iar oxizii rezultați formează un fum galben. Nu reacționează cu aerul sau cu apa la temperatura ambiantă. În contact cu apa, la temperaturi de peste 200 C eliberează hidrogen, iar cu halogenii reacționează la temperaturi de peste 500 C. Se dizolvă în acid sulfuric concentrat sau în acid clorhidric în prezența oxigenului.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (Bi2O3, BiO2, BiO3, Bi8O24), halogenuri (BiF3, BiCl3, BiBr3, BiI3, BiF5, Bi4I4), sulfuri (Bi2S3), oxicloriguri (BiOCl), oxinitrat (BiONO3), vanadat (BiVO4), hidruri (BiH3), carbonați (Bi2CO3O2), fosfați (BiPO4), silicați (Bi4Si3O12)

COMPUȘI ORGANICI: bismut subsalicilat

RESURSE MINERALE: se găsește în natură ca bismut nativ (99 %) sau în minerale precum: bismite (Bi2O3 89,7 %), eulitin-agricolite (Bi2O3 82-84 %), grunlingit-joseite (Bi4TeS3 78 %), bismutină (Bi2S3 76-82 %), csiklovait-tetradymite (Bi2Te2S 60-67 %), emplectit (Cu2SBi2S3 62-64 %), cosalite (Pb2Bi2S3 40-43 %), maldonit (Au2Bi 34-37 %). În total, bismutul este prezent în 240 de specii minerale, dintre care 151 compuși cu sulf, 34 arsenati, fosfați sau vanadați, 24 oxizi și 5 compuși halogenați. Tipic se formează în vene de alterare hidrotermală, împreună cu Co, Ni, Ag și Sn.

EXTRACȚIE: În cea mai mare parte (17 000 tone) ca produs secundar de rafinare în procesul de extracție al altor metale (Cu, Sn, Mb, W), mai rar prin procesarea unor zăcăminte de bismutină sau bismut. Tipic se comercializează sub formă de lingouri nerafinate, cu un conținut în bismut în jur de 10 %, din care se purifică prin electroliză (procedeul Betts).

PRODUCȚIE ANUALĂ: peste 20 000 de tone, principalii producători fiind: China (16 000), Laos (2 000), Vietnam (2000), Coreea de Sud (950), Mexic (540), Japonia (480), Kazakhstan (220).

VALOARE ECONOMICĂ: În secolul trecut prețul a oscilat între 5-10 dolari/kilogram, iar în ultimul deceniu a oscilat între 20-30 dolari/kg.

UTILIZĂRI: 70 % în industria chimică (pigmenți, cosmetice, produse farmaceutice), 30 % în aliaje cu punct foarte jos de topire (metal Wood, metal Rose, bronzuri), ca înlocuitor al plumbului în oricare dintre aplicațiile acestuia, în superconductori (BSCCO), semiconductori (Bi₂Te₃), ca scintilator gamma (Bi₄Ge₃O₁₂), catalizator pentru fibre acrilice, electrocatalizator (CO₂ la CO), materiale dielectrice, optoelectronică (fibre optice).

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu are nici un rol biologic cunoscut, dar este metabolizat competitiv cu plumbul sau stronțitul fiind însă mult mai puțin toxic. Prin proprietățile sale antibacteriene, în special asupra unor specii de E-Coli, bismutul se utilizează uneori în tratamentul apelor uzate. Solurile contaminate cu bismut sunt biologic inactive. Numeorase preparate antibiotice și antiseptice au în componență compuși ai bismutului.

TOXICITATE: Bismutul metalic (plasă sau pudră) este iritant, caustic, pentru piele, mucoase și ochi, iar în caz de incendiu produce fum și vapori toxici. Este mai puțin toxic decât plumbul sau stibiul. Intoxicația cu bismut se manifestă prin fenomene neuro-psihiice: delir, psihoză, ataxie, mioclonie, convulsii. În secolul trecut a fost utilizat extensiv în produse farmaceutice, în special topice locale, dar prezența sa în organism nu este tocmai inocentă, iar bismutul astfel irosit nu poate fi reciclat. În prezent, există însă alternative terapeutice mult mai ieftine și mai eficiente. Problema toxicității se pune mai ales în mediul industrial, unde este totuși de 15 ori mai puțin toxic decât plumbul. Bismutul pudră este inflamabil la temperaturi de peste 200 C.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Salopetă, bonetă, mănuși, ochelari sau mască de față, mască respiratorie. Pentru evitarea incendiilor trebuie păstrat la adăpost de căldură, suprafețe încinse, flacără sau scântee, țigară aprinsă. În caz de incendiu, se utilizează exclusiv nisip, cenușă sau pudră extincătoare. Apa alimentează incendiul sau chiar prezintă risc de explozie. În cazul exonerii profesionale concentrația maximă admisă în aerul inspirat este de 4 mg/m³, iar de la concentrații de peste 13 mg/m³ prezintă un risc imediat pentru sănătate. Pentru fauna aquatică, concentrația toxică începe de la 17,5 mg/litru (în apele reziduale) iar intoxicația acută se manifestă începând de la concentrații de 100 mg/litru. În caz de ingestie accidentală DL50 este de 2000 mg/kg corp. Pe timpul transportului containerele se marchează cu semne de avertizare pentru produse inflamabile.

PROTECȚIA MEDIULUI: Dacă ajunge în mediul natural, bismutul are proprietăți bactericide, motiv pentru care a fost utilizat extensiv în tratamentul infecțiilor intestinale sau cutanate. Cantitățile de bismut ce ajung în mediu ca urmare a preparatelor pentru tratamentul ulcerului nu au un impact semnificativ asupra mediului, dar nici nu se justifică economic sau medical. Igiena alimentației contribuie mult mai mult la vindecarea ulcerului decât un tratament antimicrobian de scurtă durată urmat de un nou dezechilibru alimentar. Asemănător cu aurul, bismutul este un metal rar, ce trebuie utilizat doar în aplicații justificate economic. Până în prezent, mai puțin de 1 % din bismut provine din produse reciclate, iar restul de 99 % este risipit în mediul acvatic.

ISTORIC: Bismutul a fost cunoscut încă din Antichitate, fiind printre primele 10 metale cunoscute. Denumirea actuală provine din Evul Mediu, probabil din limba Germană, de la bismuth sau wissmuth, cu semnificația de metal alb. Mult timp a fost confundat cu staniul și cu plumbul, diferența de densitate și punctele de topire fiind destul de apropiate (se topesc la flacără simplă). Minerii l-au denumit și tectum argenti, adică argint în devenire. În America de Sud civilizația Inca a utilizat bismutul în diferite compoziții de bronz, fără a avea însă cunoștințe metalurgice (în compoziții accidentale). Distincția față de restul metalelor albe s-a făcut începând cu anul 1738, prin contribuția unor chimiști precum Heinrich Pott, Carl

Scheele sau Olof Bergman. Claude Francois Geoffroy a fost cel care a demonstrat clar distincția față de staniu și plumb. În anul 1876 August von Eye a fost primul pictor care a descris utilizarea bismutului pentru pictarea casetelor de bijuterii și a lăzilor de zestre Mult timp s-a crezut că izotopul Bi209 este stabil (primordial), dar cercetări recente au măsurat o radiație minimă (3 Bq/Mg) echivalentă cu un timp de înjumătățire de 2×10^{19} ani, adică de un miliard de ori mai lung decât vârsta Universului actual (fiind în permanentă transformare, vârsta reală a Universului este imposibil de estimat).

DIVERSE: Bismutul este un component esențial în producția de superconductori de tip BSCCO (bismut stronțiu calciu, cupru oxigen). Descoperit în anul 1988 de Hiroshi Maeda și colegii săi de la Institutul de Cercetare a Metalelor din Japonia, acest tip de super-material alternează mai multe straturi de oxizi metalici pentru a obține efecte superconductoare la temperaturi înalte. În cazul BSCCO proprietățile superconductoare se mențin până la temperaturi de -180 C (95 K), adică aparatele pot funcționa în azot lichid. Deocamdată, aplicațiile se rezumă la conectoare electrice pentru super-magneți, cum sunt cei utilizați în laboratoarele de fizică experimentală. Prin efectul Meissner, superconductorii sunt considerați a fi diamagneți perfecți (resping orice câmp magnetic) și este de așteptat ca în viitor să fie utilizați extensiv pentru levitație magnetică. Astfel, o placă din grafit pirolitic poate levita deasupra unui magnet permanent la temperatura ambiantă. Prin aplicarea unui câmp magnetic elementele diamagnetice din sol (apa, carbon, siliciu, oxizi de aluminiu, calcit, feldspar, cuarț) pot fi reorientate pentru a acționa sinergic, formând astfel o pernă diamagnetică.

BIBLIOGRAFIE:

- | | |
|----------------------|--|
| Renate Gold | Reconstruction and Analysis of Bismuth Painting |
| N.C. Norman | Chemistry of arsenic, antimony and bismuth |
| H. Sun | Biological chemistry of arsenic, antimony and bismuth |
| Hitomi Suzuki et all | Organobismuth Chemistry |
| Shumin Wang et all | Bismuth-Containing Alloys and Nanostructures |
| H. Li, ZM. Wang | Bismuth-containing compounds |
| H. Maeda | Bismuth-based high-temperature superconductors |
| V. Jadhav et all | Bismuth-Ferrite-Based Electrochemical Supercapacitors |
| S.D. Waghmare | Bismuth Ferrite for Gas Sensors and Photoactive Applications |
| Y.Luo, J.Wen et all | Bismuth: Fundamentals and Optoelectronic Applications |
| Ying Zhou et all | Bismuth Advanced Applications and Defects Characterization |
| Yanbao Zhao et all | A simple way to prepare bismuth nanoparticles |
| Haifeng Yang et all | Reliable synthesis of bismuth nanoparticles for heavy metal detection |
| Li Zhang et all | Recent advances on Bismuth-based Photocatalysts |
| Liqun Ye et all | Bismuth-Based Photocatalysts for Solar Photocatalytic CO ₂ Conversion |
| Guang Chen et all | Bismuth ferrite materials for solar cells |
| T. Ollevier | Bismuth-mediated organic reactions |
| E. Deady et all | Bismuth: Economic geology and value chains |
| S. Kolesnikov | Effect of bismuth contamination on soil biological properties |
| G. Briand et all | Bismuth Compounds and preparations with Biological or Medicinal Relevance |
| N. Yang, H. Sun | Bismuth: Environmental Pollution and Health Effects |
| Arpan Nayak | Bismuth-Based Materials for Environmental Remediation |
| carlroth.com | Bismuth Safety Data Sheet |

84. Poloniu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 84, simbol chimic Po, grupa 16 (VIA), perioada 6, bloc (orbital) p, număr CAS 7440-08-6, număr CE 231-118-2, configurație electronică $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 4f^{14}, 5s^2, 5p^6, 5d^{10}, 6s^2, 6p^4$ are 2, 8, 18, 32, 18, 6, electroni pe stratul de valență.

ATOMUL: masă atomică 209 u, rază atomică 168 picometri, rază de covalență 140 (+/- 4) pm, rază Van der Waals 197 pm, număr de oxidare -2, +2, +4, +5, +6 amfoteric oxid, prima energie de ionizare 811 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1860 kJ/mol, a treia energie de ionizare 2630 kJ/mol, a patra energie de ionizare 3470 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 5500 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 6670 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 10400 kJ/mol, a opta energie de ionizare 12100 kJ/mol, a noua energie de ionizare 14100 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 16000 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: spectrul de emisie al poloniului este insuficient caracterizat (prea puține studii), dar linii ale atomului de poloniu au fost identificate la: 245 nm, 248,39 nm, 249 nm, 255,8 nm, 266,33 nm, 276,19 nm, 295,89 nm, 300,32 nm, 332,86 nm, 417 nm, 449,32 nm, 796,26 nm cu intensitate maximă la 300,32 nm (NIST).

PROPRIETĂȚI FIZICE: gri argintiu, greu, solid, moale, punct de topire 254 grade Celsius (527 K), punct de fierbere 962 grade Celsius (1235 K), densitate forma alfa 9,196 g/cm³, densitate forma beta 9,398 g/cm³, energia de fuziune 13 kJ/mol, energia de vaporizare 102,91 kJ/mol, capacitatea termică molară 26,4 kJ/mol, volum molar 22,97 cm³/mol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este de 23,5 micrometri/(mK), viteza sunetului N/A, presiunea vaporilor 1000 Pa la 573 C (846 K), 10 000 Pa la 730 C (1003 K), 100 000 Pa la 936 C (1236 K).

STRUCTURĂ: în forma alfa cristalele sunt cubice cu $a=335,2$ pm, în forma beta este romboidal

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 400 nanoOhmi x m, conductivitatea electrică este de $0,77 \times 10E+6$ S/m, nonmagnetic, electronegativitate 2,00 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este de (nonmagnetic), conductivitatea termică este de 720 W(m-K), căldura specifică este de 120 J/(kg-K).

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune N/A, rezistență la torsiune N/A, duritate Moh N/A, duritate Brinell N/A, modul de elasticitate Young N/A.



ALTE PROPRIETĂȚI: intens radioactiv prin dezintegrare alfa, există în natură doar sub formă de urme în zăcămintele de uraniu (în seria U238), cu un timp de înjumătățire de 138 zile, se produce doar în cantități măsurabile în miligrame. Foarte volatil, la temperaturi de peste 55 C emană vapori moleculari de Po₂ (50 % în 48 de ore). Prin emisie alfa se încălzește spontan la temperaturi de peste 500 grade Celsius (poloniul metalic trebuie aliat cu un alt metal ca agent de răcire, tipic cu plumb).

IZOTOPI: Sunt descriși 42 de izotopi, dintre care doar Po210 se găsește și în natură, sub formă de urme fine. Toți izotopii poloniului sunt intens radioactivi, cel mai lung timp de înjumătățire fiind pentru: Po209 (124 ani), Po208 (2,8 ani) și Po210 (1238 zile). Toți izotopii au 84 de protoni și 102-143 de neutroni, după cum urmează: Po186 (102, 0,028 ms), Po187 (103, 1,4 ms), Po188 (104, 0,27 ms), Po189 (105, 3,5 ms), Po190 (106, 2,45 ms), Po191 (107, 22 ms), Po192 (108, 32,2 ms), Po193 (109, 399 ms), Po194 (110, 392 ms), Po195 (111, 4,64 s), Po196 (112, 5,56 s), Po197 (113, 53 s), Po198 (114, 1,76 min), Po199 (115, 5,48 min), Po200 (116, 11,5 min), Po201 (117, 15,3 min), Po202 (118, 44,7 min), Po203 (119, 36,7 min), Po204 (120, 3,53 ore), Po205 (121, 1,66 ore), Po206 (122, 8,8 zile), Po207 (123, 5,8 ore), Po208 (124, 2,898 ani), Po209 (125, 124 ani), Po210 (126, 138,37 zile), Po211 (127, 516 ms), Po212 (128, 294,4 ns), Po213 (129, 0,003 ms), Po214 (130, 0,164 ms), Po215 (131, 1,78 ms), Po216 (132, 145 ms), Po217 (133, 1,47 s), Po218 (134, 3,10 min), Po219 (135, 10,3 min), Po220 (136, 50 s), Po221 (137, 2,2 min), Po222 (138, 9,1 min), Po223 (139, 6 s), Po224 (140, 3 min), Po225 (141, 10 s), Po226 (142, 1 min), Po227 (143, 2 s). Izotopii Po186-Po194 și Po210-Po216 se dezintegrează alfa (la Pb). Izotopii Po195-Po209 se dezintegrează alfa (la Pb) sau beta plus (la Bi). Izotopii Po217-Po219 se dezintegrează alfa (la Pb) sau beta minus (la At). Izotopii Po220-Po227 se dezintegrează beta minus (la At). Izotopi înrudiți sunt cei ai plumbului (Pb182-Pb215), bismutului (Bi195-Bi209) și actiniului (At215-At227). Un miligram de Po210 emite 5 curies de radiație (185 GBq), adică de 5 000 de ori mai mult decât un miligram de radium. La fiecare 100 000 de dezintegrări alfa se emite și o radiație gamma, cu energie de 803 keV.

ALIAJE: cu beriliu (ca sursă de neutroni), poleit cu aur (ca sursă de particule alfa), cu plumb (aliaj natural și ca agent de răcire)

ABUNDENȚĂ: Este al 86-lea element ca abundență în scoarța terestră, la o concentrație medie de 2×10^{-10} ppm, de 1000 de ori mai puțin decât radium, dar de 10 ori mai abundent decât plutoniu și de 100 de ori mai abundent decât thorium. Nu este detectabil în apa mărilor și oceanelor ($1,5 \times 10^{-20}$), în atmosferă sau în organismele vii.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Cea de a patra energie de ionizare este mai mică decât a metalelor comune, comparabilă doar cu telur (3610), zirconiu (3313) sau uraniu (3145), iar cea de a șasea energie de ionizare este comparabilă doar cu molibden (6640) sau telur (6820). Proprietățile chimice sunt asemănătoare cu ale telurului, se dizolvă ușor în acizi, mai greu în soluții alcaline. Soluțiile sunt inițial de culoare roz, dar în scurt timp se colorează în galben, deoarece prin dezintegrare Po +2 devine la Po +4.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (PoO, PoO₂), hidruri (PoH₂), halogenuri (PoCl₂, PoBr₂, PoCl₄, PoBr₄, PoI₄), nitrați (Po(NO₃)₄), sulfați (PoSO₄, Po(SO₄)₂)

COMPUȘI ORGANICI: acetat, citrat, format, alkili și arioli

RESURSE MINERALE: În roci granitice și pegmatite granitice, ca membru al seriei de dezintegrare a uraniului (nouă izotopi de la 210 la 218 pot fi teoretic prezenți prezenți în zăcămintele, dar 8 dintre ei au o durată de viață măsurabilă în milisecunde). Tipic se prezintă sub forma unui halou circular (nimb) în jurul depozitului chalcogen din roca respectivă, asociat cu mineralul myrmekite (cuartț vermicular) ca urme procesului metamorfic. Haloul se datorează bombardamentului constant cu particule alfa. O tonă de uraniu poate conține până la 0,1 mg de poloniu (10^{-10} kg). Cele mai mari concentrații (50-300 ppm) le realizează în roci fosfatice și în ardezii.

EXTRACȚIE: Se obține sintetic prin bombardarea Bi209 cu neutroni pentru a forma Pb210 care se dezintegrează apoi beta minus la Bi210, dezintegrat la rândul său beta minus la Po210. În natură, procesul final din seria uraniului 238 include seria: Rn222-Po218-Pb214-Bi214-Po214-Pb210-Bi210-Po210 cu un timp de înjumătățire de circa 23 de ani (pentru Pb210-Bi210). Mai rapid se poate obține din Bi209 prin

bombardare cu neutroni pentru a obține Bi210, care decade imediat la Po210.

PRODUȚIE ANUALĂ: circa 100 grame/an (în Rusia)

VALOARE ECONOMICĂ: nu este un produs comercial, valoarea sa este convențională, în funcție de concentrația soluției

UTILIZĂRI: ca sursă de energie pentru sateliți, ca sursă de neutroni pentru experimente în fizica nucleară, pentru ionizarea aerului (cu efect antistatic), în scop didactic pentru laboratoare de fizică (4-40 kBq fixat în rezine polimerice), pentru studii de radioecologie

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu are nici un rol biologic, este un hazard major pentru orice organism viu. Toate plantele pot acumula și concentra izotopii de poloniu, astfel că există numeroase studii de distribuție pentru fiecărui tip de țesut vegetal. Există microbi care pot metila și elimina poloniul sub acțiunea unei metilcobalamine, asemănător cu telurul sau mercurul, dar în cazul organismelor superioare doar 0,002 % din poloniu poate fi excretat sub forma unor produși volatili. În urina normală concentrația medie este de 0,45-58 mBq/zi, iar în cazul fumătorilor cronici concentrația atinge 1,5-75 mBq/zi (adică 129-6400 MBq/24 ore). Se consideră intoxicație acută de la concentrații de peste 30 mBq/zi. Determinarea se face cu spectrometre de înaltă rezoluție pentru particule alfa (la 5,407 MeV), iar contorizarea se face timp de 24 de ore (adică 86 000 de secunde). În alimente, concentrația medie pentru Europa este de 2-80 mBq/kg, în timp ce în România este de 13-140 mBq/kg. Cele mai mari concentrații sunt în produsele din fructe de mare, pește, carne, cereale și fructe, iar cele mai mici sunt în produsele din lapte.

