

K

KADMIJ (Cadmium, Cd), kemijski element s atomskim brojem 48 i relativnom atomskom masom 112,40. Drugi je po redu u IIB skupini periodnog sustava, između cinka i žive, pa pokazuje vrlo mnogo sličnosti s cinkom, s kojim se u prirodi često zajedno nalazi. Prirodni kadmij sadrži 8 stabilnih izotopa: ^{106}Cd (1,2%), ^{108}Cd (0,9%), ^{110}Cd (12,4%), ^{111}Cd (12,8%), ^{112}Cd (24,0%), ^{113}Cd (12,3%), ^{114}Cd (28,8%) i ^{116}Cd (7,6%). Elektronska konfiguracija kadmijeva atoma jest $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$, pa je kadmij u svojim jednostavnim spojevima skoro isključivo dvovalentan.

Kadmij je otkrio F. Strohmeyer 1817. godine. Ustanovio je, naime, da žuta boja cink-oksida, nastalog žarenjem uzorka cink-karbonata iz Salzgittera u Njemačkoj, potječe od oksida nekog do tada nepoznatog elementa. Novi je element nazvan prema riječi *cadmia*, starom nazivu za cink, budući da je kadmij vrlo česta primjesa u cinkovim rudama.

Kadmij je relativno rijedak element u prirodi, rjeđi od galija, germanija ili talija. Njegov prosječni sadržaj u Zemljinoj kori iznosi najviše do 0,5 g na tonu. Kadmij se u prirodi ne pojavljuje slobodan, već samo u obliku minerala, koji se vrlo rijetko mogu naći sami. Najvažniji je mineral grinokit, kadmij-sulfid sa 77,6% Cd. To je sjajan, žut mineral, kojemu su najvažnija nalazišta u Greenocku u Škotskoj i po kojem je dobio ime, zatim u srednjoj Evropi i u SAD (savezna država Pennsylvania). Poznat je i otavit, kadmij-karbonat sa 61,5% Cd, koji se može naći u jugozapadnoj Africi. Na Sardiniji je uz ležišta cinkovih ruda pronađen čisti kadmij-oksida sa 87,5% Cd. Međutim, ni jedan od tih minerala nije važan za tehničko dobivanje kadmija zbog malih količina na pojedinim nalazištima. Glavnina se kadmija nalazi u obliku minerala primiješana uz cinkove rude, npr. uz cink-sulfid i cink-karbonat. Ponekad se mogu naći bakrene i olovne rude koje sadrže kadmij, pa su to uz cinkove rude osnovni izvori za proizvodnju kadmija.

ELEMENT KADMIJ

Svojstva kadmija. Kadmij je sjajan, srebrnobijel metal, prilično mekan i plastičan. Mekši je od cinka, ali tvrdi od kositra. Može se zarezati nožem, vući u žice i kovati u listiće. Prilikom savijanja, slično kositru, nastaje karakterističan, škripavi zvuk.

Kadmij je izomorfan s cinkom i kristalizira u heksagonalnom kristalnom sustavu ($a = 0,297\text{ nm}$, $c = 0,561\text{ nm}$). Metalni mu je polumjer 0,148 nm, atomski polumjer 0,154 nm, a ionski polumjer 0,097 nm. Tali se na 321°C , a ključa na 767°C . Mnoga fizička svojstva, kao npr. istezljivost, stlačivost i sl., pokazuju izrazitu anizotropnost. Gustoća mu je $8,64\text{ g cm}^{-3}$ (20°C), tvrdoća prema Brinellu 22...24, toplina isparivanja (767°C) 890 J g^{-1} , specifični toplinski kapacitet (20°C) $0,23\text{ J K}^{-1}\text{ g}^{-1}$, električna otpornost (18°C) $7,5 \cdot 10^{-6}\ \Omega\text{ cm}$, termička vodljivost (20°C) $0,92\text{ J cm}^{-1}\text{ K}^{-1}\text{ s}^{-1}$, a standardni elektrodni potencijal Cd^{2+}/Cd iznosi $-0,40\text{ V}$.