TOXICITATE: Poloniu 210 a fost identificat în numeroase sortimente de tutun, ca urmare a amendamentelor agricole cu îngrășăminte fosfatice. La tabagiștii cronici, poloniul este unul dintre factorii responsabili pentru apariția cancerului pulmonar. Ca masă este de 250 000 de ori mai toxic decât cianura (DL50 este mai mică de 0,05 micrograme/kg corp), în principal prin radiația alfa emisă cu efect necrozant pentru toate țesuturile adiacente (până la 2,5 cm). Riscul de apariție a unui cancer începe de la doze de 0,5 micro Sv/Bq în caz de ingestie, sau de la 2,5 micro Sv/Bq în caz de inhalare, iar doza letală imediată este de 4,5 Sv/Bq (4,5 MBq sau circa 50 nanograme). Printre primele victime ale poloniului s-a numărat Irene Joliot Curie, fiica descoperitorilor (prin leucemie).

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Echipament standard pentru munca cu radiații: salopetă, bonetă, mănuși, ochelari, mască de față, șorț din plumb, ecran din plumb, nișă ventilată mecanic cu presiune negativă, filtre performante, contorizarea radiațiilor alfa, brațe robotizate. Este extrem de toxic prin inhalare sau ingestie, nu penetrează prin piele dar poate produce leziuni celulare sau vasculare. Dacă este dizolvat în acid azotic penetrează uneori și prin mănușile de cauciuc. În mediu profesional, expunerea maximă admisibilă este de 10 Bq/m³ (circa 6,8 picograme/m³) prin inhalare și maxim 1100 Bq în caz de ingestie involuntară (680 picograme). Toate produsele se păstrează exclusiv în containere speciale din plumb, cu etichete și marcaje de avertizare, se manevrează exclusiv prin personal autorizat.

PROTECȚIA MEDIULUI: Primul accident ecologic s-a înregistrat în anul 1957, în Marea Britanie, la centrala atomoelectrică de la Windscale, în reactoare răcite cu plăci din grafit. În urma unui incendiu, un nor radioactiv format din Iod131 a acoperit întreaga Europa, iar printre izotopii radioactivi a fost și Poloniu210, alături de Cesium137 și Xenon 133. S-a estimat că un număr de 240 de cancere au fost datorate expunerii directe la materialul radioactiv. Un alt accident de proporții a fost în anul 1979 când o haldă de steril de la mina de uraniu Church Rock (New Mexico) a rupt barajul și a contaminat apele freatice cu peste 1100 de tone de material radioactiv, dintre care circa 1,36 tone de uraniu. Apa contaminată a atins concentrații de 4,7 kBq/litru (doza aproape letală). Studiile de radio-ecologie permit prognoza viitoarelor catastrofe de mediu datorate creșterii permanente a nivelului radioactivității naturale.

ISTORIC: Descoperit în anul 1898 de soții Marie și Pierre Curie, a fost denumit după țara de origine a chimistei Marie Curie, un personaj emblematic pentru istoria fizicii atomice. A fost descoperit în cursul procesului de purificare a uraniului, când cercetătorii au observat că după extragerea uraniului și a thoriului din uraninit, materialul rămas este mai radioactiv decât inițial. Primul element extras din acest material a fost poloniul, urmat de radium, cinci luni mai târziu. Primele trei miligrame de poloniu au fost izolate de chimistul german Willy Marckwald, în anul 1902. Timp de decenii a prezentat un interes pur științific, până la inventarea bombei atomice, când a fost utilizat ca detonator al reacției de dezintegrare în lanț. În următoarele decenii, informațiile referitoare la poloniu au fost clasificate (secrete). Metoda de producere a poloniului din bismut a fost perfecționată începând cu anul 1934, pentru a fi utilizată în reactoare termonucleare. În anii 1970 poloniul a fost utilizat ca sursă de energie (generatoare termonucleare) pentru misiuni spațiale rusești (Lunokhod, Kosmos) și sateliți artificiali.

DIVERSE: Poloniul 210 este un marker ideal pentru studii de radioecologie, respectiv pentru studii asupra modului de distribuție în diferitele compartimente ale mediului și modalitatea de transfer (sol-apă, apă-aer, aer-sol, sol-aer). În cazul plantelor este interesant de observat modul de transfer de tip sol-țesut vegetal, respectiv apă-țesut vegetal. Urmează apoi ca interes modalitatea de transfer dintre țesuturile vegetale și alimentele utilizate de noi ca hrană, prin lapte, carne sau alte substanțe organice. Studiile sunt organizate în funcție de tipul de țesut vegetal: fructe, semințe, muguri, frunze, tulpini, rădăcini, tuberculi. Nu toate studiile sunt toxicologice, trasorii fiind la fel de utili și pentru studii de fiziologie a plantelor sau pentru studii de răspuns al țesutului vegetal la factorii de stress din mediu. Bineînțeles că există numeroși alți izotopi utilizați ca trasori, dar poloniul 210 este un standard de referință.

BIBLIOGRAFIE:

- | | |
|---------------------|--|
| Jean Pierre Adloff | A Short History of Polonium and Radium |
| Harvey Moyer | Polonium |
| H. Langevin Joliot | From Polonium to artificial radioisotopes in the 1930's |
| A. Abakumov et all | Production of polonium 210 |
| Ozan Artun | Production of Polonium 208, 209 and 210 via particle accelerator |
| F. Carvalho et all | The Environmental Behavior of Polonium |
| Czech Chem. Symp | Radionuclides in the Environment, Radioecology |
| R. Gjelsvik et all | Po-210 and other radionuclides in terrestrialland freshwater environments |
| Lorence Collins | Origin of Polonium Halos |
| Thomas Baillieul | Polonium Halos Refuted |
| K. W. Bagnall | The Chemistry of Polonium |
| James Goode | Physical Properties of Polonium |
| James Roberts | Neutron yields of several light elements bombarded with polonium alpha particles |
| M. Aoun et all | Releases of phosphate fertilizer industry in the surrounding environment |
| B. Peterson et all | Polonium-210 and lead-210 in the terrestrial environment |
| V. Zaga et all | Polonium and Lung Cancer |
| Richard Hansen | Polonium-210 in Soils and Plants |
| D. Sisti et all | Po210 normal distribution in human urines: Survey from Central Italy people |
| R. Jefferson et all | Diagnosis and treatment of polonium poisoning |
| N.B. Borisov | Radiation safety while dealing with polonium-210 |

87. Franciu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 87, simbol chimic Fr, grupa 1 (IA), perioada 7, bloc (orbital) s, număr CAS 7440-73-5, număr CE N/A, configurație electronică $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 4f^{14}, 5s^2, 5p^6, 5d^{10}, 6s^2, 6p^6, 7s^1$ are 2, 8, 18, 32, 18, 8, 1, electroni pe stratul de valență.

ATOMUL: masă atomică 223 u, rază atomică 270 picometri, rază de covalență 260 (+/- 4) pm, rază Van der Waals 282 pm, număr de oxidare +1, bază tare, prima energie de ionizare 392,96 kJ/mol, a doua energie de ionizare 2160 kJ/mol, a treia energie de ionizare 3230 kJ/mol, a patra energie de ionizare 3770 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 4820 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 6460 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 7720 kJ/mol, a opta energie de ionizare 10200 kJ/mol, a noua energie de ionizare 11600 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 17300 kJ/mol.

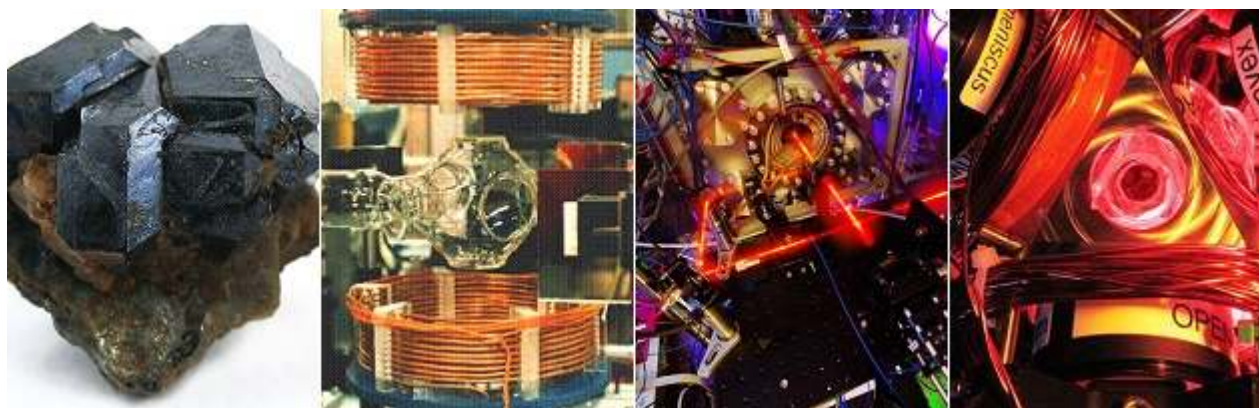
SPECTRUL ATOMIC: nu s-a identificat nici o linie de emisie specifică atomului de franciu. Spectrul integral se întinde de la 308,63 nm la 799,93 nm cu o singură linie amplă la 717,99 nm și linii observabile la 422,5 nm, 432,5 nm sau 816,9 nm (NIST)

PROPRIETĂȚI FIZICE: ușor, solid, moale, punct de topire 27 grade Celsius (300 K), punct de fierbere 667 grade Celsius (950 K), densitate 2,48 g/cm³, energia de fuziune N/A, energia de vaporizare 64 kJ/mol, capacitatea termică molară N/A, volum molar 77 cm³/mol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este N/A, viteza sunetului N/A, presiunea vaporilor 1 Pa la 131 C (404 K), 10 Pa la 181 C (454 K), 100 Pa la 246 C (519 K), 1000 Pa la 335 C (608 K), 10 000 Pa la 465 C (738 K), 100 000 Pa la 673 C (946 K).

STRUCTURĂ: cristale cubice centrate simetric

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 3 microOhmi x m, conductivitatea electrică este de $0,03 \times 10E+6$ S/m, paramagnetic, electronegativitate 0,79 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este N/A, conductivitatea termică este de 15 W(m-K), căldura specifică este N/A.

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune N/A, rezistență la torsiune N/A, duritate Moh N/A, duritate Brinell N/A, modul de elasticitate Young N/A.



ALTE PROPRIETĂȚI: are cea mai mare rază atomică dintre elementele cunoscute (270), este cel mai puțin electronegativ (0,79) după cesiu, extrem de radioactiv ($T_{1/2} = 22$ min), extrem de rar în mediul natural (30 g în total în scoarța terestră, la un moment dat), foarte instabil (decade la raniu sau argon), se topește rapid la temperatura camerei (începând de la 8 grade Celsius)

IZOTOPI: Sunt descriși 37 de izotopi, dintre care doar doi se întâlnesc și în natură, sub formă de urme, Fr223 și Fr221. Toți izotopii sunt intens radioactivi, instabili, cu nucleul format din 87 de protoni și 110-146 de

neutroni, după cum urmează: Fr197 (110, 2,3 ms), Fr198 (111, 15 ms), Fr199 (112, 16 ms), Fr200 (113, 24 ms), Fr201 (114, 67 ms), Fr202 (115, 290 ms), Fr203 (116, 550 ms), Fr204 (117, 1,7 s), Fr205 (118, 3,8 s), Fr206 (119, 16 s), Fr207 (120, 14,8 s), Fr208 (121, 59,1 s), Fr209 (122, 50 s), Fr210 (123, 3,18 s), Fr211 (124, 3,1 min), Fr212 (125, 20 min), Fr213 (126, 34,14 s), Fr214 (127, 5 ms), Fr215 (128, 86 ns), Fr216 (129, 700 ns), Fr217 (130, 0,016 ms), Fr218 (131, 1 ms), Fr219 (132, 20 ms), Fr220 (133, 27,4 s), Fr221 (134, 4,9 min), Fr222 (135, 14,2 min), Fr223 (136, 22 min), Fr224 (137, 3,33 min), Fr225 (138, 4 min), Fr226 (139, 49 s), Fr227 (140, 2,47 min), Fr228 (141, 38 s), Fr229 (142, 50,2 s), Fr230 (143, 19,1 s), Fr231 (144, 17,6 s), Fr232 (145, 5 s), Fr233 (146, 900 ms). Izotopii Fr197-Fr200 și Fr214-Fr221 se dezintegrează doar alfa (la At). Izotopii Fr201-Fr213 se dezintegrează alfa (la At) sau beta plus (Rn). Izotopii Fr222-Fr233 se dezintegrează beta minus (la Ra). Izotopi înrudiți sunt cei ai actiniului (At193-At219), radonului (Rn201-Rn213) și radiului (Ra220-Ra233). Francium 223 face parte din seria de dezintegrare a uraniului 235 ca produs de dezintegrare al At227 ($t_{1/2}=22$ ani) și decade la Ra223 (în 22 min) iar produsul final este Rn219 ($t_{1/2}=11,4$ zile), deci se formează permanent în interiorul reactoarelor nucleare cu U235 și este prezent timp de câteva minute.

ALIAJE: nu este cazul, decât sub forma unor molecule de CsFr, în zăcămintele poate fi asociat cu Zr, Nb, Mo, Sn și Sb.

ABUNDENȚĂ: Este al 93-lea element ca abundență în scoarța terestră, la o concentrație medie de $10E-18$ ppm, de 10 000 de ori mai puțin abundent decât radonul sau actiniul ($10E-13$). Doar promethium ($10E-17$) și astatinul ($10E-20$) mai sunt atât de rare în natură.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Prima energie de ionizare este cea mai mică după cesiu (375), comparabilă doar cu potasiu (418), rubidiu (403), sodiu (495) sau litiu (520). Reactivitatea chimică este asemănătoare cu a cesiului, dar durata de viață fiind foarte scurtă și compușii săi au o durată de viață la fel de efemeră. Reacționează exploziv cu apa, producând hidrogen, hidroxid de franciu și foarte multă căldură. În aer se oxidează rapid iar prin ardere formează superoxid de franciu (FrO_2).

COMPUȘI ANORGANICI: instabili, prea puțin studiați, clorura de francium se utilizează uneori pentru separarea elementului prin vapori de presiune, aproape toți compușii sunt solubili în apă

COMPUȘI ORGANICI: sunt prea puțin studiați (similari cu ai metalelor alcaline)

RESURSE MINERALE: extrem de puțin, în zăcămintele de uraniu, ca produs efemer de dezintegrare a U235, circa 1 atom de franciu la 10^{18} atomi de Uraniu.

EXTRACȚIE: Franciu poate fi produs experimental într-un accelerator de particule prin bombardarea Au197 cu O18, cu formare de Fr209, Fr210 și Fr211 și eliberare de neutroni. Izotopii formați au o durată de viață mai scurtă de 30 de secunde, dar fluxul de atomi de oxigen accelerat poate fi menținut, pentru a forma până la 300 000 de atomi pe secundă. Alte metode de sinteză sunt prin bombardarea radiului cu neutroni sau a thoriului cu protoni sau cu atomi de heliu sau deuteriu.

PRODUCȚIE ANUALĂ: nu există date statistice

VALOARE ECONOMICĂ: pur convențională

UTILIZĂRI: prezintă doar interes științific, pentru experimente de fizică nucleară și spectroscopie. De exemplu pentru calculul anomaliei magnetice hiperfine. Atomul clasic format din protoni și electroni poate fi explicat mai bine electromagnetic, prin cuante de energie magnetică (dipoli) ce își anulează câmpul reciproc (neutroni), sau se mișcă ordonat pentru a genera o sarcină electrică (electroni sau protoni). În orice moment, sub acțiunea unei cuante de energie, câmpurile magnetice se pot restructura, cu eliberare sau consum de

energie (vezi RMN). Practic, materia este doar o stare a energiei electromagnetice.

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: în mod normal nu are nici o interacțiune cu organismele biologice

TOXICITATE: Extrem de mare, prin iradiere, la fel ca pentru poloniu, prin radiații alfa. În contact cu apa reacționează exploziv.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: - cele uzuale în laboratoarele de fizică nucleară și izotopi. Nu se manevrează decât prin personal special instruit și echipat.

PROTECȚIA MEDIULUI: Nu este cazul. Este prezent în mediu în cursul unor explozii nucleare de proporții, dar în acest caz prezenta sa este efemeră, radiația remanentă fiind datorată altor izotopi.

ISTORIC: Prevăzut teoretic ca următorul element din grupa I după cesiu, a primit inițial numele de eka-cesiu și a fost căutat de savanți în special prin metode spectroscopice. Savanți din mai multe țări au identificat linii de absorbție necunoscute lor și au propus diferite denumiri: rassium, alkalinium, virginium, moldavium. Cel din urmă a fost avansat de fizicianul român Horia Hulubei, după analiza spectroscopică laser a unei mostre de polucit. Cea care s-a luptat însă cel mai mult a fost fiziciana Marguerite Perey, de la Institutul Curie din Paris. A fost acreditată în anul 1939 cu descoperirea eka-cesiului, după ce a analizat o probă de actiniu²²⁷, decăzut la franciu simultan cu eliberarea unei energii de circa 80keV. A denumit elementul după țara sa de origine, Franța, denumire acceptată de International Union of Pure and Applied Chemistry în anul 1949. A fost ultimul element natural din tabelul lui Mendeleev. Toate celelalte elemente sunt produse sintetic, sau pur teoretic.

DIVERSE: Fiziciană franceză Marguerite Perey a fost acreditată cu descoperirea acestui element, în defavoarea românului Horia Hulubei, ca urmare a faptului că a cuantificat exact prezența efemeră a elementului, nu doar amprenta sa spectroscopică. Astfel, prin determinarea cantitativă a radonului format, a concluzionat că aproximativ 1 % din actiniul ²²⁷ nu se dezintegrează beta minus, la thoriu, ci se dezintegrează alfa, la acel așa numitul eka-cesiu, ce decade apoi la radiu²²³, respectiv la radon²¹⁹. Tot ea a determinat timpul de înjumătățire la circa 21 de minute. Orientativ, pentru calcule de radiochimie, a utilizat valorile: 1 miligram de Ac²²⁷ produce 1,62 x 10¹¹ dezintegrări/minut, adică 73 milicurie, iar un milicurie de Ac²²⁷ produce 2,22 x 10⁹ dezintegrări/minut, adică 12 microcurie. Energia eliberată prin fiecare dezintegrare beta minus este de 1,15-1,2 Mev iar cea eliberată prin fiecare dezintegrare alfa este de 5,34 Mev.

BIBLIOGRAFIE:

- | | |
|-------------------|--|
| J. Adolf et al | Francium, the Last Discovered Natural Element |
| Earl Hyde | The Radiochemistry of Francium |
| S. Eberle et al | Francium |
| W.A. Hart et al | The chemistry of lithium, sodium, potassium, rubidium, cesium and francium |
| J. Fouarge et al | A francium-223 reservoir source |
| S.N. Atutov et al | Production and trapping of francium atoms |
| T. Sato et al | Development of a New Rubidium Ion Source for the Study of a Francium Neutralizer |
| H. Kawamura et al | Laser-cooled radioactive francium factory at CYRIC (Tohoku University) |
| T.J. Procter | New Techniques of Laser Spectroscopy on Exotic Isotopes of Gallium and Francium |
| J.E. Simsarian | Laser spectroscopy and lifetime measurements on trapped francium |
| L.A. Orozco et al | Francium spectroscopy |
| E. Konovalova | Calculation of Francium Hyperfine Anomaly |
| K. Harada et al | Magic and tune-out wavelengths for atomic francium |
| K. Harada et al | Laser frequency locking with 46 GHz for magneto-optical trapping of francium atoms |

S. Agustsson et all	Enhanced Atomic Desorbtion of 209 and 210 Francium from Organic Coating
G.D. Sprouse et all	Laser trapping of radioactive francium atoms
G. Stancari et all	Production of radioactive beams of francium
C. Ekstrom et all	Nuclear Ground State Spins of the Francium Isotopes Fr 208-213, Fr220-222
L. Westgaard et all	Beta-decay energies and masses of short lived isotopes of Ru, Cs, Fr and Ra
S. Aubin et all	Atomic parity non-conservation in francium

88. Radium

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 88, simbol chimic Ra, grupa 2 (IIA), perioada 7, bloc (orbital) s, număr CAS 7440-14-4, număr CE 231-122-4, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p⁶, 4d¹⁰, 4f¹⁴, 5s², 5p⁶, 5d¹⁰, 6s², 6p⁶, 7s² are 2, 8, 18, 32, 18, 8, 2, electroni pe stratul de valență.

ATOMUL: masă atomică 215 u, rază atomică 270 picometri, rază de covalență 221 (+/- 2) pm, rază Van der Waals 283 pm, număr de oxidare +2, bază tare, prima energie de ionizare 509,29 kJ/mol, a doua energie de ionizare 979 kJ/mol, a treia energie de ionizare 2990 kJ/mol, a patra energie de ionizare 3960 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 5100 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 6180 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 7910 kJ/mol, a opta energie de ionizare 9360 kJ/mol, a noua energie de ionizare 12000 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 13500 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: nu au fost identificate linii de emisie specifice atomului de radium. Spectrul integral se întinde de la 281,38 nm la 714,12 nm, cu linii identificabile la: 364,95 nm, 381,44 nm, 434,06 nm, 453,31 nm, 468,23 nm, 482,59 nm, 566,08 nm, 620,03 nm (NIST).

PROPRIETĂȚI FIZICE: argintiu, solid, moale, punct de topire 700 grade Celsius (973 K), punct de fierbere 1737 grade Celsius (2010 K), densitate 5,5 g/cm³, energia de fuziune 8,5 kJ/mol, energia de vaporizare 113 kJ/mol, capacitatea termică molară N/A, volum molar 41,09 cm³/mol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este N/A, viteza sunetului N/A, presiunea vaporilor 1 Pa la 546 C (819 K), 10 Pa la 633 C (906 K), 100 Pa la 764 C (1037 K), 1000 Pa la 936 C (1209 K), 10 000 Pa la 1173 C (1446 K), 100 000 Pa la 1526 C (1799 K).

STRUCTURĂ: cristale cubice centrate simetric cu unitatea de rețea a=514,8 pm

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 1 microOhmi x m, conductivitatea electrică este de 1 x 10E+6 S/m, nonmagnetic, electronegativitate 0,79 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este N/A, conductivitatea termică este de 19 W(m-K), căldura specifică este 120 J/kgK.

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune N/A, rezistență la torsiune N/A, duritate Moh N/A, duritate Brinell N/A, modul de elasticitate Young N/A.



ALTE PROPRIETĂȚI: alb strălucitor când este proaspăt preparat, se colorează spre negru în aer, este luminescent, toți izotopii sunt radioactivi, emite radon radioactiv, se dezintegrează până la plumb cu emisie de radiații alfa, beta și gamma (de un milion de ori mai radioactiv decât uraniul), este cel mai greu metal alcalin, este volatil

IZOTOPI: Sunt descriși 33 de izotopi, dintre care 5 se întâlnesc în mediul natural ca produși de degradare ai uraniului, thoriului sau neptuniului: Ra223, Ra224, Ra225, Ra226, Ra228. Toți izotopii au 88 de protoni și 113-146 neutroni, după cum urmează: Ra201 (113, 8 ms), Ra202 (114, 3,8 ms), Ra203 (115, 4 ms), Ra204 (116, 60 ms), Ra205 (117, 220 ms), Ra206 (118, 240 ms), Ra207 (119, 1,3 s), Ra208 (120, 1,3 s), Ra209 (121, 4,6 s), Ra210 (122, 3,7 s), Ra211 (123, 13 s), Ra212 (124, 13 s), Ra213 (125, 2,74 min), Ra214 (126, 2,46 s), Ra215 (127, 1,55 ms), Ra216 (128, 182 nanosecunde), Ra217 (129, 555 nanosecunde), Ra218 (130, 0,25 ms), Ra219 (131, 10 ms), Ra220 (132, 17,9 ms), Ra221 (133, 28 s), Ra222 (134, 38 s), Ra223 (135, 11,43 zile), Ra224 (136, 3,63 zile), Ra225 (137, 14,9 zile), Ra226 (138, 1600 ani), Ra227 (139, 42,2 min), Ra228 (140, 5,75 ani), Ra229 (141, 4 min), Ra230 (142, 93 min), Ra231 (143, 103 s), Ra232 (144, 250 s), Ra233 (145, 30 s), Ra234 (146, 30 s). Izotopii Ra201-Ra203, Ra215-Ra224 se dezintegrează alfa (la Rn), izotopii Ra204-Ra214 se dezintegrează alfa (la Rn) sau beta plus (la Fr). Izotopii Ra225-Ra234 se dezintegrează beta minus (la Ac). Izotopi înrudiți sunt cei ai radonului (Rn197-Rn221), franciului (Fr203-Fr216) și actiniului (Ac225-Ac234). Izotopul Ra226, cu un timp de înjumătățire de 1600 ani face parte din seria de dezintegrare a uraniului 238 și ca atare este prezent în zăcămintele de uraniu (decade până la Pb206).

ALIAJE: cu beriliu (ca sursă de neutroni), cu tungsten (în terapia cancerului),

ABUNDENȚĂ: este al 85-lea element ca abundență în scoarța terestră, la o concentrație medie de 9×10^{-7} ppm (900 picograme/kg), comparabilă doar cu protactinium (de zece ori mai mult), dar de 1000 de ori mai abundent decât poloniul. În apa mărilor și oceanelor, concentrația medie este de 90 femtograme/litru (1×10^{-18} kg/kg). În corpul omenesc se găsesc în total circa 3×10^{-14} kg de radium (0,03 nanograme)

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Cea de a doua energie de ionizare este mai mică decât aproape a oricărui alt element chimic, comparabilă doar cu calciu (1145), yttrium (1180), stronțiu (1064) sau bariu (965). În contact cu aerul reacționează cu azotul pentru a forma nitrură (Ra_3N_2). Reactivitatea chimică este asemănătoare cu a bariului. Cu apa reacționează mai energic decât bariul, pentru a elibera hidrogen cu formare de $Ra(OH)_2$. Toți compușii săi sunt în starea de oxidare +2 și sunt solubili în apă, dar mai puțin solubili decât cei ai bariului.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (RaO), hidroxizi ($Ra(OH)_2$), halogenuri ($RaCl_2$, $RaBr_2$), nitruri (Ra_3N_2), nitrați ($Ra(NO_3)_2$), sulfatați ($RaSO_4$), carbonați ($RaCO_3$), cromatați ($RaCrO_4$), iodați ($Ra(IO_3)_2$)

COMPUȘI ORGANICI: nu sunt descriși

RESURSE MINERALE: uraninit (1 gram de radium se extrage din 7 tone de uraninit).

EXTRACȚIE: din uraninit, prin cristalizare fracțională (densimetrică)

PRODUCȚIE ANUALĂ: circa 100 g/an, exclusiv în scop experimental

VALOARE ECONOMICĂ: pur convențională

UTILIZĂRI: ca sursă standard pentru radiații, vopsea fosforescentă, în neurochirurgie și terapia cancerului (metastaze osoase sau intracraniene), ca sursă pentru ceasuri atomice, pentru radiografiile industriale, ca sursă de neutroni, sticlă fluorescentă

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu are nici un rol biologic cunoscut. Dacă este metabolizat interferează cu metabolismul calciului, similar cu stronțitul, cu diferența că produce necroze locale, respectiv anemie aplastică prin distrugerea celulelor stem. Plantele pot să adsoarbă și să metabolizeze radiul, pentru a realiza concentrații crescute, cele mai ridicate valori fiind determinate în: licheni (3-22 Bq/kg), mușchi (4-16 Bq/kg), ace de pin (0,5-2 Bq/kg). Cerealele, legumele și fructele proaspete pot conține maxim 1 Bq/kg, dar prin deshidratare concentrația poate crește de până la zece ori. Nivele maxime de activitate s-au măsurat pentru Launea Pinnatifida uscată (1490 Bq/kg), iar în frunze uscate s-a măsurat o activitate de până la 99-600 Bq/kg. Dozele toxice pot fi atinse în cazul ierbivorelor doar în urma consumului unor cantități mari de păioase uscate și licheni.

TOXICITATE: Este periculos în primul rând prin producerea de radiații alfa și beta. Este de 2,7 milioane de ori mai radioactiv decât zăcămintul natural de U238. Spre deosebire de izotopii radioactivi ai celorlalte elemente chimice descrise anterior, emisia de particule alfa și beta se însoțește și de o degajare importantă de energie sub formă de radiații gamma, penetrante, cu frecvență de peste 3×10^{19} Hz. Dacă este ingerat, 80 % cantitate se elimină prin scaun, nemetabolizat, iar restul se depozitează în oase. Principalele efecte nocive sunt prin: necroză (radium necrosis), anemie aplastică și leucemii, necroza glandelor endocrine, necroză papilară a anselor intestinale, cataractă.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Un scut de protecție din plumb cu grosimea de 1 cm reduce intensitatea radiației gama doar cu 50 %. Tot cu 50 % este redusă intensitatea radiației și dacă trece prin 9 cm de sol, 6 cm de beton sau 4 cm de granit. În cazul reactoarelor nucleare, unde radiațiile au energii foarte mari, scutul de protecție depășește grosimi de 3 metri, cu straturi alternative din materiale dense. Orice cantitate de radium sau compuși ai săi se păstrează exclusiv în containere speciale, marcate distinctiv pentru riscul de iradiere. Se manevrează și exploatează doar prin personal special instruit.

PROTECȚIA MEDIULUI: Concentrația radiului în apa potabilă este neglijabilă, dar în anumite situații apele freatice pot conține concentrații crescute, până la 6200 Bq/litru. Cele mai ridicate concentrații în mediul natural sunt în: ardezii (15-2200 Bq/kg), roci fosfatice (150-1500 Bq/kg), șisturi bituminoase (650-1050 Bq/kg), lava acidă (200 Bq/kg), roci vulcanice (50-150 Bq/kg). Concentrația maxim admisă în apa din rețeaua publică este de 5 picoCurie/litru, chiar dacă apa este doar pentru uz menajer. Iradierea primită în mod normal din apa râurilor este între 16-30 Bq/litru. Iradierea naturală maximă a solului și materialelor de construcție nu trebuie să depășească 1000 Bq/Kg/zi. În cazul exploatărilor de uraniu, trebuie luate măsuri stricte pentru monitorizarea nivelului de radiație din apele de infiltrație și din sterilul eliberat în mediu. Spre comparație, doza maximă de radiație acceptabilă pentru expunerea profesională este de 2 milioane Bq/an (50 microCurie), adică 5500 Bq/zi, adică 0,064 Bq/secundă. Doza de radiație imediată considerată toxică începe de la 0,1 microCurie (3700 Bq). Pentru apa potabilă limita maximă recomandabilă pentru Ra226 este de 0,1 Bq/litru, iar pentru radioactivitate totală de 1 Bq/litru.

ISTORIC: Izotopul Ra226, descoperit în anul 1898 de către soții Marie și Pierre Curie a fost primit de lumea științifică cu maximum de entuziasm. Inițial s-a observat că minereul de uraniu impresionează un film fotografic și s-a crezut că este vorba despre raze X. Doctoranda Marie Curie, folosind un electrometru al soțului ei a observat că radiația emisă de uraniu face ca aerul din vecinătate să fie bun conducător de electricitate (este ionizat). Ulterior, a observat că după extragerea uraniului, materialul steril este mai radioactiv decât inițial și prin analiză chimică a izolat două elemente noi, poloniul și radiul. Apoi a observat că radiația emisă necrozează celulele tumorale, dar nu afectează celulele adulte. Radiul a devenit elementul ultra-modern, un fel de panaceu universal, utilizat în diverse produse, chiar și în pasta de dinți și produse cosmetice. Soții Curie au fost distinși cu Premiul Nobel. Institutul pentru Radium a fost creat în anul 1909, pe lângă Universitatea din Paris și a fost finalizat în anul 1914. Primele ace cu radiu, pentru tratamentul cancerului, s-au produs în anul 1915, iar în anul 1921, președintele SUA Warren Harding i-a oferit chimistei Marie Curie un gram de radiu. Marie Curie a murit însă în anul 1934, la vârsta de 66 de ani, prin anemie plastică, victimă a importanței sale descoperiri. Până în anul 1960, radiul a fost utilizat împreună cu fosfor, pentru indicatoare fosforescente, sau în terapia cancerului. Treptat, în epoca modernă a fost retras din uz și se mai utilizează doar în laboratoare de cercetare sau pentru tehnologii restrictive.

DIVERSE: Un interes special îl prezintă căile posibile de contaminare a produselor alimentare, respectiv căile de pătrundere a izotopilor radioactivi în organismul uman. Dintre activitățile antropice, utilizarea de îngrășăminte pe bază de fosfor este cea care prezintă cel mai crescut risc de contaminare a alimentelor cu uraniu, thoriu sau radiu. În funcție de compoziție, îngrășămintele fosfatice prezintă o activitate cumulată cuprinsă între 520 Bq/kg (superfosfat) și 2200 Bq/Kg (amonium difosfat) sau 2300 Bq/kg (ENPEKA amoniu monofosfat). Concentrația izotopilor radioactivi este direct proporțională cu concentrația fosforului (P2O5 14-52 %). Doar în SUA s-a calculat că plantele de cultură adsorb din sol circa 1,7 milioane de kilograme de uraniu (1700 de tone). Fiind primul element radioactiv descris, cu o activitate extem de intensă, radiul este și în prezent un standard pentru radioactivitate și mijloacele de protecție împotriva ei. Unitatea de măsură pentru doza de radiație adsorbită se definește ca $1 \text{ rad} = 0,01 \text{ Gy} = 0,01 \text{ J/kg}$.

BIBLIOGRAFIE:

- | | |
|----------------------|--|
| Eleanor Doorly | The Radium Woman - The Life of Madame Curie |
| Kristi Lew | Radium |
| M. Gott et all | The Radiochemical and Radiopharmaceutical Applications of Radium |
| W. Moore | Radium isotope measurements using germanium detectors |
| J. Alvarado et all | Rapid determination of radium isotopes by alpha spectrometry |
| F. Burille et all | Detection of radium in water by X-ray fluorescence using Monte Carlo simulations |
| Lucy Santos | Half Life - The Unlikely History of Radium |
| Claudia Clark | Radium Girls - Women and industrial Health Reform 1910-1935 |
| M. Iyengar | The natural distribution of Radium |
| R.E. Rowland | Radium in Humans - A review of U.S. Studies |
| R. C. Turner | The ingestion of Radium 226 in Food and Water in Great Britain |
| E. Baratta et all | Determination of Radium 228 in Foods and Water |
| J. Selman | The Fundamentals of X-ray and Radium Physics |
| A. Carmichael et all | Radium and Nervous Tissue |
| M. Schulder et all | Therapeutic radiation and the neurosurgeon |
| Richard Cothorn | Radon, Radium and Uranium in Drinking Water |
| D. Brugge et all | Radium in the environment: exposure pathways and health effects |
| Fernando Carvalho | Environmental Radioactive Impact Associated to Uranium Production |
| De Bortoli et all | Radium-226 in Environmental Materials and Foods |
| E.R. Landa et all | A brief history of radioactive glassware |

89. Actiniu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 89, simbol chimic Ac, grupa 3 (IIIA), perioada 7, bloc (orbital) f, număr CAS 7440-34-8, număr CE N/A, configurație electronică $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 4f^{14}, 5s^2, 5p^6, 5d^{10}, 6s^2, 6p^6, 6d^1, 7s^2$ are 2, 8, 18, 32, 18, 9, 2, electroni pe stratul de valență.

ATOMUL: masă atomică 227 u, rază atomică 195 picometri, rază de covalență 215 (+/- 2) pm, rază Van der Waals 283 pm, număr de oxidare +3, bază tare, prima energie de ionizare 519,29 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1134 kJ/mol, a treia energie de ionizare 1682 kJ/mol, a patra energie de ionizare 4320 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 5310 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 6460 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 7620 kJ/mol, a opta energie de ionizare 9540 kJ/mol, a noua energie de ionizare 11000 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 13900 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: Nu au fost identificate linii specifice atomului de actiniu. Spectrul integral se întinde de la 210,00 nm la 786,61 nm, fără linii de amplitudine notabilă (NIST) Pentru studii de astrofizică au fost publicate liniile spectrale: 262,64 nm, 268,29 nm, 295,25 nm, 339,27 nm, 348,75 nm, 441,30 nm, 456,98 nm, 519,32 nm (pentru Ac III).

PROPRIETĂȚI FIZICE: argintiu, solid, moale, punct de topire 1050 grade Celsius (1323 K), punct de fierbere 3300 grade Celsius (3573 K), densitate 10,07 g/cm³, energia de fuziune 20,5 kJ/mol, energia de vaporizare 14 kJ/mol, capacitatea termică molară 27,2 J/molK, volum molar 22,55 cm³/mol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este N/A, viteza sunetului N/A, presiunea vaporilor N/A.

STRUCTURĂ: cristale cubice centrate simetric

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de N/A, conductivitatea electrică este de N/A, nonmagnetic, electronegativitate 1,1 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este N/A, conductivitatea termică este de 12 W(m-K), căldura specifică este 120 J/kgK.

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune N/A, rezistență la torsiune N/A, duritate Moh N/A, duritate Brinell N/A, modul de elasticitate Young N/A.



ALTE PROPRIETĂȚI: intens radioactiv, strălucește în întuneric într-o nuanță albastru pal (prin ionizarea

aerului), extrem de rar în natură se obține sintetic

IZOTOPI: Sunt descriși 35 de izotopi, dintre care doar doi sunt produși natural: Ac227 ca produs de dezintegrare al U235 și Ac228 ca produs de dezintegrare al Th232. Singurul cu remanență în mediul natural este Ac227, cu un timp de înjumătățire de 21,772 ani. Toți izotopii au 89 de protoni și 114-147 de neutroni, după cum urmează: Ac203 (114, 0,056 ms), Ac204 (115, 7,4 ms), Ac205 (116, 7,7 ms), Ac206 (117, 25 ms), Ac207 (118, 31 ms), Ac208 (119, 97 ms), Ac209 (120, 92 ms), Ac210 (121, 350 ms), Ac211 (122, 213 ms), Ac212 (123, 950 ms), Ac213 (124, 731 ms), Ac214 (125, 8,2 s), Ac215 (126, 170 ms), Ac216 (127, 0,44 ms), Ac217 (128, 69 nanosecunde), Ac218 (129, 0,001 ms), Ac219 (130, 0,011 ms), Ac220 (131, 26,36 ms), Ac221 (132, 52 ms), Ac222 (133, 5 s), Ac223 (134, 2,10 min), Ac224 (135, 2,78 ore), Ac225 (136, 10 zile), Ac226 (137, 29,37 ore), Ac227 (138, 21,77 ani), Ac228 (139, 6,13 ore), Ac229 (140, 62,7 min), Ac230 (141, 122 s), Ac231 (142, 7,5 min), Ac232 (143, 119 s), Ac233 (144, 145 s), Ac234 (145, 44 s), Ac235 (146, 60 s), Ac236 (147, 72 s). Izotopii Ac203-Ac207 și Ac216-Ac221 se dezintegrează alfa (la Fr). Izotopii Ac208-Ac215 și Ac222-Ac225 se dezintegrează alfa (la Fr) sau beta plus (la Ra). Izotopii Ac226-Ac236 se dezintegrează beta minus (la Th). Izotopi înrudiți sunt cei ai franciului (Fr199-Fr222), radiului (Ra208-Ra226) și thoriului (Th224-Th236). Izotopul Ac225 face parte din seria de dezintegrare a Np237, produsul final fiind Tl205, se utilizează ca sursă de radiație alfa cu energie înaltă.

ALIAJE: cu beriliu și hidrogen (magneți superconductori), cu Cr, Au, Mo, B

ABUNDENȚĂ: Este al 89-lea element ca abundență în scoarța terestră, la o concentrație medie de $6 \times 10E-13$ ppm ($6 \times 10E-17$ %), comparabil cu radonul, adică de zece ori mai abundent decât tehneciul dar de 10 miliarde de ori mai puțin abundent decât aurul.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Cea de a treia energie de ionizare este cea mai mică din tabelul elementelor chimice, comparabilă doar cu yttrium (1980), lanthan (1850) sau uraniu (1900). Are proprietăți chimice asemănătoare cu lanthanidele, greu de separat chimic se purifică densimetric prin cromatografie. În aer se oxidează rapid pentru a forma un strat protector. Reacționează energic cu apa cu formare de hidrogen, este solubil în acizi dar nu reacționează cu substanțele alcaline. Formează compuși în starea 3 de oxidare.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (Ac₂O₃), halogenuri (AcF₃, AcCl₃, AcBr₃), hidruri (AcH₂), sulfuri (Ac₂S₃), oxihalogenuri (AcOF, AcOCl, AcOBr), azotați (Ac(NO₃)₃), fosfați (AcPO₄)

COMPUȘI ORGANICI: legat de agenți chelatori: citrat, EDTA, DTPA, hexaclorociclohexan

RESURSE MINERALE: în zăcămintele de uraniu și thoriu. O tonă de uraniu conține 0,2 mg Ac227 (de 5000 de ori mai puțin decât radiu), iar o tonă de thoriu conține circa 5 nanograme Ac228.