Kadmij je u zraku postojan, iako, slično cinku, gubi svoj sjaj kroz nekoliko dana. U atmosferi ugljik-dioksida na njegovoj se površini stvara sivobijela prevlaka. Zagrijavanjem se površina kadmija oksidira i boja joj se mijenja od svijetložute do tamnosmeđe. Zagrijan do vrelišta, kadmij gori žuto-crvenim plamenom i prelazi u smeđi kadmij-oksida, CdO .

Kiseline skoro uopće ne nagrizaju potpuno čist metalni kadmij. Kadmij manje čistoće slabo se otapa u solnoj i sumpornoj kiselini, ali dobro u dušičnoj. Za razliku od cinka, kadmij nije topljiv u lužinama. Standardni elektrodni potencijal kadmija je negativan, pa se kadmij u vodenim otopinama lako oksidira. Iz svojih otopina može se kadmij istaložiti redukcijom pomoću manje plemenitog cinka, što se primjenjuje u njegovoj industrijskoj proizvodnji.

Fiziološko djelovanje i otrovnost kadmija. Kadmij, kadmijevi spojevi i njihove otopine vrlo su otrovni, približno kao živa ili olovo. Međutim, njegova se otrovnost zapazila relativno kasno, otprilike prije 50 godina, a tek je nedavno postalo očito kolika opasnost prijeti od kadmija i njegovih spojeva u njihovoj proizvodnji i upotrebi, te u mogućnosti zagađivanja čovječe okoline.

Velika otrovnost kadmija potencirana je i njegovom dobrom hlapljivošću i na temperaturama nižim od vrelišta. Naročito su otrovne pare kadmij-oksida, CdO . Nakon kratkog udisanja tih para, i u maloj koncentraciji (1 mg m^{-3}), opažaju se prve smetnje: povišena tjelesna temperatura, mučnina i jak nadražaj dišnih putova, a već nakon 12 sati može doći do plućnog edema i smrti. Poznata su, međutim, trovanja, u kojima je smrt nastupila već nakon jednosatnog udisanja para kadmij-oksida u koncentraciji $40\text{--}50\text{ mg m}^{-3}$. Takve opasnosti prijete, npr., prilikom nanošenja kadmija na metalne površine prskanjem ili uranjanjem, te u malim, zatvorenim prostorijama prilikom dužeg lemljenja s tzv. srebrnim lemom, koji sadrži i do 20% kadmija. Kadmij-oksida je nešto manje otrovan u obliku prašine, kojoj su naročito izloženi radnici u tvornicama alkaličnih akumulatora. Udisanjem prašine kadmij-oksida nastaje jaka sekrecija iz nosa i gubi se osjet njuha. Kadmij se taloži u jetri i bubrezima, što često dovodi do osteomalacije. Međutim, dosadašnja ispitivanja nisu mogla dokazati eventualno kancerogeno djelovanje kadmija. U mnogim je zemljama u radnim prostorijama maksimalna dozvoljena koncentracija para kadmij-oksida $0,1\text{ mg m}^{-3}$, a prašine $0,2\text{ mg m}^{-3}$. I u svakodnevnom životu postoje mogućnosti trovanja ako kadmijem prevučeni predmeti dođu u dodir s hranom. Zbog toga je upotreba posuđa s prevlakom kadmija već duže vremena zabranjena.

Zbog velike otrovnosti kadmija i njegovih spojeva naročita se pažnja mora posvetiti njihovom uklanjanju iz otpadnih voda i plinova. Iz vodenih se otopina kadmij-ioni mogu lako istaložiti s alkalijskim hidroksidima ili karbonatima. Dobrim odzračivanjem i prikladnim filtrima potrebno je uklanjati pare kadmij-oksida iz prostorija u kojima se kadmij termički obrađuje,

a radno osoblje mora biti zaštićeno odgovarajućim zaštitnim sredstvima (maskama).