EXTRACȚIE: Se prepară în reactoare nucleare din Ra226, prin bombardare cu neutroni, pentru a obține Ra227 ce decade la Ac227 cu $t_{1/2}$ de circa 42,2 minute. Se obțin astfel cantități măsurabile în miligrame. Tot din Ra226, prin bombardare cu deuteriu, se poate obține Ac226 ce decade apoi cu $t_{1/2}$ de 29 de ore la Ac225. Ac225 a fost produs împreună cu Th227 din Th232, iradiat cu protoni la energii de 21-140 MeV. Ac207 a fost produs și din Pb207, via Tl207, în urma bombardării cu protoni.

PRODUCȚIE ANUALĂ: nu există date statistice

VALOARE ECONOMICĂ: valoarea este pur convențională, corelată cu prețul radiului și al reactorului de producție

UTILIZĂRI: Ac225 se utilizează uneori ca sursă de radiație alfa de energie înaltă, în generatoare

termoelectrice pentru aparatură performantă (în cosmos), ca trasor geochimic pentru ape oceanice de mare adâncime

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: nu are nici un rol cunoscut în biologie.

TOXICITATE: Intens radioactiv, produce necroze tisulare asemănător cu radiul, în special prin inhalarea de vapori și fumuri sau prin inhestia accidentală. Reacționează cu apa, cu eliberare de hidrogen. Incendiile se sting cu nisip, cenușă, chimicale uscate sau spumă de bioxid de carbon (aparatură de respirație este obligatoriu).

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Se manipulează exclusiv prin personal specializat, sub nișă închisă ermetic, prin brațe robotice sau mănuși speciale de protecție. Toate produsele se inscripționează și se păstrează în condiții standardizate pentru materialul radioactiv. Este periculos în special prin radiația alfa, de energie înaltă, cu rază maximă de activitate de circa 2,5 cm, dar vaporii și fumul emane sunt extrem de nocive. Suprafețele contaminate se spală cu multă apă și săpun.

PROTECȚIA MEDIULUI: Deocamdată, actiniul ca element se găsește în cantități mult prea mici pentru a reprezenta un pericol pentru mediu, în schimb ceilalți membri ai seriei, în special uraniul și plutoniul reprezintă o permanentă amenințare pentru mediu, prin rezidurile reactoarelor nucleare, sau în urma unor activități miniere. Nu este exclus ca în viitor, actiniul să fie unul dintre contaminanții importanți ai deșeurilor radioactive, cu activitate relativ scurtă, dar foarte intensă (actiniu poate fi produs și din plumb). De interes este și prezența Ac227 în sedimentul oceanic de mare adâncime, unde protactiniul Pa231 este relativ abundent.

ISTORIC: A fost descoperit în anul 1899, la Ecole de Physique et de Chimie din Paris, prin fizicianul Andre Louis Debierne, în timp ce prelucra mari cantități de uraninint pentru a purifica radiu. A denumit noul element actinium de la grecescul aktions, cu semnificația de radiație. Chimistul german Friedrich Oskar Giesel a fost primul care a preparat actinium pur și a identificat numărul atomic 89. Nu trebuie uitat că în faza de pionierat a radiochimiei s-a crezut că elementele radioactive sunt iluzorii, că există doar sub formă de energie emanată și nu pot fi analizate chimic. Piatra de hotar pentru studiul elementelor din seria actinidelor a fost în anul 1929, când Ernest Orlando Lawrence și Niels Edlef Edlefson au inventat ciclotronul, un dispozitiv pentru accelerarea particulelor ionizate într-un câmp magnetic inelar. Prin bombardarea unor elemente cunoscute cu astfel de particule încărcate cu energie înaltă, în secolul următor au fost descoperite alte 25 de elemente ce au completat tabelul lui Mendeleev, și numeroase metode de a produce radioizotopi, sau de a transforma un element în altul (alchimie radioizotopică).

DIVERSE: Primele observații privind superconductivitatea elementelor din seria actinidelor au fost făcute în anul 1929, pentru thoriu, apoi pentru uraniu, în anul 1942. La începutul mileniului III au fost demonstrate proprietăți similare pentru actiniu, plutoniu, neptuniu și compușii lor. Această proprietate remarcabilă se datorează orbitalului 5f, respectiv a electronilor din stratul exterior al atomului, cu proprietăți itinerante, cel mai ușor de observat în cazul aliajelor cu beriliu și hidrogen. Ca urmare a acestei mobilități, se pot evidenția o serie de proprietăți fizice, cum sunt: magnetism complex, ordine multi-polară, superconductibilitate. Superconductibilitatea se caracterizează prin pierderea completă a rezistenței electrice și a câmpului magnetic intrinsec. Actiniul și thoriul nu au orbitali 5f, dar prezintă proprietăți asemănătoare în condiții de presiune ridicată (10 GPa), prin anularea câmpului magnetic. Principalele aplicații ale superconductibilității sunt pentru supermagneți în experimente de fizică atomică, levitație magnetică și explorări de tip RMN.

BIBLIOGRAFIE:

L. Morss et all The Chemistry of the Actinides and Transactinide Elements

G.T. Seaborg	Origin of the Actinide Concept
W. Evans et al	The Heaviest Metals - Science and Technology of the Actinides and Beyond
L. Morss et al	The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements
G. Hevesy	The Detection of Actinium in Solutions of Minerals
H. Dulaiova et al	A new method for the determination of low-level actinium 227 in geological samples
Michael Dolg	Computational Methods in Lanthanide and Actinide Chemistry
S. Ermolaev et al	Production of actinium, thorium and radium isotopes from natural thorium
E. Bretscher et al	Production of Actinium C from Lead
A. Kotovskij et al	Actinium-225 generator
R. Perron et al	Construction of a thorium/actinium generator at the Canadian Nuclear Laboratories
K. Aldrich et al	Preparation of an Actinium-228 Generator
J.G. Stites et al	The Micrometallurgy of Actinium
Al. Kramida	Update of Atomic Data for the First Three Spectra of Actinium
Daniel Lam	Magnetic Properties of Actinides and Their Compounds
W. Buckel et al	Superconductivity Fundamentals and Applications
A. Morgenstern	Supply and Clinical Application of Actinium-225 and Bismuth-213
J. C. Griveau et al	Superconductivity in transuranium elements and compounds
Zhongyu Wan et al	Superconductivity and magnetism in compressed actinium beryllium hydrogen alloys
W. Geibert et al	The release of dissolved actinium to the ocean

90. Thoriu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 90, simbol chimic Th, grupa (bloc f), perioada 7, bloc (orbital) f, număr CAS 7440-29-1, număr CE 231-139-7, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p⁶, 4d¹⁰, 4f¹⁴, 5s², 5p⁶, 5d¹⁰, 6s², 6p⁶, 6d², 7s² are 2, 8, 18, 32, 18, 10, 2, electroni pe stratul de valență.

ATOMUL: masă atomică 232,04 u, rază atomică 179,8 picometri, rază de covalență 206 (+/- 6) pm, rază Van der Waals 305 pm, număr de oxidare (-1, +1, +2, +3), +4, bază slabă, prima energie de ionizare 608,5 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1167 kJ/mol, a treia energie de ionizare 1768 kJ/mol, a patra energie de ionizare 2764 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 5600 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 6670 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 7910 kJ/mol, a opta energie de ionizare 9170 kJ/mol, a noua energie de ionizare 11400 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 12800 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: linii caracteristice atomului de thorium la 411,67 nm, 438,19 nm și 439,11 nm. Spectrul integral se întinde de la 234,54 nm la 800 nm cu linii ample la: 283,96 nm, 293,15 nm, 303,20 nm, 306,77 nm, 325,53 nm, 337,65 nm, 341,92 nm, 362,72 nm, 365,95 nm, 398,11 nm, 456,32 nm (NIST), respectiv de la 232,69 nm la 896,76 nm cu linii ample la 283,92 nm, 286,67 nm, 292,51 nm, 303,20 nm, 306,77 nm, 325,27 nm, 337,86 nm, 344,93 nm, 360,10 nm, 398,11 nm (Kurucz).

PROPRIETĂȚI FIZICE: argintiu, solid, moale, punct de topire 1750 grade Celsius (2023 K), punct de fierbere 4788 grade Celsius (5061 K), densitate 11,7 g/cm³, energia de fuziune 13,81 kJ/mol, energia de vaporizare 514 kJ/mol, capacitatea termică molară 26,23 J/molK, volum molar 19,8 cm³/mol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este 11 micrometri/mK, viteza sunetului 2490 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 2360 C (2633 K), 10 Pa la 2634 C (2907 K), 100 Pa la 2975 C (3248 K), 1000 Pa la 3410 C (3683 K), 10 000 Pa la 3986 C (4259 K), 100 000 Pa la 4782 C (5055 K).

STRUCTURĂ: cristale cubice cu fețe centrate, devine cubic centrat simetric la temperaturi de peste 1360 C,

sau tetragonal turtit, centrat simetric, la presiuni de peste 100 GPa

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 157 nanoohmi/m, conductivitatea electrică este de $6,7 \times 10E+6$ S/m, paramagnetic, electronegativitate 1,3 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este $132 \times 10E-6$ cm³/mol, conductivitatea termică este de 54 W(m-K), căldura specifică este 120 J/kgK.

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 54 GPa, rezistență la torsiune 31 GPa, duritate Moh 3 (magneziu, calcit, unghie), duritate Brinell 390-1500 MPa, modul de elasticitate Young 79 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: Este o sursă de energie nucleară (generează temperatura nucleului terestru). Metallic este stabil în aer și își păstrează luciul metalic mai multe luni, dar se oxidează lent spre gri, apoi negru. Se dizolvă în acid clorhidric, foarte lent în apă și în alți acizi. Sub formă de pudră reacționează violent cu apa, iar dacă este încălzit arde cu flacără albă, strălucitoare. Toți izotopii sunt radioactivi, dar Th232 are t 1/2 de 14 miliarde de ani. Este moale și ductil, la temperaturi joase este superconductor

IZOTOPI: Sunt descriși 32 de radioizotopi ai thoriului, dintre care Th232 (100 %) este practic stabil, cu un timp de înjumătățire de 14 miliarde de ani. Alți 3 izotopi au timpul de înjumătățire măsurat în ani: Th230 (75 400 ani), Th229 (7917 ani), Th228 (1,9 ani). Toți izotopii au 90 de protoni și 117-148 neutroni, după cum urmează: Th207 (117, 9,7 ms), Th208 (118, 1,7 ms), Th209 (119, 7 ms), Th210 (120, 17 ms), Th211 (121, 48 ms), Th212 (122, 36 ms), Th213 (123, 240 ms), Th214 (124, 100 ms), Th215 (125, 1,2 s), Th216 (126, 26,8 s), Th217 (127, 0,240 ms), Th218 (128, 109 nanosecunde), Th219 (129, 0,001 ms), Th220 (130, 0,0097 ms), Th221 (131, 1,73 ms), Th222 (132, 2,23 ms), Th223 (133, 600 ms), Th224 (134, 1,05 s), Th225 (135, 8,72 min), Th226 (136, 30,57 min), Th227 (137, 18,68 zile), Th228 (138, 1,91 ani), Th229 (139, 7916 ani), Th230 (140, 75 380 ani), Th231 (141, 25,52 ore), Th232 (142, $14 \times 10E+9$ ani), Th233 (143, 21,83 min), Th234 (144, 24,10 zile), Th235 (145, 7,2 min), Th236 (146, 37,5 min), Th237 (147, 4,8 min), Th238 (148, 9,4 min). Izotopii Th207-Th232 se dezintegrează alfa (la Ra). Izotopii Th231-Th238 se dezintegrează beta minus (la Pa). Izotopii înrudiți sunt cei ai radiului (Ra203-Ra 228) și protactiniului (Pa231-Pa238).

ALIAJE: este miscibil cu multe metale, în cantități mici, pentru a fi marcate radioactiv. Cu Zn pentru reacții viguroase cu acidul clorhidric. Cu Pt pentru catalizarea reacțiilor de oxidare a amoniului. Cu Mg în ingineria aerospațială.

ABUNDENȚĂ: Este al 38-lea element ca abundență în scoarța terestră la o concentrație medie de 9,6 ppm (9,6 mg/kg), comparabil cu staniu (9,8 ppm), mai puțin decât plumb (14 ppm), dar de trei ori mai abundent decât uraniu (2,7 ppm). În apa mărilor și oceanelor concentrația medie este de $1 \times 10 E-12$ kg/kg (1 nanogram/litru) însă concentrația este mult mai mare în apele de adâncime și în sedimente, deoarece este puțin solubil în apă. În corpul omenesc se estimează că sunt circa 40-100 micrograme de thoriu.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Cea de a patra energie de ionizare este cea mai mică dintre toate elementele chimice, comparabilă doar cu: uraniu (3145), hafniu (3216), zirconiu (3313), telur (3610). Compușii săi sunt în starea a patra de oxidare, este intens reactiv dacă este pulverizat, reacționează ca un metal electropozitiv (mai electropozitiv decât aluminiul). Are proprietăți chimice asemănătoare cu zircon, hafniu și ceriu. Se dizolvă complet în acid clorhidric, mai puțin oxidul de thoriu (ThO) care formează un precipitat negru.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (ThO₂), halogenuri (ThF₄, ThCl₄, ThBr₄, ThI₄), sulfuri (ThS, ThS₂, Th₂S₃, Th₂S₅, Th₇S₁₂), nitruri (ThN, Th₂N₃, Th₃N₄), hidruri (ThH₂, Th₄H₁₅), boruri (ThB₄, ThB₆, ThB₁₂), perclorați, sulfatați, sulfiți, nitrați, carbonați, fosfați, vanadați, molibdați, cromati

COMPUȘI ORGANICI: ciclopentan dienili, ciclooctan tetraenili

RESURSE MINERALE: monazit (Ce,La,Nd,Th)(PO₄) circa 12 %, prezent în pegmatite granitice și sientitice, în roci carbonatitice, fosfatice sau piroclastice. În uraninit (0-14 %) împreună cu uraniu, sub formă de săruri polimetale. Thoritul este un silicat de thoriu (25-63 %) ce conține și uraniu (10 %). Este prezent și în alte minerale, cum sunt: apatită, sphene, zircon, alanit, piroclor, xenotime.

EXTRACȚIE: Se separă densimetric și magnetic din monazit, apoi prin digestie cu acizi și precipitare cu hidroxizi sau fluoruri. În natură, este întotdeauna contaminat, deoarece Th²³² decade succesiv până la Pb²⁰⁸, trecând prin izotopi intermediari ai Tl, Bi, Po, Rn, Ra și Ac. Alți izotopi ai thoriului fac parte din seriile de dezintegrare ale U²³⁸ și U²³⁵, fiind prezenți în depozitele de uraniu.

PRODUCȚIE ANUALĂ: Nu sunt date statistice publicate, dar în anul 2014 s-au exploatat 2 700 tone de monazit. Cele mai mari depozite minerale de thoriu sunt în: India (850 000 t), Brazilia (650 000 t), SUA (600 000 t), Egipt (380 000 t), Turcia (375 000 t), Venezuela (300 000 t), Canada (175 000 t), Africa de Sud (150 000 t), Rusia (150 000 t), China (100 000 t).

VALOARE ECONOMICĂ: Bombardat cu neutroni, Th²³² devine Th²³³, iar acesta decade la U²³³, izotop utilizat ca sursă de neutroni în reactoare nucleare deoarece fisionează spontan, cu eliberare de neutroni rapizi și multă energie. Valoarea de piață este convențională.

UTILIZĂRI: energie nucleară, instalații pentru ionizarea aerului, filamente incandescente, ceramică termorezistentă în matrițe pentru turnarea metalelor, sticlă termorezistentă și lentile de mare precizie

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu are nici un rol biologic cunoscut. Nu are gust sau miros, nu se dizolvă în apă, dar poate fi adsorbit în prezența citratului sau a altor agenți complexanți. Dacă ajunge în organism se depozitează în oase, apoi se elimină lent prin urină. În contact cu pielea produce dermatite de contact și leziuni de tip arsură chimică. Circa 3 mg de thoriu sunt inhalate zilnic prin aerul inspirat, sau prin alimente, dar este excretat în totalitate nemetabolizat.

TOXICITATE: Este caustic, iritativ pentru piele și mucoase. Se absoarbe ușor prin inhalarea de vapori sau de particule electrostatice. Reacționează violent cu substanțele oxidante. Este radioactiv, efectele nocive fiind proporționale cu doza adsorbită. Organele țintă sunt: sângele, rinichii, ficatul, măduva osoasă, gonadele, țesutul endocrin. Particulele inhalate produc leziuni locale și cresc riscul dezvoltării unor neoplazii. Extrem de inflamabil sub formă de pudră, explodează în aer. Pudra se autoaprinde începând de la temperaturi de 270 Celsius și poate exploda începând de la concentrații de 75 grame/m³. Incendiile se sting doar cu nisip, cenușă sau pudră uscată. Leziuni pulmonare se produc începând de la concentrații de 11-76 mg/m³ în aerul inspirat. Apa și alimentele din zonele miniere sunt contaminate cu thoriu în paralel cu contaminarea prin plumb și radium.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Salopetă, bonetă, mănuși, ochelari, mască de față, mască respiratorie. Se lucrează doar sub nișă ventilată cu presiune negativă, în prezența unui detector de radiații. Suprafețele contaminate se spală cu multă apă. Se păstrează în containere speciale, la adăpost de contact cu apa sau aerul, ferit de foc sau temperaturi înalte, inscripționat cu semne de avertizare pentru incendiu și toxicitate. Nu se manevrează decât prin personal special instruit. În caz de contaminare se îndepărtează întregul personal la o distanță de minimum 50 de metri față de zona afectată.

PROTECȚIA MEDIULUI: Pe plan mondial sunt în exploatare peste 500 de reactoare nucleare, în circa 50 de țări ale lumii (majoritatea pe uraniu), cu o producție totală în jur de 500 GW. Thoriul utilizat în reactoare nucleare produce o serie întreagă de izotopi ce contaminează rezidurile reacției și emit radiații gamma intense (Ra224, Ra228, Pb212, Bi212, Tl208). Dacă nu se îndepărtează, acești izotopi contaminanți pot declanșa o reacție necontrolată. Dat fiind că nu se lucrează cu bare metalice ci cu material lichid, miezul reactorului este ușor de evacuat, iar separarea izotopilor contaminanți se poate face magnetic și termic, dar este nepractic de dificilă, fapt ce limitează deocamdată proliferarea surselor de energie nucleară. Soluții mai practice și nepoluante sunt însă pentru reactoarele cu apă, unde pudra metalică se utilizează doar pentru a elibera hidrogenul din apă, ars apoi în atmosferă îmbogățită de oxigen.

ISTORIC: A fost descoperit de chimistul suedez Jakob Berzelius în anul 1828, în timp ce analiza un mineral nou, denumit ulterior Thorit, obținut de pe insula Loveoya (Norvegia). A fost denumit în cinstea zeului scandinav al fulgerului și furtunilor. Radioactivitatea izotopilor de thoriu a fost observată pentru prima oară în anul 1898, prin chimista Marie Curie. Greutatea moleculară a fost stabilită în anul 1928 la 232,05, foarte aproape de valoarea acceptată actual. Producția industrială a început după anul 1939, în paralel cu primele cercetări în domeniul energiei nucleare. Fizicianul Glenn Seaborg a fost laureat în anul 1951 cu premiul Nobel, pentru cercetările sale cu privire la seria elementelor actinide. În anul 1953 existau deja 211 articole publicate cu referire la chimia analitică a thoriului, iar în anul 1955 numărul articolelor a crescut la 828. Primele reactoare nucleare cu thoriu au fost dezvoltate începând cu anii 1970-1980.

DIVERSE: Interesul față de thoriu este imens, dat fiind faptul că este de 4 ori mai abundent decât uraniul și mult mai ușor de controlat în reactoare nucleare ca sursă de energie termică. Cu un timp de înjumătățire de circa 14 miliarde de ani, izotopul natural Th 232 nu prezintă nici un risc de fisiune, nu poate iniția o reacție în lanț, iar radioactivitatea remanentă a rezidurilor este mai ușor de monitorizat. Depozitele și rezidurile de thoriu nu pot fi utilizate pentru a produce arme nucleare și nu pot fi utilizate nici ca atare, dar reprezintă o sursă excelentă pentru a produce izotopi fusibili. Mai mult decât atât, reactoarele nucleare cu thoriu pot consuma energia eliberată de focoaie nucleare dezactivate, eliminând astfel dificultățile legate de depozitarea acestora. Reactoarele nucleare cu fluorură de thoriu lichid nu necesită soluții de răcire, iar în caz de supraîncălzire au o siguranță fuzibilă iar lichidul este drenat instantaneu (prin gravitație). Prețul de cost al fiecărui Mw/h produs este în jur de 70 de dolari, față de 90 dolari pentru fiecare Mw/h produs de o centrală eoliană, iar suprafața de teren ocupată este minimă. Doar plumbul este o sursă de izotopi radioactivi mai ieftină decât thoriul.

BIBLIOGRAFIE:

Clifford Frondel	Systematic Mineralogy of Uranium and Thorium
R.W. Boyle	Geochemical prospecting for thorium and uranium deposits
F. Barthel et al	Thorium: geology, occurrence, deposits and resources
J. Olson et al	Geologic Distribution and Resources of Thorium
D. Ryabchikov et al	The Analytical Chemistry of Thorium
Jia Gougang et al	Determination of thorium isotopes in mineral and environmental water and soil
Thomas Dolan	Molten Salt Reactor and Thorium Energy
Richard Martin	Super-Fuel Thorium, the green energy source for the future

A.K. Nayak	Thorium Energy for the Future
C.L. Dilorio et all	Adoption of thorium power
M. Todosow et all	Use of Thorium in Light Water Reactors
A. Kumar et all	Physics design of advanced heavy water reactor utilising thorium
Brian Ade et all	Safety and Regulatory Issues of the Thorium Fuel Cycle
A. Bednar et all	Mechanisms of Thorium Migration in Semiarid Soil
D. Costa Lauria et all	Naturally occurring radionuclids in food and drinking water from a thorium rich area
K. Patel et all	Occurrence of uranium, thorium and rare earth elements in the environment
Thimothy Ault	Comparing the environmental impacts of uranium and thorium based fuel cycles
Matthias Findeiss	Fate and Environmental Impact of Thorium Residues During Rare Earth Processing
S.F. Ashley et all	Life-cycle impacts from novel thorium-uranium fuelled nuclear energy systems
science.osti.gov	Thorium Oxide - Safety Data Sheet

91. Protactiniu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 91, simbol chimic Pa, grupa (bloc f), perioada 7, bloc (orbital) f, număr CAS 7440-13-3, număr N/A, configurație electronică $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 4f^{14}, 5s^2, 5p^6, 5d^{10}, 6s^2, 6p^6, 6d^1, 5f^2, 7s^2$ are 2, 8, 18, 32, 20, 9, 2, electroni pe stratul de valență.

ATOMUL: masă atomică 231,04 u, rază atomică 163 picometri, rază de covalență 200 pm, rază Van der Waals 340 pm, număr de oxidare (+2, +3, +4), +5, bază slabă, prima energie de ionizare 568 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1150 kJ/mol, a treia energie de ionizare 1790 kJ/mol, a patra energie de ionizare 2980 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 4270 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 6950 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 8210 kJ/mol, a opta energie de ionizare 9540 kJ/mol, a noua energie de ionizare 10700 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 13200 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: nu au fost identificate linii de emisie specifice atomului de protactiniu. Spectrul integral se întinde de la 259,92 nm la 794,56 nm, fără linii de amplitudine notabilă (NIST)

PROPRIETĂȚI FIZICE: gri argintiu, solid, dens, punct de topire 1568 grade Celsius (1841 K), punct de fierbere 4027 grade Celsius (4300 K), densitate 15,37 g/cm³, energia de fuziune 12,34 kJ/mol, energia de vaporizare 481 kJ/mol, capacitatea termică molară N/A, volum molar 15,18 cm³/mol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este 11 micrometri/mK, viteza sunetului N/A, presiunea vaporilor N/A.

STRUCTURĂ: cristale prismatice tetragonale centrate simetric cu $a_1=392,5$ pm și $a_2=323,8$ pm și câte doi atomi pentru fiecare unitate celulară (fiecare atom are 8 vecini)

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 177 nanoohmi/m, conductivitatea electrică este de $5,6 \times 10^6$ S/m, paramagnetic, electronegativitate 1,5 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este N/A, conductivitatea termică este de 47 W(m-K), căldura specifică este 120 J/kgK.

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune N/A, rezistență la torsiune N/A, duritate Moh 3 N/A, duritate Brinell N/A, modul de elasticitate Young N/A.



ALTE PROPRIETĂȚI: are lustru metalic strălucitor, este puternic radioactiv și toxic

IZOTOPI: Au fost descriși 39 de izotopi, dintre care doar Pa231 (100 %) este prezent în mediul natural, cu un timp de înjumătățire de 32 760 ani. Toți radioizotopii de sinteză se dezintegrează în câteva zile, sau fracțiuni de secundă, cu excepția Pa233 ($t_{1/2}=27$ zile) ca produs de dezintegrare al U233. Toți izotopii au 91 de protoni și 120-149 de neutroni, după cum urmează: Pa211 (120, 3,8 ms), Pa212 (121, 8 ms), Pa213 (122, 7 ms), Pa214 (123, 17 ms), Pa215 (124, 14 ms), Pa216 (125, 105 ms), Pa217 (126, 3,48 ms), Pa218 (127, 0,11 ms), Pa219 (128, 58 nanosecunde), Pa220 (129, 780 nanosecunde), Pa221 (130, 0,005 ms), Pa222 (131, 3,2 ms), Pa223 (132, 5,1 ms), Pa224 (133, 0,84 ms), Pa225 (134, 1,7 s), Pa226 (135, 1,8 min), Pa227 (136, 38,3 min), Pa228 (137, 22 ore), Pa229 (138, 1,5 zile), Pa230 (139, 17,4 zile), Pa231 (140, 32 760 ani), Pa232 (141, 1,31 zile), Pa233 (142, 26,975 zile), Pa234 (143, 7,7 ore), Pa235 (144, 24,44 min), Pa236 (145, 9,1 min), Pa237 (146, 8,7 min), Pa238 (147, 2,27 min), Pa239 (148, 1,8 ore). Izotopii Pa211-Pa222 se dezintegrează alfa (la Ac). Izotopii Pa216 și Pa223-Pa230 se dezintegrează alfa (la Ac) sau beta plus (la Th). Izotopii Pa232-Pa239 se dezintegrează beta minus (la U). Izotopul Pa231 se dezintegrează alfa (la Ac), în clustere de neutroni și protoni CD (la Tl, Ne, Pb sau F). Izotopi înrudiți sunt cei ai: actiniului (Ac207-Ac227), thoriului (Th216-Th232) și uraniului (U232-U239).

ALIAJE: cu thoriu (ca material fisionabil pentru reactoare nucleare)

ABUNDENȚĂ: Este al 86-lea element ca abundență în scoarța terestră, la o concentrație medie de $1,4 \times 10^{-6}$ ppm (1,4 nanograme/kg), adică de circa 3 000 de ori mai puțin abundent decât aurul, comparabil cu radiu și xenon. În apa mărilor și oceanelor se găsește natural în concentrații de 5×10^{-17} kg/kg, comparabil cu radiu, dar se concentrează în sedimente, de zeci de ori. În corpul omenesc nu există urme detectabile de protactiniu.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Cea de a patra energie de ionizare este foarte mică, comparabilă doar cu a thoriului (2780), iar cea de a cincea energie de ionizare este mai mică și decât a thoriului. Primele două energii de ionizare sunt comparabile cu calciul. Reacționează rapid cu oxigenul, apa și acizii anorganici. Formează compuși în starea de oxidare +5, dar și în stările +4, +3, +2. Este puțin solubil în apă, precipită sub formă de hidroxi-oxizi.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (PaO, PaO₂, Pa₂O₅), hidruri (PaH₃), halogenuri (PaF₄, PaCl₄, PaBr₄, PaCl₅, PaBr₅), fosfați (Pa(PO₃)₄, Pa₂P₂O₇)

COMPUȘI ORGANICI: ciclopentadienil (Pa(C₅H₅)₄), ciclooctatetraene (Pa(C₈H₈)₂).

RESURSE MINERALE: în uraninit, la concentrații de până la 0,3-3 ppm (mg/kg). Este prezent în sedimente marine, unde se concentrează de circa 500 de ori față de concentrația din apă, iar în soluri lutoase și argiloase (bentonită) concentrația medie poate crește de circa 2000 de ori față de cea medie din sol.

EXTRACȚIE: Din uraninit, sau din deșeuri nucleare provenind din reactoarele unor centrale nucleare (Pa231 și Pa233 rezultă prin dezintegrarea Th232 în reactoare nucleare cu thoriu, de unde se extrag termic în coloane cu bismut și litiu topit). Pa231 se poate obține și din Th230, prin bombardare cu neutroni lenți. Pentru scop științific se produce în generator R01192 (SDS 906000).

PRODUȚIE ANUALĂ: experimentală, măsurată în grame

VALOARE ECONOMICĂ: convențională

UTILIZĂRI: Izotopii Pa229-Pa239 prezintă interes științific ca membri ai unor serii de dezintegrare a uraniului și thoriului sau ca precursori ai unor izotopi fisionabili. Izotopul Pa231 prezintă și o formă de dezintegrare în clustere (CD), intermediară între dezintegrarea alfa și dezintegrarea nucleului prin fisiune. Sunt prezente și rare fisiuni nucleare aleatorii, la o frecvență de circa $3 \times 10E-10$ %, ceea ce înseamnă că protactiniul este primul element natural din tabelul Mendeleev cu fisiuni nucleare spontane. Protactiniul este fisionabil experimental, dacă este bombardat cu neutroni rapizi, la peste 1 Mev, deci poate contribui la o reacție de dezintegrare în lanț. În paleoceanografie se utilizează pentru datarea unor sedimente vechi de până la 175 000 de ani (prin raportul Pa231/Th230).

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu are nici un rol biologic cunoscut. Doar 0,05 % din protactiniul ingerat se adsoarbe și ajunge în sânge, restul tranzitează tubul digestiv și produce leziuni locale. Din sânge se depozitează în oase, 15 % ajunge în ficat, 2 % se fixează în rinichi iar restul este excretat. Din oase, se elimină 50 % în circa 50 de ani, iar din ficat și tesuturi în 10-60 de zile.

TOXICITATE: Este intens radioactiv și toxic. Izotopul natural emite 1,8 GBq/gram (0,048 Ci) și emite particule alfa cu energie de până la 5 MeV. Decade la Ac227, cu o activitate de 2700 GBq/gram (74 Ci) emițând radiații alfa și beta, cu un timp de înjumătățire de 22 ani. Seria de dezintegrări continuă apoi la: Th227, Ra223, Rn219, Po215, Pb211, Bi211, Tl207, cu timpi de dezintegrare mult mai scurți și activitate de zecii de mii sau chiar de milioane de ori mai intensă. Cu alte cuvinte se dezintegrează în cascadă, spre izotopi din ce în ce mai activi. Corodează metalele, arde pielea și mucoasele, este inflamabil (lichid sau vapori).

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Salopetă, bonetă, mănuși, ochelari sau mască de față, mască respiratorie. Se manevrează exclusiv sub nișă ermetic închisă, cu brațe robotice. Doza maximă de expunere în condiții de siguranță este de 0,5 micrograme Pa231 (1,1 kBq sau 0,03 microCi). În aerul inspirat concentrația maximă admisibilă este de $3 \times 10E-4$ Bq/m³. Se păstrează la adăpost de surse de flacără sau căldură. Suprafețele contaminate se spală cu multă apă. Incendiile se pot stinge cu CO₂, nisip sau pudră. Există risc de explozie în contact cu aerul, fumurile eliberate sunt foarte toxice (aparat de respirație obligatoriu).

PROTECȚIA MEDIULUI: La fel ca pentru restul actinidelor, este important de cunoscut circuitul natural al radioizotopilor și potențialul efect asupra organismelor vii. În cazul protactiniului, este de interes doar prezența în sedimentele marine, respectiv capacitatea de a fi adsorbit pe suprafața particulelor de siliciu, pentru a intra astfel în contact direct cu diferitele organisme marine. În organismul bacterian sau în fitoplancton, protactiniul poate fi legat de liganzi organici pentru a forma complexe organice polimerice, ce sunt apoi asimilate de pești pentru a ajunge în organismul uman.

ISTORIC: Primul izotop Pa234m a fost identificat în anul 1913, prin fizicianul Kazimierz Fajans și chimistul Helmuth Gohring, denumit de ei brevium, deoarece era intens radioactiv. Un izotop mai stabil, Pa231 a fost izolat în anul 1918, prin fiziciana Lise Meitner și chimistul Otto Han, primind numele de protactinium, cu semnificația de precursor al actiniului. Primele 2 miligrame de pentaoxid de protactiniu au fost produse în anul 1927, prin chimistul Aristid von Grosse și tot el a izolat primele urme de protactiniu metalic. Autoritatea

pentru energie atomică a Marii Britanii (UKAEA) a produs în anul 1961 primele 127 de grame de protactinium pur, la un cost de peste 500 000 de dolari, după ce a procesat 60 de tone de deșeuri radioactive ale uraniului.

DIVERSE: Cu un timp de înjumătățire de circa 6 ori mai lung decât izotopul C14, stabil în mediu apos și asimilat de organismele vii în cantități absolut neglijabile, protactiniul este un radioizotop ideal pentru studiul ratei de sedimentare a depozitelor fluviale pentru un interval cuprins între 10 000 și 100 000 de ani, sau pentru istoria geologică recentă a unor formațiuni metamorfice. Ca membru al seriei de dezintegrare a U235 spre Pb207, protactiniul se studiază prin raportare la ceilalți membri ai seriei, respectiv U235, Th231, Ac227 și Pb207. Dat fiind că protactiniul este prea puțin solubil în apă, în momentul sedimentării concentrația Pa este aproape nulă, în timp ce U235 se depune simultan cu U238 în concentrație predeterminabilă. Formarea produșilor de dezintegrare permite o datare destul de riguroasă (cu o aproximație de câteva sute de ani). Metoda este utilă în primul rând pentru evaluarea depozitelor de uraniu depuse pe fundul râurilor sau în sedimente depuse pe versanți muntoși.

BIBLIOGRAFIE:

- | | |
|------------------------|---|
| L. Morss et all | The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements |
| Boris Mayasoedov | Protactinium |
| J. Donohue | On the crystal structure of protactinium metal |
| J. Rosholt et all | Determination of protactinium by Neutron Activation and Alpha Spectrometry |
| R. Anderson | The Marine Geochemistry of Thorium and Protactinium |
| C. Tyler Hayes | Marine thorium and protactinium distributions |
| S.M. Jerome et all | Isolation and purification of protactinium-231 |
| Vitaly Fedchenko | The New Nuclear Forensics |
| H. Cheng et all | Uranium Thorium Protactinium dating systematics |
| E. Keegan et all | Protactinium 231 Measurement for Isotope Chronometry in Nuclear Forensics |
| M. Christl et all | Protactinium-231: A new radionuclide for AMS |
| R. Wilson et all | Protactinium and the intersection of actinide and transition metal chemistry |
| A. Knight | Radiochemical analysis of protactinium speciation |
| A. Giacchetti | First Spectrum of Protactinium |
| R. Lorenz | Preparation of Th Pa alloys and determination of the solubility of Pa in Th |
| A. Shmelev et all | Protactinium-231 as a new fissionable material for nuclear reactors |
| T. Sasaki et all | Interaction of Pu, Np and Pa with anaerobic microorganisms at geologic repositories |
| K. Roberts | The sorption of thorium, protactinium and plutonium onto silica particles |
| A.C. Beynen | Protactinium in petfood |
| static.rapidonline.com | Protactinium Generator Safety Data Sheet |

92. Uraniu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 92, simbol chimic U, grupa (bloc f), perioada 7, bloc (orbital) f, număr CAS 7440-61-1, număr CE 231-170-6, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p⁶, 4d¹⁰, 4f¹⁴, 5s², 5p⁶, 5d¹⁰, 5f³, 6s², 6p⁶, 6d¹, 7s² are 2, 8, 18, 32, 21, 9, 2, electroni pe stratul de valență.

ATOMUL: masă atomică 238,03 u, rază atomică 156 picometri, rază de covalență 196 (+/- 7) pm, rază Van der Waals 186 pm, număr de oxidare (-1, +1, +2, +3), +4, +5, +6, oxid amfoteric, prima energie de ionizare 597,63 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1120 kJ/mol, a treia energie de ionizare 1910 kJ/mol, a patra

energie de ionizare 3540 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 4440 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 5980 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 8590 kJ/mol, a opta energie de ionizare 9750 kJ/mol, a noua energie de ionizare 11200 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 12400 kJ/mol.

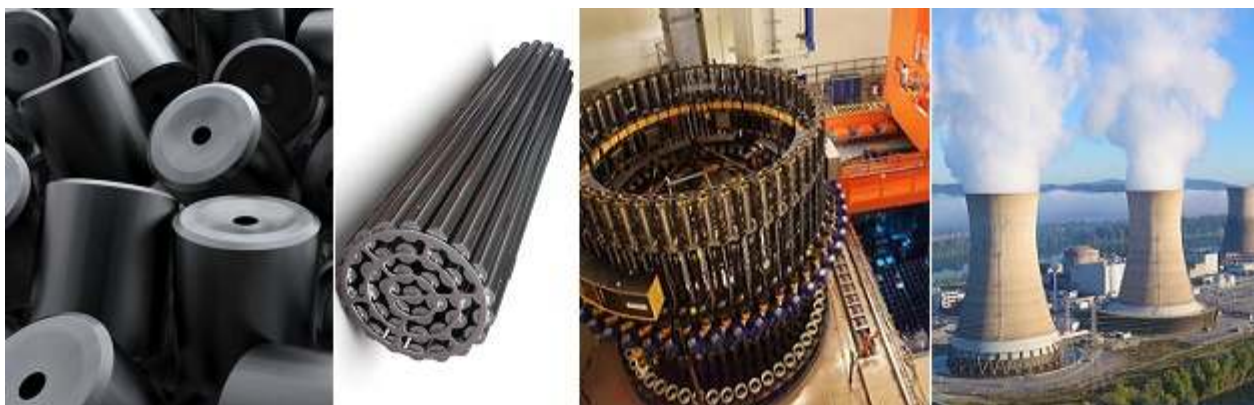
SPECTRUL ATOMIC: linii caracteristice atomului de uraniu la: 367,01 nm, 409,01 nm, 454,36 nm. Spectrul integral se întinde de la 256,54 la 797,05 nm, cu linii de amplitudine notabilă între 355,30 nm și 359,37 nm (NIST), respectiv de la 241,96 nm la 881,66 nm cu linii de amplitudine mare la 267,64 nm, 268,33 nm, 294,19 nm, 348,04 nm, 356,66 nm, 358,49 nm, 363,82 nm, 372,50 nm, 379,33 nm, 386,72 nm 392,67 nm (Kurucz).

PROPRIETĂȚI FIZICE: gri argintiu, solid, tare, punct de topire 1132,2 grade Celsius (1405,3 K), punct de fierbere 4131 grade Celsius (4404 K), densitate 19,1 g/cm³, densitate lichid 17,3 g/cm³, energia de fuziune 9,14 kJ/mol, energia de vaporizare 417,1 kJ/mol, capacitatea termică molară 27,665 J/molK, volum molar 12,49 cm³/mol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este 13,9 micrometri/mK, viteza sunetului 3155 m/s, presiunea vaporilor 1 Pa la 1962 C (2325 K), 10 Pa la 2291 C (2564 K), 100 Pa la 2586 C (2859 K), 1000 Pa la 2961 C (3234 K), 10 000 Pa la 3454 C (3727 K), 100 000 Pa la 4129 C (4402 K).

STRUCTURĂ: orthorombic în forma alfa, stabil până la 668 C cu a=285,4 pm, b=587 pm, c=495,5 pm, tetragonal în forma beta între 668-775 C, cu a=565,6 pm, b=c=1075,9 pm, cubic centrat simetric în forma gamma, între 775-1130 C cu a=352,4 pm

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 0,280 microohmi/m, conductivitatea electrică este de 3,6 x 10E+6 S/m, paramagnetic, electronegativitate 1,38 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este 5,14 x 10E-6 cm³/mol, conductivitatea termică este de 54 W(m-K), căldura specifică este 120 J/kgK.

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 100 GPa, rezistență la torsiune 11 GPa, duritate Moh 6 (titan, opal, feldspar), duritate Brinell 2350-3850 MPa, modul de elasticitate Young 208 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: Are greutatea atomică cea mai mare dintre elementele naturale, densitate mare, U235 este singurul izotop natural fisibil, radioactiv, fluorescent, maleabil, ductil, un kilogram de U235 poate elibera până la 20 terajoules de energie (cât 1,5 milioane tone de cărbune), un kg de U233 poate elibera 82 terajoules de energie (cât 1,8 milioane tone de motorină)

IZOTOPI: Au fost descriși 28 de izotopi ai uraniului, dintre care trei se întâlnesc în natură: U238 (99,28 %), U235 (0,71 %), U234 (0,0054 %). U238 are timpul de înjumătățire de 4,4 miliarde de ani, comparabil cu vârsta celor mai vechi roci analizate pe Terra (vârsta ultimului proces metamorfic). Toți izotopii au 92 de

protoni și 122-150 de neutroni, după cum urmează: U214 (122, 0,5 ms), U215 (123, 1,4 ms), U216 (124, 2,25 ms), U217 (125, 19,3 ms), U218 (126, 0,65 ms), U219 (127, 0,06 ms), U221 (129, 0,066 ms), U222 (130, 0,0047 ms), U223 (131, 0,065 ms), U224 (132, 0,396 s), U225 (133, 62 ms), U226 (134, 269 ms), U227 (135, 1,1 min), U228 (136, 9,1 min), U229 (137, 57,8 min), U230 (138, 20,23 zile), U231 (139, 4,2 zile), U232 (140, 68,9 ani), U233 (141, 159 200 ani), U234 (142, 245 560 ani), U235 (143, 703 milioane ani), U236 (144, 23,4 milioane ani), U237 (145, 6,75 zile), U238 (146, 4,4 miliarde ani), U239 (147, 23,45 min), U240 (148, 14,1 ore), U241 (149, 40 min), U242 (150, 16,8 min). Izotopii U214-U227 se dezintegrează alfa (la Th), izotopii U228-U236 se dezintegrează alfa (la Th) sau în clustere (la Pb și Mg sau Ne). Izotopii U237-U242 se dezintegrează beta minus (la Np). Izotopi înrudiți sunt cei ai: thoriului (Th210-Th236), neptuniului (Np237-Np242). Numeroși izotopi prezintă și fisiuni nucleare spontane, cu rezultate variabile. Cele mai frecvente fisiuni spontane sunt la U238, la o rată de $5,44 \times 10^{-5} \%$ (una la 2 milioane de dezintegrări)

SERIE DE DEZINTEGRARE: Seria naturală de dezintegrare a U238 este următoarea:

U238-Th234-Pa234m-Pa234-U234-Th230-Ra226-Rn222-Po218-At218-Rn218-Pb214-Bi214-Po214-Tl210-Pb210-Bi210-Po210-Hg206-Tl206-Pb206.

U238 se dezintegrează la 4,4 miliarde de ani. De la Th234 la U234 se ajunge în 24 de zile, după care U234 și Th230 necesită alte zeci de mii de ani pentru o dezintegrare, iar Ra226 durează încă 1600 de ani. De la Rn222 la Po210 se ajunge în patru zile, după care Po210 necesită 140 de zile pentru înjumătățire, apoi în câteva minute se ajunge la Pb206.

Consecința este simplă, în zăcămintele de uraniu se găsește întotdeauna asociat Pb206 și urme de U234, respectiv Th230. Toți ceilalți izotopi au o durată de viață prea scurtă pentru a fi identificați chimic în procente.

Sintetic, U238 se poate obține din: Cf250-Cm246-Pu242-U238 (cu T_{1/2} în 40 000 ani).

Seria naturală de dezintegrare a U235 este următoarea:

U235-Th231-Pa231-Ac227-Th227-Fr223-Ra223-At219-Rn219-Bi215-Po215-At215-Pb211-Bi211-Po211-Tl207-Pb207

U235 se dezintegrează în 703 milioane de ani, iar Pa231 în 32760 de ani și Ac227 în 22 ani. Toate celelalte dezintegrări sunt foarte rapide. Ca urmare, în zăcămintele de uraniu se decelează doar urme fine de Pa231.

Sintetic U235 se poate obține din: Cf251-Cm247-Pu243-Am243-Np239-Pu239-U235 (cu T_{1/2} în 20 milioane de ani)

ALIAJE: cu Nb și Zr (mulberry, 90 % U, 7,5 % Nb, 2,5 % Zr) ca material anticoroziv pentru containere de material radioactiv, cu Fe (ferouranium, 35-50 % U, 50-60 % Fe, 1,5-4 % C) pentru oțeluri speciale, cu Al (combustibil pentru reactoare nucleare), cu Ti pentru proprietăți mecanice sporite, cu siliciu pentru duritate

ABUNDENȚĂ: Este al 49-lea element ca abundență în scoarța terestră, la o concentrație medie de 2,7 ppm (2,7 mg/kg), comparabilă cu As (1,8 ppm), Be (2,8 ppm), Cs (3 ppm), de 5 ori mai puțin abundent decât Pb (14 ppm) dar de 40 de ori mai abundent decât argintul. În solurile urbane concentrația este variabilă, între 0,7-11 ppm. În apa mărilor și oceanelor concentrația medie este de $3,2 \times 10^{-9}$ (kg/kg) adică 3,3 micrograme/litru, dar se concentrează în sedimente fluviale și în materiale aluvionare (până la 0,05-0,4 %). În organismul uman sunt în total circa 100 micrograme de uraniu.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Primele două energii de ionizare sunt comparabile cu calciu, dar cea de a treia energie de ionizare este mai mică decât a metalelor comune, comparabilă doar cu lanthan (1850), cerium (1949) sau actiniu (1900). Energiile de ionizare 5, 6 și 7 sunt mai mici decât ale metalelor comune.

Reacționează cu toate elementele chimice nemetalice, iar reactivitatea crește cu temperatura. Se dizolvă în acid clorhidric sau în acid azotic. Sub formă de pudră reacționează cu apa, în aer se acoperă cu un strat subțire de oxid

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (UO, UO₂, UO₃, U₃O₈, U₂O₅, U₃O₇, U₄O₉), halogenuri (UF₃, UF₆, UF₄, UCl₃, UCl₆, UCl₅, UBr₄, UBr₅, UI₃, UI₄), sulfuri (US, U₂S₃), nitruri (UN, U₂N₃, U₃N₂), selenuri (USe₂, USe₃), telururi (UTe₂, TTe₃), hidruri (UH₃), hidroxizi (UO₂(OH)₂), carbonați (UO₂(CO)₃), sulfați (U(SO₄)₂, UO₂SO₄)

COMPUȘI ORGANICI: citrat

RESURSE MINERALE: Principele surse naturale sunt în: uraninit (UO₂ 50-70 % și UO₃ 20-23 %), johannite (UO₂ 59-62 %), fergusonit (U 3 %), piroclor (UO₃ 0-11 %, UO₂ 0-9 %). Surse secundare de uraniu sunt în: coffinite (USiO₄), brannerite (UTi₂O), davidite, autunite, carnotite, gummite, saleeite, torbernite, uranophane, zeunerite. În total, uraniul este prezent în 296 de minerale, dintre care 83 oxizi, 83 fosfați, arsenati sau vanadați, 65 sulfuri/sulfați, 42 carbonați, 20 silicați. Cele mai sărace zăcăminte conțin 0,01-0,25 % oxizi de uraniu, iar cele bogate în jur de 25 % oxizi de uraniu. Cercetătorii estimează însă cu uraniul va putea fi exploatat din apa oceanelor, o resursă practic inepuizabilă (peste 5 000 miliarde de tone).

EXTRACȚIE: Pentru a putea extrage energie din uraniu este necesar ca U²³⁵ să fie îmbogățit de la 0,7 % la 3-5 %. Ca rezultat se obțin cantități foarte mari de U²³⁸ sărăcit în U²³⁵, adică un metal greu asemănător cu plumbul. U²³⁸ nu este însă un deșeu și poate fi utilizat ca sursă de izotopi, prin bombardare cu neutroni lenți (vezi seria de dezintegrare). În reactoare de multiplicare (breeder, fast breeder) U²³⁸ poate fi transformat în Pu²³⁹, astfel că reactorul produce mai mult material radioactiv decât consumă. Un astfel de reactor produce energie electrică, simultan cu bare de plutoniu pentru alte centrale nucleare.

PRODUCȚIE ANUALĂ: 50 000 tone în anul 2021, principalii producători fiind: Kazakhstan (22 000 t), Namibia (5 750 t), Canada (4 700 t), Australia (4 200 t), Uzbekistan (3 500 t), Rusia (2 600 t). Rezervele globale exploatabile sunt estimate la circa 6 milioane de tone, iar alte 35 milioane de tone sunt dificil de extras

VALOARE ECONOMICĂ: în jur de 130 dolari/kg, prețul oscilează în funcție de calitatea mineralului

UTILIZĂRI: reactoare nucleare, scut pentru radiații, sticlă fluorescentă, reactivi foto, substanță de contrast în miocscopia electronică, radiodatăre în geologie, aplicații militare

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Anumite specii de bacterii utilizează uraniu pentru catalizarea unor reacții enzimatice și pot concentra uraniul de 300 de ori față de mediul în care se dezvoltă. Plantele adsorb uraniu din sol și îl concentrează de 2-20 de ori față de concentrația din apă (5-60 ppb). În cenușa de lemn, uraniul poate atinge concentrații de 4 ppm (4 mg/kg). Doar 0,5 % din oxidul de uraniu ingerat accidental este adsorbit, dar compușii hidrosolubili sunt asimilați până la 5 %. Pulberile inhalate se depun în alveole și produc fibroză pulmonară, în timp ce uraniul metabolizat se depune în oase (cu afinitate pentru fosfor), cu remanență de zeci de ani. Se acumulează în ficat, rinichi și gonade.

TOXICITATE: Uraniul este un metal mai reactiv chimic decât majoritatea metalelor, capabil să formeze numeroși compuși sau să dislocuiască metalele din sărurile lor. Ca urmare este coroziv și toxic, produce arsuri sau necroze și prin expunere cronică favorizează neoplaziile. Toxicitatea este comparabilă cu a altor metale grele: Pb, Hg, Cd. Este toxic pentru flora și fauna acvatică, este inflamabil, în contactul cu aerul și apa se poate autoaprinde spontan, iar în caz de incendiu emană fumuri toxice. Dacă este expus la flacără directă prezintă risc de explozie. La concentrație a pulberilor de 10 mg/m³ în aerul inspirat reprezintă un risc imediat pentru sănătate și viață. Zăcămintele de uraniu sunt periculoase mai ales prin emanația de radon, atunci când concentrația depășește 50-150 picoCurie/litru (2000-6000 Bq/m³).

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Salopetă, bonetă, mănuși, ochelari, mască de față, mască respiratorie. Uraniul

metalic și compuşii săi se manevrează doar prin personal specializat. Izotopii radioactivi se păstrează în containere specifice și se manevrează exclusiv sub nișă închisă și contorizare gamma. Protecția împotriva radiațiilor se face cu șorțuri și scuturi din plumb sau uraniu sărăcit. Uraniul reacționează violent cu aer, halogeni, acizi, sulf, amoniac, tetraclorură de carbon. Pentru lucrătorii din minele de uraniu, expunerea la pulberi nu trebuie să depășească 0,25 mg/m³. Doza maximă ingerată nu trebuie să depășească 0,5 micrograme/kg corp. Expunerea maximă la iradiere nu trebuie să depășească 20 mSv/an în mediul profesional, respectiv 1 mSv/an pentru populația generală. Spre comparație: radioactivitate naturală = 1 mSv/an, iradiere prin radon în locuințe cu foc deschis = 5-50 mSv/an, o tomografie computerizată = 10-100 mSv, o radiografie simplă = 1-10 mSv.

PROTECȚIA MEDIULUI: Uraniul ajunge în mediul antropic prin minerit, îngrășăminte fosfatice, deșuri nucleare din centrale sau focoare nucleare. Uraniu ajunge în atmosferă prin arderea combustibililor fosili în procent semnificativ mai mare decât din centrale nucleare. Minele de uraniu reprezintă un hazard local, cel mai cunoscut accident fiind cel din anul 1979, de la mina Church Rock (New Mexico), când în urma ruperii unui baraj o haldă de steril de circa 1 100 tone a contaminat râul Puerco River cu peste 1,2 tone de uraniu, adică cu 46 curie (1,7 TBq) de radiație alfa. Industria minieră a produs până în prezent peste 950 milioane de tone de reziduri radioactive, cu o activitate medie între 1-100 KBq/kg. Este esențial ca rezidurile radioactive să nu contamineze apele de suprafață, pentru a intra astfel în ciclul natural al apei și în întregul ecosistem biologic.

ISTORIC: Oxid de uraniu a fost identificat în compoziția unor vase ceramice din secolul I en, la o vilă romană de lângă Napoli. Uraninit a început să fie exploatat în Bohemia încă din Evul Mediu ca pigment natural în producția de cristal de Bohemia. La începutul secolului al XIX-lea, singurele mine de uraniu în activitate erau cele de la Joachimsthal, Bohemia. Elementul uraniu a fost identificat în anul 1789, prin chimistul Martin Heinrich Klaproth. A denumit noul element după planeta Uranus, recent descoperită. Primul care a izolat uraniu metalic a fost profesorul Eugene Melchior Peligot, în anul 1841. Henri Becquerel a descoperit în anul 1896 că uraniul impresionează filmele fotografice, respectiv că emite radiații asemănătoare cu radiația X. Primul care a observat fisiunea nucleului de uraniu a fost fizicianul Enrico Fermi, în anul 1934, după ce a bombardat o probă de uraniu cu neutroni. Tot el a inițiat în anul 1942 prima reacție nucleară de fisiune în lanț. Primul reactor nuclear a fost instalat în anul 1943 la Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, iar prima bombă nucleară a fost detonată în anul 1945. Prima centrală electrică nucleară a fost instalată în anul 1964 la Beloyarsk (URSS). Măsuri severe de protecție a mediului împotriva radiațiilor s-au instituit începând cu anul 1990.

DIVERSE: Industria minieră a uraniului a început în jurul anului 1565, când în munții Erz (Erzgebirge) a început exploatarea unui zăcământ de uraninit (pitchblende), utilizat ca pigment galben pentru produse din sticlă. În următoarele secole, producția cumulată nu a depășit câteva zeci de tone. După descoperirea radioactivității, în Cornwall (Anglia) s-a deschis mina South Terras cu o producție de circa 300 de tone. Mina Shinkolobwe, din R. D. Congo s-a deschis în anul 1913, pentru ca în următoarele trei decenii să fie exploatate peste 10 000 de tone de UO₃. Uniunea Sovietică a declanșat un program nuclear după anul 1945 în care au fost implicați peste 150 000 de muncitori, dintre care 1281 au decedat în cursul unor accidente și alți peste 20 000 au fost răniți. În epoca modernă, producția este în jur de 50 000 de tone, cele mai importante exploatări fiind la: McArthur River (7400), Ranger Uranium Mine (4400), Rossing Mine (3570), Moiykum Desert (3300), Streltsovsk (3000), Olympic Dam (3000), Arlit Mine (1800), Rabbit Lake (1400), Akouta Mine (1400), McClean Lake (1400). Zăcămintele de uraniu pot fi: de grad foarte înalt (peste 20 %), de grad înalt (peste 2 %), de grad scăzut (peste 0,01 %). O centrală nucleară de 1 GW necesită circa 200 de tone de uraniu natural/an. SUA, cu 103 reactoare în funcțiune consumă circa 22 000 de tone/an.

BIBLIOGRAFIE:

P. Burns et all	Uranium: Mineralogy, Geochemistry and the Environment
Franz Dahlkamp	Uranium Ore Deposits
J. Broder et all	Uranium, Mining and Hydrogeology
J. Katz et all	Chemistry of Uranium
I. Grenthe et all	Chemical Thermodynamics of Uranium
Zeev Karpas	Analytical Chemistry of Uranium
A. Yevstyukh et all	The Metallurgy of Nuclear Fuel
J.C. Warner	Metallurgy of Uranium and its Alloys
Warren Finch	Uranium - Fuel for Nuclear Energy 2002
Z. Ren et all	Thermodynamic properties of alfa uranium
Yuji Fukaya	Safety and Economics of Uranium Utilization for Nuclear Power Generation
Alexandra Miller	Depleted Uranium, Properties, Uses and Health Consequences
J. Belle	Uranium Dioxide: Properties and Nuclear Applications
A. Krichinsky et all	Preserving Ultra-Pure Uranium-233
M. Christl et all	A depth profile of uranium-236 in the Atlantic Ocean
H. Peacock et all	Properties of Aluminium-Uranium Alloys
M. Englander et all	Strength and Creep of Uranium Alloys
G.M. Mudd	Uranium mining in Australia: Environmental impact and rehabilitation
P.L. Smedley et all	Uranium in natural waters and the environment
A. Abdelouas	Uranium Mill Tailings: Geochemistry, Mineralogy and Environmental Impact
P. Boomer et all	Mathematical Modeling of In-Situ Uranium Leaching
L. Zavodska et all	Environmental chemistry of uranium
J.U. Ahmed	Occupational radiological safety in uranium mines and mills
Inge Lindemann	Hazards of Uranium
energy.gov	Uranium metal Safety Data Sheet

93. Neptuniu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 93, simbol chimic Np, grupa (bloc f), perioada 7, bloc (orbital) f, număr CAS 7439-99-8, număr CE 231-108-8, configurație electronică $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 4f^{14}, 5s^2, 5p^6, 5d^{10}, 5f^4, 6s^2, 6p^6, 6d^1, 7s^2$ are 2, 8, 18, 32, 22, 9, 2, electroni pe stratul de valență.

ATOMUL: masă atomică 237,00 u, rază atomică 155 picometri, rază de covalență 190 (+/- 1) pm, rază Van der Waals 270 pm, număr de oxidare +2, +3, +4, +5, +6, +7, oxid amfoteric, prima energie de ionizare 604,53 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1110 kJ/mol, a treia energie de ionizare 1900 kJ/mol, a patra energie de ionizare 3260 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 4630 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 6270 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 8880 kJ/mol, a opta energie de ionizare 10300 kJ/mol, a noua energie de ionizare 11700 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 13100 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: N/A

PROPRIETĂȚI FIZICE: argintiu, solid, tare, punct de topire 639 grade Celsius (912 K), punct de fierbere 4174 grade Celsius (4447 K), densitate alfa 20,45 g/cm³, densitate standard 19,38 g/cm³, energia de fuziune 5,19 kJ/mol, energia de vaporizare 336 kJ/mol, capacitatea termică molară 29,46 J/molK, volum molar 11,59 cm³/mol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este 13,9 micrometri/mK, viteza sunetului N/A, presiunea

vaporilor 1 Pa la 1962 C (2194 K), 10 Pa la 2291 C (2437 K).

STRUCTURĂ: ortorombic în forma alfa, până la 282 C, cu $a=666,3$ pm, $B=472,3$ pm, $c=488,7$ pm, tetragonal în forma beta, între 283-583 C, cu $a=489,7$ pm, $c=338,8$ pm, cubic centrat simetric în forma gamma între 583-639 C, cu $a=351,8$ pm.

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 1,22 microohmi/m, conductivitatea electrică este de $0,83 \times 10E+6$ S/m, paramagnetic, electronegativitate 1,36 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este $5,14 \times 10E-6$ cm³/mol, conductivitatea termică este de 6,3 W(m-K), căldura specifică este 120 J/kgK.

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 118 GPa, rezistență la torsiune N/A, duritate Moh N/A, duritate Brinell N/A, modul de elasticitate Young N/A.



ALTE PROPRIETĂȚI: Este un produs sintetic, radioactiv, toxic, piroforic (se aprinde în contact cu aerul). Este tare, ductil, dens (al 5-lea după Rh, Pt, Ir, Os), formează legături covalente, are rezistivitate electrică mare.

IZOTOPI: Sunt descriși 25 de izotopi, dintre care doar Np237 și Np239 pot fi identificați în natură, sub formă de urme fine în zăcămintele de uraniu, ca membri ai seriei de dezintegrare. Toți izotopii sunt radioactivi, au 93 de protoni și 126-151 de neutroni, după cum urmează: Np219 (126, 0,15 ms), Np220 (127, 0,025 ms), Np222 (129, 380 nanosecunde), Np223 (130, 0,002 ms), Np224 (131, 0,038 ms), Np225 (132, 6 ms), Np226 (133, 35 ms), Np227 (134, 510 ms), Np228 (135, 61,4 s), Np229 (136, 4 min), Np230 (137, 4,5 min), Np231 (138, 48,8 min), Np232 (139, 14,7 min), Np233 (140, 36,2 min), Np234 (141, 4,4 zile), Np235 (142, 396 zile), Np236 (143, 154 000 ani), Np237 (144, 2 144 000 anai), Np238 (145, 2,117 zile), Np239 (146, 2,356 zile), Np240 (147, 61,9 min), Np241 (148, 13,9 min), Np242 (149, 2,2 min), Np243 (150, 1,85 min), Np244 (151, 2,29 min). Izotopii Np219-Np226 se dezintegrează alfa (la Pa). Izotopii Np227-Np235 se dezintegrează alfa (la Pa) sau beta plus (la U). Izotopii Np236-Np244 se dezintegrează beta minus (la Pu). Izotopul Np237 prezintă și rare fisiuni spontane. Izotopi înrudiți sunt cei ai protactiniului (Pa215-Pa233), uraniului (U227-U236) și plutoniului (Pu236-Pu244).

ALIAJE: cu Al (NpAl3) este ferromagnetic, cu germaniu (NpGe3) este nonmagnetic, cu Sn (NpSn3) este superconductor, cu Pd și Al (NpPd5Al2) este superconductor, cu Am, Pu, Zr și Fe utilizat pe post de combustibil nuclear în reactoare pentru decontaminare

ABUNDENȚĂ: Este al 89-lea element ca abundență în scoarța terestră, la o concentrație medie de 3×10 E-12 ppm, comparabil cu technetium sau plutoniu. Este practic nedetectabil în apa mărilor și oceanelor ($6,5 \times 10E-5$ miliBq/litru), sau în corpul omenesc (asemenea).

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Energii de ionizare cu puțin mai mari decât pentru uraniu, iar cea de a doua energie de ionizare fiind doar cu puțin mai mică (1110). În contact cu aerul se acoperă cu un strat subțire de oxid (se autoaprinde). Poate forma compuși în cinci stări de oxidare de la +3 la +7, prezenți simultan în soluții, cel mai frecvent în starea de oxidare +5, în starea lichidă, sau +4 în cea solidă. Are tendința de a forma compuși coordinați. Compușii săi sunt mai solubili decât ai altor actinide, astfel că formează legături covalente cu oxizii metalici din unele minerale, precum goethite, kaolinit, smectit, este ușor adsorbit de tufful vulcanic, bentonită, betoane și ciment pentru a determina radioactivitate remanentă.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (NpO_2 , NpO_3 , NpO_5 , Np_5O_8), hidroxizi ($\text{Np}(\text{OH})_3$, NpO_2OH , $\text{NpO}_2(\text{OH})_2$), halogenuri (NpF_4 , NpF_5 , NpF_6 , NpCl_3 , NpCl_4 , NpCl_5 , NpBr_3 , NpI_3), sulfuri (NpS , NpS_3 , Np_2S_5 , Np_3S_5 , Np_3S_4), fosfuri (NpP , Np_3P_4), arsenuri (NpAs , NpAs_2 , Np_3As_4), carburi (NpC , Np_2C_3 , NpC_2), hidruri (NpH_3), fosfați (NpP_2O_7)

COMPUȘI ORGANICI: ciclopentadienil, ciclooctatrienil, neptunocene

RESURSE MINERALE: Urme detectabile doar în zăcămintele de uraniu. Seria de dezintegrare a Np_{237} se termină la Tl_{205} , trecând prin: Pa_{233} , U_{233} , Th_{229} , Ra_{225} , Ac_{225} , Fr_{221} , At_{217} , Bi_{213} , Tl_{209} , Pb_{209} . Din U_{238} se poate forma rar în condiții naturale, prin captura de neutroni, în urma unor fisiuni spontane.

EXTRACȚIE: Este produs sintetic, în reactoare nucleare, prin captura de neutroni lenți, conform seriei de reacții: $\text{U}_{235} + n = \text{U}_{236} + n = \text{U}_{237} + \text{beta minus} = \text{Np}_{237}$. Mai poate fi produs prin dezintegrare alfa (cu neutroni foarte rapizi) din Am_{241} . Din rezidurile reactoarelor nucleare poate fi izolat prin extracție în solvenți, cromatografie cu rezine chelatoare, electroliză sau prin metode biotehnologice.

PRODUCȚIE ANUALĂ: nu sunt date statistice (circa 60 tone/an)

VALOARE ECONOMICĂ: pur convențională

UTILIZĂRI: Izotopul Np_{237} este un precursor în procesul de producție al Pu_{238} din U_{238} . Izotopii Np_{235} - Np_{239} sunt interesați ca sursă de sinteză pentru alți izotopi ai uraniului sau plutoniului. În special Np_{238} prin bombardare cu neutroni produce Pu_{238} , utilizat apoi în generatoare termonucleare de mici dimensiuni, pentru a produce căldură și curent electric. Astfel de mici instalații se utilizează pentru echipamente destinate spațiului cosmic. Primul generator cu plutoniu a fost dezvoltat în anul 1960, pentru misiunile Apollo, Pioneer și Voyager. Reactivitatea redox este mai mare decât a vanadiului astfel că bateriile pe bază de neptuniu sunt cu 16 % mai eficiente (dar mult mai scumpe și radioactive).

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu are nici un rol biologic cunoscut. În mediul natural nu există nici o interacțiune cu plantele sau cu organismele vii, nu este adsorbit prin tubul digestiv. Dacă este injectat intravenos se depune în oase, de unde este apoi eliminat foarte lent.

TOXICITATE: Toxicitatea și doza iradiantă sunt asemănătoare cu cele pentru uraniu $_{235}$. Riscul de incendiu este similar cu cel pentru uraniu (se autoaprinde în aer). Doza de radiație gamma emisă este de 1,04 mSv/oră/kg la 1 cm (față de 0,05 mSv/oră/kg cât este pentru Pu_{239}).

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Salopetă, bonetă, mănuși, mască de față, mască respiratorie, șorț din plumb, ecran de protecție, nișă închisă cu brațe mecanice, contorizare gamma activă. Mijloacele de protecție sunt similare cu cele pentru orice tip de izotopi radioactivi. Incendiile se sting exclusiv cu mijloace specializate: nisip, pudră uscată. Toți compușii se incripționează cu marcaje de avertizare și se păstrează în containere special destinate.

PROTECȚIA MEDIULUI: Prin timpul foarte lung de înjumătățire, poate reprezenta un deșeu radioactiv cu remanență îndelungată în mediu, în caz că nu este utilizat drept combustibil în reactoare nucleare. Studii recente au demonstrat însă că este la fel de energetic sau eficient ca U235 și poate fi utilizat drept combustibil nuclear (ca sursă de radiație gamma, respectiv de neutroni rapizi). Ca urmare, rezidurile unui reactor nuclear pot fi transformate în combustibil pentru următorul reactor nuclear. Neptuniul poate fi adsorbit eficient de către particulele de microplastic (PET, PN6), dar numai în apă distilată (sărurile metalice acționează competitiv). Există și metode biologice, sau biochimice de decontaminare prin fixare în complexe organice mai ușor de eluat.

ISTORIC: Fizicianul italian Enrico Fermi a fost primul care a obținut un element sintetic în anul 1934, bombardând o probă de uraniu cu neutroni. A denumit elementul astfel obținut ausenium, de la denumirea grecească Ausonia pentru Italia. Fizicianul român Horia Hulubei împreună cu chimistul francez Yvette Cauchois au raportat în anul 1938 descoperirea spectroscopică a elementului cu numărul 93, pe care l-au denumit sequanium, dar experimentul lor nu a fost acceptat de majoritatea savanților. Denumirea de neptunium a fost aleasă în anul 1940, cu referire la planeta Neptun ce urmează după Uranus, după ce fizicianul Edwin McMillan de la Berkeley Radiation Laboratory a publicat metoda de obținere a elementului 93 în revista Physical Review. La scurt timp s-a observat că noul element decade prin dezintegrare beta minus la elementul 94, denumit plutoni, după planeta Pluto. Chimistul american Glenn Seaborg este creditat cu identificarea plutoniului 238, în anul 1940. Plutoniul a devenit în scurt timp noua vedetă, iar neptuniul a fost considerat mult timp un element intermediar, un deșeu radioactiv.

DIVERSE: Din deșeu radioactiv, neptuniul a fost înălțat la rang de combustibil nuclear, capabil să înlocuiască U235 și Pu239, atât în centrale nucleare cât și în focoarele armelor nucleare (are masa critică de 56 kg, față de 53 Kg pentru U235). Dacă în anul 2003 capitalul mondial de neptuniu era în jur de 140 tone, suficient pentru peste 3000 de focoare nucleare, după anul 2009 producția a crescut la peste 60 de tone/an (echivalentul a 1000 de focoare nucleare/an). Nici o țară din lume nu a raportat încă existența unor astfel de arme nucleare, dar pericolul potențial există. În același timp însă, dacă este utilizat în scop pașnic, din fiecare 25 de tone de deșeuri nucleare se pot extrage 10-12 kilograme de neptuniu ce pot produce 1 Gw de energie electrică, în reactoare termoelectrice cu apă. Np237 poate fi utilizat și ca sursă de producție pentru Pu238, astfel că din ce în ce mai puțin neptuniu rămâne ca deșeu radioactiv, pentru a crește radioactivitatea naturală.

BIBLIOGRAFIE:

- | | |
|-----------------------|--|
| P.H. Abelson et all | Discovery of neptunium |
| Laurence Foster | Synthesis of the New Elements Neptunium and Plutonium (1945) |
| H. McKay et all | The Chemistry and Metallurgy of Neptunium |
| Mike Carrott et all | Neptunium Extraction in an Advanced PUREX and EURO-GANEX Process |
| R. Taylor et all | Progress towards the Full Recovery of Neptunium in an Advanced PUREX Process |
| Robert Lemire et all | Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium |
| A.S. Hursthouse | Methods for the Assay of Neptunium in Enviromental Matrices |
| P. Burns et all | Uranium Mineralogy and Neptunium Mobility |
| G.A. Burney et all | Radiochemistry of Neptunium |
| J. Gogolski et all | Neptunium extraction by N,N-dialhylamides |
| J. Mathur et all | Recovery of neptunium from highly radioactive waste solutions |
| T. Yamamura et all | Energy efficiency of neptunium redox battery in comparison with vanadium battery |
| A. Gelis et all | Electrochemical and spectrophotometric investigations of neptunium in alkaline media |
| A. Shadrin et all | Comparison of Closed Nuclear Fule Cycle Technologies |
| E. Shabalin et all | Neptunium Based High Flux Pulsed Research Reactor |
| V. Apse et all | Use of Neptunium containing Fuel in Lead cooled Fast Reactor |
| David Albright et all | Neptunium 237 and Americium: World Inventories and Proliferation Concerns |
| I. Ioannidis et all | Neptunium interaction with microplastics in aqueous solutions |

A. Aldred et all Magnetic properties of neptunium Laves phases: NpMn₂, NpFe₂, NpCo₂, NpNi₂
N. Magnani et all Magnetic Memory Effect in a Transuranic Mononuclear Complex

94. Plutoniu

ELEMENTUL CHIMIC: număr atomic 94, simbol chimic Pu, grupa (bloc f), perioada 7, bloc (orbital) f, număr CAS 7440-07-5, număr CE 231-108-8, configurație electronică 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p⁶, 4d¹⁰, 4f¹⁴, 5s², 5p⁶, 5d¹⁰, 5f⁶, 6s², 6p⁶, 7s² are 2, 8, 18, 32, 24, 8, 2, electroni pe stratul de valență.

ATOMUL: masă atomică 244,00 u, rază atomică 159 picometri, rază de covalență 187 (+/- 1) pm, rază Van der Waals N/A, număr de oxidare +2, +3, +4, +5, +6, +7, +8, oxid amfoteric, prima energie de ionizare 581,4 kJ/mol, a doua energie de ionizare 1110 kJ/mol, a treia energie de ionizare 2040 kJ/mol, a patra energie de ionizare 3380 kJ/mol, a cincea energie de ionizare 4730 kJ/mol, a șasea energie de ionizare 7720 kJ/mol, a șaptea energie de ionizare 9170 kJ/mol, a opta energie de ionizare 10600 kJ/mol, a noua energie de ionizare 1200 kJ/mol, a zecea energie de ionizare 13400 kJ/mol.

SPECTRUL ATOMIC: N/A

PROPRIETĂȚI FIZICE: argintiu, solid, tare, casant, punct de topire 639,4 grade Celsius (912,5 K), punct de fierbere 3228 grade Celsius (3505 K), densitate 19,85 g/cm³, densitate lichid 16,63 g/cm³, energia de fuziune 2,82 kJ/mol, energia de vaporizare 333,5 kJ/mol, capacitatea termică molară 35,5 J/molK, volum molar 12,29 cm³/mol, expansiunea termică la 25 grade Celsius este 46,7 micrometri/mK, viteza sunetului 2260, presiunea vaporilor 1 Pa la 1483 C (1756 K), 10 Pa la 1680 C (1953 K), 100 Pa la 1925 C (2198 K), 1000 Pa la 2238 C (2511 K), 10 000 Pa la 2653 C (2926 K), 100 000 Pa la 3226 C (3499 K).

STRUCTURĂ: are 6 forme alotopice: monoclinic în forma alfa, până la 100 C, monoclinic centrat simetric, în forma beta, până la 200 C, orthorombic cu fețe centrate în forma gamma, până la 275 C, cubic cu fețe centrate în forma delta, până la 425 C, tetragonal centrat simetric în forma delta prim, până la 450 C, cubic centrat simetric în forma epsilon, până la 639 C. Densitatea scade progresiv în primele patru forme, apoi crește puțin în formele delta prim și epsilon.

PROPRIETĂȚI METALICE: rezistivitatea electrică la 20 de grade Celsius este de 1,46 microohmi/m, conductivitatea electrică este de 0,67 x 10E+6 S/m, paramagnetic, electronegativitate 1,28 (Pauling), susceptibilitatea magnetică molară la 20 grade Celsius este 7,735 x 10E-6 cm³/mol, conductivitatea termică este de 6,3 W(m-K), căldura specifică este 130 J/kgK.

PROPRIETĂȚI MECANICE: rezistență la compresiune 118 GPa, rezistență la torsiune 43 GPa, duritate Moh N/A, duritate Brinell N/A, modul de elasticitate Young 96 GPa.



ALTE PROPRIETĂȚI: Un kg de Pu239 este echivalent cu 22 Gw/oră energie termică, iar prin explozie este echivalent cu 20 000 tone de dinamită. Este puternic radioactiv, fisionabil spontan, se acumulează în oase. Este slab conducător de electricitate și căldură. În forma alfa este dur, casant, în timp ce în forma delta este moale și ductil, dar stabil. Aliajele au rostul de a stabiliza una dintre forme.

IZOTOPI: Sunt descriși 20 de izotopi radioactivi ai plutoniului, dintre care în mediul natural se identifică doar patru izotopi: Pu238, Pu239, Pu240, Pu244. Cel mai stabil este Pu244 cu T1/2 de 80,8 milioane de ani. Toți izotopii au 94 de protoni și 134-153 neutroni, după cum urmează: Pu228 (134, 1,1 s), Pu229 (135, 91 s), Pu230 (136, 1,7 min), Pu231 (137, 8,6 min), Pu232 (138, 33,7 min), Pu233 (139, 20,9 min), Pu234 (140, 8,8 ore), Pu235 (141, 25,5 min), Pu236 (142, 2,85 ani), Pu237 (143, 45,2 zile), Pu238 (144, 87,7 ani), Pu239 (145, 24 110 ani), Pu240 (146, 6 561 ani), Pu241 (147, 14,29 ani), Pu242 (148, 373 300 ani), Pu243 (149, 4,9 ore), Pu244 (150, 80,8 milioane ani), Pu245 (151, 10,5 ore), Pu246 (152, 10,8 ore), Pu247 (153, 2,27 ore). Izotopii Pu228-Pu235 se dezintegrează alfa (la U) sau beta plus (la Np). Izotopii Pu236-Pu240 se dezintegrează alfa (la U), în clustere (CD) sau prin fisiune spontană. Izotopii Pu241-Pu244 se dezintegrează alfa (la U), beta minus (la Am) sau prin fisiune spontană. Izotopii Pu245-Pu247 se dezintegrează beta minus (la Am). Izotopi înrudiți sunt cei ai: uraniului (U224-U240), neptuniului (Np228-Np237) și americiului (Am241-Am247).

ALIAJE: cu U (U-70-85 %, Pu 15-30 %) pentru combustibili nucleari, cu Cu, U și Ti sau Zr pentru combustibili nucleari cu punct de topire mai înalt, cu Cu, U și Th pentru combustibili nucleari, cu Al sau Ga pentru stabilizare în forma delta, cu Ga și Co pentru superconductori neconvenționali sub 18 grade K, cu Np pentru stabilizare în forma alfa.

ABUNDENȚĂ: Este al 87-lea element ca abundență în scoarța terestră, la o concentrație medie de 3×10^{-11} ppm, de zece ori mai abundent decât neptuniul, de zece ori mai puțin abundent decât poloniul. Urme fine de plutoniu pot fi detectate accidental în apa mărilor sau oceanelor, sau în corpul omenesc, dar numai în urma unor activități antropice sau al unor accidente nucleare.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Energii de ionizare cu puțin mai mari decât pentru neptuniu, cu excepția primei energii de ionizare, cu puțin mai mică. Reacționează cu halogeni, carbon, azot, siliciu pentru compuși în patru stări diferite de oxidare. În aer se oxidează și formează hidruri, cu creștere în volum până la 70 %, este piroforic (se autoaprinde). Poate fi redus cu Ca sau Li, la temperaturi de 1200 C. Este atacat de acizi, se dizolvă ușor în acid clorhidric concentrat sau acid percloric.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi (PuO, PuO₂, PuO₄, PuO₅, Pu₂O₃), halogenuri (PuF₃, PuCl₃, PuBr₃, PuI₃), halogenați (PuOCl, PuOBr, PuOi), hidruri (PuH₂, PuH₃), carburi (PuC), nitruri (PuN), siliciuri (PuSi₂), carbonați (Pu(CO₃)₃).

COMPUȘI ORGANICI: plutonocene (Pu(C₈H₈)₂), citrat, ascorbat, aminotransferină

RESURSE MINERALE: Urme fine în depozitele de uraniu, ca produs de dezintegrare a U238.

EXTRACȚIE: Pu239 este un produs de sinteză al U238 prin bombardare cu neutroni, urmată de dezintegrare beta minus: $U238 + n = U239 + \text{beta minus} = Np239 + \text{beta minus} = Pu239$

Pu238 este un produs de sinteză al U238 prin bombardare cu deuteriu, urmată de o dezintegrare beta spontană: $U238 + D = Np238 + \text{beta minus} = Pu238$

Tipic plutoniul se produce sub formă de oxid de plutoniu, dispersat în bare de sticlă borosilicată (cu greutatea de 2 tone), amestecat cu cadmiu și gadolinium pentru stabilizare în forma delta. Barele de plutoniu se protejează apoi în cilindri din oțel inoxidabil și se depozitează subteran, la adâncimi de 4 km, unde o eventuală explozie rămâne fără urmări (ce excepția unui cutremur).

PRODUCȚIE ANUALĂ: circa 20 tone pe an (nu sunt date statistice). Circa 1000 de tone sunt depozitate la diverse locații, dintre care 200 de tone sub formă de focoașe nucleare (0,5 kg de plutoniu pot declanșa o explozie nucleară).

VALOARE ECONOMICĂ: este convențională. Costurile pentru depozitare sunt în jur de 0,5-1 dolari/gram/an.

UTILIZĂRI: Dintre izotopii fisionabili, Pu239 (0,022 g/s) și Pu241 (0,049 g/s) prezintă rata cea mai mică de fisiuni spontane, fiind astfel optimi pentru reactoarele din centrale nucleare. Izotopii Pu238 (2600 g/s), Pu240 (910 g/s) și Pu242 (1700 g/s) prezintă numărul cel mai mare de fisiuni spontane, generând astfel cea mai multă căldură, fiind astfel ideali pentru generatoare termoelectrice (baterii nucleare de mici dimensiuni), cu condiția să fie mult sub masa critică.

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: Nu are nici un rol biologic cunoscut. Toxicitatea și iradierea afectează negativ orice organism viu, denaturează orice substanță organică.

TOXICITATE: Este foarte intens radioactiv și toxic chimic asemănător cu alte metale grele (Pb sau U). Dacă este asimilat de depune în oase, unde produce aplazie medulară (anemii, leucemii) și în ficat, unde produce necroze (hepatită acută). Eliminarea din organism este total ineficientă (peste 200 de ani). Nu penetrează membranele celulare, dar radiația alfa afectează toate țesuturile tinere din vecinătate (glande endocrine, măduva osoasă, epitelul intestinal. Inhalat este mai toxic decât ingerat, se depune în alveole și produce cancer pulmonar (necroze ireductibile). Pudra de plutoniu, oxizii și o parte dintre compuși, prezintă un risc ridicat de incendiu și autoaprindere.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Combinezon de protecție, bonetă, mască de față, mănuși, șorț de protecție, scut de protecție, nișă ermetic închisă, brațe robotice. Plutoniul metalic, soluțiile și compușii săi se manevrează exclusiv prin personal autorizat (militarizat) și se păstrează în condiții speciale, marcat cu numeroase semne de avertizare. Nu există nici o doză sigură de expunere la plutoniu. Stingerea incendiilor se face cu pudră uscată sau nisip. Pentru transport, dacă iradierea depășește 0,74 TBq (20 Curies), trebuie ca plutoniul să fie în forma metalică solidă. Până la 80-200 Kg se poate transporta și sub formă de pudră, divizat în pachete foarte mici, protejate de containere din U238. Pentru transport aerian se acceptă containere cu maximum 15 g de material fisionabil. În mediu profesional, soluțiile se prepară astfel încât doza maximă primită de un lucrător să nu depășească 0,04 microCuries/cc. Pentru Pu239 masa critică este de 5,6 kg în forma alfa, 7,6 kg în forma delta și 0,51 kg în soluție de acid clorhidric.

PROTECȚIA MEDIULUI: În ultimele decenii, industria producătoare și accidentele nucleare au eliberat în mediul natural peste 200 milioane Curie de izotopi radioactivi. Majoritatea acestora au un timp de viață extrem de scurt, dar o parte dintre ei contribuie la permanenta creștere a radioactivității naturale. În prezent,

doza media adsorbită anual de o persoană civilă este de circa 2,4 mSv (240 mRem) pe an, dintre care 0,36 mSv prin radiații cosmice și 0,41 mSv prin iradiere terestră, iar 40 % din doză se datorează radonului (Rn222) emanat din depozitele minerale. Plutoniul eliberat în mediu se fixează foarte puternic de particulele din sol, astfel că radioactivitatea remanentă este de 1000-10000 de ori mai mare decât în cazul stronțului, cesiului sau iodului, deoarece nu este eluat de apă și nu este adsorbit de plante. Deocamdată, plutoniul nu ajunge în mediul natural decât accidental, astfel că impactul asupra mediului este minim, sau corelat cu exploatarea minieră a uraniului. În schimb există circa 400 milioane de litri de deșeuri radioactive, cu un potențial risc de contaminare a mediului. În prezent se lucrează la soluții pentru valorificarea pașnică a acestor deșeuri în loc de stocare a lor timp de mii de ani.

ISTORIC: Fizicianul italian Enrico Fermi a raportat identificarea elementului cu numărul 94 în anul 1934, dar cel care a izolat primele probe chimice de plutoniu a fost chimistul american Glenn Seaborg, alături de un colectiv de savanți de la Berkeley Radiation Laboratory, după ce au bombardat uraniu cu deuteriu, într-un ciclotron. Experimentul a fost pregătit pentru publicare în Martie 1941, în revista Physical Review, dar articolul a apărut doar după finalizarea războiului mondial. Greutatea atomică a fost determinată în anul 1942, după ce a fost izolat primul microgram de plutoniu. Prima reacție în lanț controlată a fost produsă în reactorul Chicago-Pile 1, urmată apoi de primul reactor nuclear experimental (X-10) produs de Oak Ridge National Laboratory. Primele particule de plutoniu vizibile cu ochiul liber au fost produse în anul 1943. Primul reactor generator de plutoniu la scară industrială a fost Hanford B reactor, finalizat în luna Martie a anului 1945. Prima bombă nucleară a fost detonată la 16 Iulie 1945 în deșertul de lângă Alamogordo (New Mexico).

DIVERSE: Izotopul Pu239, este unul dintre puținii izotopi (alături de U233, U235, Pu241) capabili să inițieze spontan o reacție de fisiune în lanț controlabilă. Fiecare fisiune a unui atom eliberează mai mulți neutroni liberi, capabili să inițieze o altă fisiune nucleară, astfel că factorul de multiplicare este mai mare decât 1 și reacția progresează geometric. Dacă există suficient de mulți atomi fisionabili, într-un spațiu suficient de mic, toții atomii din vecinătate vor iniția reacții de fisiune și se produce o explozie nucleară. Masa minimă necesară pentru o explozie spontană se numește masă critică și depinde de puritatea materialului, densitate, formă și temperatura ambiantă. Pentru a bloca astfel de reacții, combustibilul nuclear este întotdeauna un amestec (aliaj) format din două sau mai multe elemente, cu rol de răcire, respectiv de captare a neutronilor liberi fără fisiune nucleară. La temperaturi și presiuni foarte mari însă, orice nucleu atomic este fisionabil și orice substanță devine combustibil nuclear. O explozie nucleară poate fi prevenită, dar o dată inițiată nu mai poate fi oprită. Din acest motiv, izotopii capabili de fisiune spontană necesită măsuri sporite de securitate în ceea ce privește producția și depozitarea lor.

BIBLIOGRAFIE:

- | | |
|---------------------|---|
| David Clark et all | Plutonium Handbook |
| F. Livens | Geochemistry of Plutonium in Cumbrian Soils |
| George Coleman | The Radiochemistry of Plutonium |
| Siegfried Hecker | Plutonium and Its Alloys |
| M. Boring et all | Plutonium Condensed-Matter Physics |
| Erich Merz et all | Advanced Nuclear Systems Consuming Excess Plutonium |
| M. Edelson et all | Analytical atomic spectroscopy of plutonium |
| J. Bishop et all | Power from plutonium: fast reactor fuel |
| Frank von Hippel | Overview: The Rise and Fall of Plutonium Breeder Reactors |
| A. Kudo et all | Plutonium in the Environment |
| J. Begg et all | Plutonium sorption and desorption behavior on bentonite |
| Michael Ochs et all | Radionuclide and Metal Sorption on Cement and Concrete |

H. Geckeis et all	Environmental Chemistry of Plutonium
P. Thakur et all	Plutonium in the atmosphere: A global perspective
Wilhelm Wolfer	Radiation Effects in Plutonium
W.J. Bair	Toxicology of Plutonium
Casey Burns	Overview of Plutonium and Its Health Effects
Howard Hu et all	Plutonium: Deadly Gold of the Nuclear Age
T. Parish et all	Safety Issues Associated with the Plutonium Involvement in the Nuclear Fuel Cycle
A. Birchall et all	Plutonium worker dosimetry
Zoya Drozdova	Plutonium - Health Implications for Man: A review
books.google.ro	Management and Disposition of Excess Weapons Plutonium

95-103. Actinide

ELEMENTUL CHIMIC: Actinidele sunt un grup de 14 elemente metalice radioactive, situate în perioada a 7-a în sistemul periodic, caracterizate prin prezența orbitalului 5f: 89. Actinium (Ac), 90. Thorium (Th), 91. Protactinium (Pa), 92. Uranium (U), 93. Neptunium (Np), 94. Plutonium (Pu), 95. Americium (Am), 96. Curium (Cm), 97. Berkelium (Bk), 98. Californium (Cf), 99. Einsteinium (Es), 100. Fermium (Fm), 101. Mendeleevium (Md), 102. Nobelium (No). La acestea se adaugă uneori și 103. Lawrencium (Lr) deși face parte din grupul elementelor cu orbital 6d.

Configurația electronică este: 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p⁶, 4d¹⁰, 4f¹⁴, 5s², 5p⁶, 5d¹⁰, 5f²⁻¹⁴, 6s², 6p⁶, 7s², au 2, 8, 18, 32, 18-32, 8, 2, electroni pe stratul de valență.

ATOMUL: masa atomică este cuprinsă între 227-266 u: Ac 227, Th 232, Pa 231, U 238, Np 237, Pu 244, Am 243, Cm 247, Bk 247, Cf 251, Es 252, Fm 257, Md 258, No 259, Lr 266. Toate transuranidele formează compuși în stările de oxidare +2 și +3. Raza ionilor metalici este între 100-90 pm, în scădere de la Th spre Es.

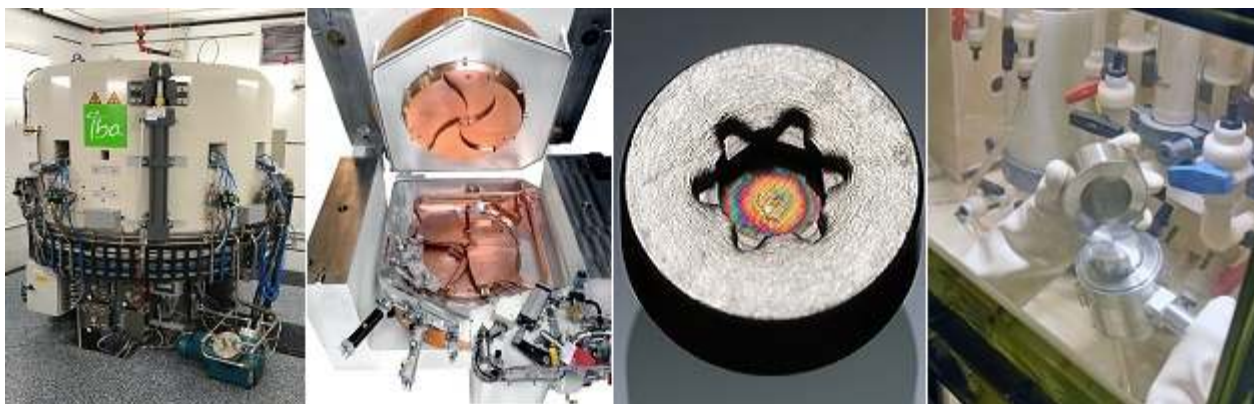
SPECTRUL ATOMIC: N/A

PROPRIETĂȚI FIZICE: Temperaturile de topire/fierbere pentru actinidele transuranide sunt (în grade C): Am (1176, 2607), Cm (1340, 3110), Bk (986, 2627), Cf (900, 1470), Es (860, 996), Fm (1530, -), Md (830, -), No (830, -), Lr (1630, -). Densitățile pentru actinidele transuranide sunt (în g/cm³): Am (11,7), Cm (13,51), Bk (14,7), Cf (15,1), Es (8,84), Fm (9,7), Md (10,3), No (9,9), Lr (14,4).

STRUCTURĂ: N/A (hexagonală sub 500 C, apoi cubică cu fețe centrate până în jur de 1000 C)

PROPRIETĂȚI METALICE: Potențialul standard electronic pentru transuranide este de (An³⁺/An⁰): Am (-2,07), Cm (-2,06), Bk (-1,96), Cf (-1,97), Es (-1,98), Fm (-1,96), Md (-1,74), No (-1,20), Lr (-2,10). Rezistivitatea lor electrică este între 15-150 microOhmi/cm.

PROPRIETĂȚI MECANICE: toate actinidele sunt metale moi, cu densitate mare, plastice sau maleabile, cu nuanțe de culoare argintiu. Duritatea scade de la Thorium spre Lr și de la temperaturile joase spre cele înalte.



ALTE PROPRIETĂȚI: Toate actinidele sunt radioactive, paramagnetice, trec prin mai multe faze de cristalizare (inclusiv cea cubică), sunt pirofore (se auto-aprind spontan) în special sub formă de pudră fină (pentru a maximiza suprafața de contact cu apa sau aerul). Sunt luminescente în mediu dielectric (radiație Cherenkov).

IZOTOPI: Actinidele au nucleul compus din 89-103 protoni și 117-159 neutroni, aproape toți izotopii fiind instabili, cu timpul de înjumătățire mai mic de un milion de ani (cu rare excepții, vezi U238), cel mai frecvent $T_{1/2}$ este între o secundă și un an. Până în prezent au fost descriși un număr de 321 de izotopi: Ac (33), Th (32), Pa (28), U (27), Np (25), Pu (20), Am (18), Cm (19), Bk (17), Cf (20), Es (18), Fm (20), Md (17), No (13), Lr (14). Dintre aceștia, pe lângă cei descriși deja, sunt interesați: Am²⁴³ (7370 ani spre Np²³⁹), Cm²⁴⁵ (8265 ani spre Pu²⁴¹), Cm²⁴⁷ (16,4 milioane de ani spre Pu²⁴³), Es²⁵⁴ (270 zile spre Bk²⁵⁰), Es²⁵⁵ (39,8 zile spre Fm²⁵⁵), Fm²⁵⁷ (79 zile spre Cf²⁵³). Aproape toți izotopii actinidelor emit radiație alfa, unii dintre ei sunt fisionabili spontan. Toate actinidele ce urmează uraniului (transuranidele) se produc exclusiv sintetic, în reactoare nucleare.

ALIAJE: experimental au fost încercate aliaje cu majoritatea metalelor, în special cu Pt, Pd, Rh, Ir, dar și cu metale de tranziție precum Zr, Hf, Nb, Ta, Mg, Ba.

ABUNDENȚĂ: Actinide transuranide nu există în natură.

PROPRIETĂȚI CHIMICE: Toate actinidele reacționează energic cu halogeni, sulf, seleniu, telur sau poloniu. De la Th la Am toate actinidele prezintă mai multe valențe chimice (stări de oxidare), iar de la Cm la Lr formează doar compuși +2 și +3.

COMPUȘI ANORGANICI: oxizi, halogenuri

COMPUȘI ORGANICI: la fel ca pentru plutoniu

RESURSE MINERALE: singurele actinide existente în natură sunt cele deja descrise: Ac, Th, Pa, U și Np.

EXTRACTIE: Toate actinidele transuranide se produc exclusiv sintetic, prin captura de neutroni lenti, sau prin captura de ioni accelerați (particule alfa). În formă metalică, actinidele se extrag de cele mai multe ori din compușii lor fluorurați, prin reducere cu metale active (Ba, Mg, Ca).

PRODUCȚIE ANUALĂ: Actinide transuranide se produc doar experimental.

VALOARE ECONOMICĂ: convențională, științifică

UTILIZĂRI: combustibil pentru reactoare nucleare, baterii nucleare, experimente de fizică atomică, lasere,

datate radiometrică, surse de radiație alfa, beta sau gamma, surse de neutroni

CONSIDERAȚII BIOLOGICE: nu au nici un rol pozitiv în fiziologia plantelor sau a animalelor, au efect distructiv asupra celulelor și microorganismelor.

TOXICITATE: Toate actinidele sunt toxice chimic (metale grele) și intens radioactive. Radioactivitatea crește aproape proporțional cu masa atomică, de la slab radioactive spre intens de radioactive (iar ultimele elemente din tabelul periodic, cu numărul atomic 109-118, sunt extrem de intens radioactive). Th, U, Np, Pu, Cm prezintă și izotopi slab radioactivi, în timp ce toți izotopii de Ac, Es, Fm, Md, No și Lr emit radiații semnificative. Intensitatea iradierii este invers proporțională cu timpul de înjumătățire, activitatea maximă fiind pentru izotopii cu $T_{1/2}$ mai scurt de o secundă.

MIJLOACE DE PROTECȚIE: Sunt identice cu cele pentru uraniu sau plutoniu.

PROTECȚIA MEDIULUI: Actinidele de sinteză sunt strict rezultatul unei activități antropice. Impactul lor asupra mediului depinde de modalitatea în care sunt depozitate sau dezactivate deșeurile radioactive. Dacă în epoca de pionierat deșeurile radioactive se depuneau în puțuri de foraj, la adâncimi de zeci de kilometri, în prezent se preferă reciclarea deșeurilor radioactive ca sursă de producție pentru noi izotopi. Cel puțin teoretic, există reactoare nucleare ce consumă 99 % din combustibilul nuclear, iar restul de material se utilizează în laboratoare de fizică experimentală. Adevăratul pericol îl reprezintă însă perspectiva viitoare, prin care surse puternice de radiație pot fi utilizate pentru vehicule cu levitație magnetică. Oricât de atractivă este această perspectivă, astfel de vehicule modifică structura internă a substanțelor reorganizate paramagnetic, cu un impact greu de anticipat asupra biosferei.

ISTORIC: Fizicianul Enrico Fermi a sugerat existența unor elemente chimice dincolo de uraniu încă din anul 1934, iar chimistul Glen Seaborg a fost cel care a formulat în anul 1944 ipoteza unei grupe a actinidelor. Sinteza unor astfel de elemente se face în acceleratoare de particule, bombardând uraniu fie cu neutroni, fie cu protoni accelerați. Primele elemente transuranide sintetizate au fost Am241 și Cm242, în anul 1944, după ce Pu239 a fost bombardat cu particule alfa accelerate. A urmat apoi elementul Cf245, obținut în anul 1950 din Cm243 și particule alfa. Bk243 a fost obținut la Berkeley California, de unde și denumirea. Elementele Es și Fm au fost identificate în anul 1952 în urma primului test cu o bombă cu hidrogen, când în cursul exploziei s-au format izotopi de U253 și U255, iar prin dezintegrare beta s-au format izotopi de Es253 și Fm255 (extrem de radioactivi). Primul izotop de Md256 a fost obținut în laboratoarele Berkeley prin bombardarea Es253 cu particule alfa, iar primul izotop de No256 a fost produs în Rusia, în anul 1965, de către un colectiv condus de fizicianul Gregory Flyorov, bombardând U238 cu Ne22. Același colectiv a sintetizat apoi Lr256 bombardând Am243 cu O18.

DIVERSE: Modelul electrochimic pentru structura internă a atomilor poate fi înlocuit de un model electromagnetic, în care protonii, neutronii și electronii se înlocuiesc prin cuante magnetice (magnetoni). În funcție de orientarea și respectiv mișcarea sau rotația acestor magnetoni, rezultă sarcini electrice și câmpuri electromagnetice. Astfel, orbitalii electronici pot fi înlocuiți prin linii de câmp electromagnetic. Într-un astfel de model, captura unui neutron se înlocuiește prin captura unui cuplu de magnetoni ce se anulează reciproc. Străbătând grupul de magnetoni din atom, un fascicul de ioni accelerați determină o rearanjare internă, respectiv apariția unor noi linii de câmp magnetic (se formează orbitali noi). Într-o astfel de perspectivă, materia este doar o formă de rearanjare (mai mult sau mai puțin stabilă) a câmpurilor electromagnetice. Se explică astfel mai simplu de ce microundele pot penetra atât de ușor prin corpuri cu densitate mare.

BIBLIOGRAFIE:

S. Cotton Lanthanide and actinide chemistry

Glenn Seaborg et all	The Elements Beyond Uranium
H.C. Hodge et all	Uranium Plutonium Transplutonic Elements
S. Ahrland et all	The Chemistry of Actinides
P. Erdos, J. Robinson	The Physics of Actinide compounds
W. Evans, T. Hanusa	The Heaviest Metals Science and Technology of the Actinide and Beyond
S. Kalmykov et all	Actinide Nanoparticle Research
C. Bonnelle et all	Rare-Earths and Actinides in High Energy Spectroscopy
G. Meyer et all	Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds
L. Morss et all	The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements
Michael Dolg	Computational Methods in Lanthanide and Actinide Chemistry
H. Steele et all	Density Functional Theory Calculations of the Actinide Redox Potentials in Water
B. Allard et all	Sorption of Cs, I and Actinides in concrete systems
P.A. Sterne et all	Actinides and the Environment
R. Ewing et all	Environmental impact of the nuclear fuel cycle: Fate of actinides
M. Blau, J. Lashley	Magnetic Levitation Results in High-Purity Plutonium Metal
Y. Shiokawa et all	An Application of Actinide Elements for a Redox Flow Battery
Isabel Karmel et all	Catalytic Organic Transformations Mediated by Actinide Complexes
N. Kaltsoyannis	Catalyst: Nuclear Power in the 21-st Century
J.D. Thompson et all	Superconductivity in Actinide Materials
B. Erdmann et all	Actinide-noble metal alloy phases, preparation and properties