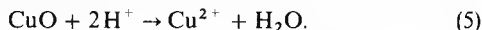
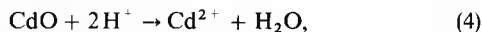
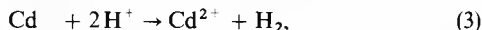
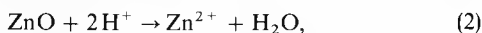
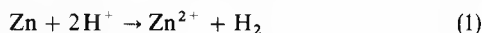
D. Štefanović

Proizvodnja kadmijuma

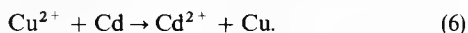
Sirovine. Kadmijum je tipičan rasejani metal. Mada obrazuje nekoliko minerala, oni su u prirodi retki i nemaju ekonomski značaj. Osnovna masa kadmijuma u Zemljinoj kori nalazi se u obliku primesa polimetalnih ruda, u kojima je njegov sadržaj između 0,01 i 0,05%. Kadmijum je najčešći pratilac olovno-cinkovih ruda, u kojima je izomorfno primešan s njihovim mineralima. Pri flotacijskom obogaćivanju tih ruda kadmijum pretežno (50...75%) prelazi u cinkov koncentrat, zatim jednim delom (10...40%) u jalovinu, a u manjoj meri (10...20%) i u olovni koncentrat. Zato je njegov sadržaj u cinkovim koncentratima 0,1...0,5%. Pri preradi cinkovih koncentrata po hidrometalurškom postupku kadmijum se koncentriše u tzv. bakarno-kadmijumovom mulju, koji služi kao osnovna polazna sirovina za njegovu proizvodnju. Pri preradi olovnih koncentrata kadmijum se koncentriše u topioničkoj prašini, koja takođe može da služi kao sirovina za dobijanje kadmijuma.

Proizvodni postupci. Za proizvodnju kadmijuma primenjuju se danas dva osnovna postupka: hidrometalurški i kombinovani. Hidrometalurški postupak se sastoji iz: oksidacije kadmijuma iz polazne sirovine radi prevođenja u rastvoran oblik, luženja produkta oksidacije sumporno kiselim rastvorom, prečišćavanja rastvora od pratećih primesa, taloženja kadmijuma cementacijom s cinkom u obliku sunđera, rastvaranja kadmijumovog sunđera i prečišćavanja rastvora, elektrolitičkog taloženja kadmijuma ili taloženja cementacijom i pretapanjem rafinisanog kadmijuma. Kombinovani postupak se sastoji iz istih operacija kao i hidrometalurški sve do dobijanja kadmijumovog sunđera, a zatim se ovaj briketira, topi i podvrgava destilaciji u redukcijskoj atmosferi. U svetu se danas primenjuju oba postupka, pri čemu za dobijanje kadmijuma iz bakarno-kadmijumovog mulja obično se primenjuje hidrometalurški, a za dobijanje iz prašina topionica olova obično kombinovani postupak.

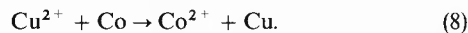
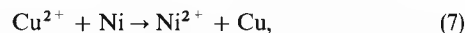
Prerada bakarno-kadmijumovog mulja. Bakarno-kadmijumov mulj je međuprodukt iz hidrometalurške proizvodnje cinka, a nastaje u određenoj fazi prečišćavanja sulfatnog rastvora, dobijenog luženjem cinkova prženca. Kao sirovina složenog je sastava i sadrži: cink, kadmijum, bakar, gvožđe, male količine silicijuma, arsena, antimona, kobalta, nikla, talijuma, indijuma i drugih pratećih primesa. Osnovne komponente mulja (cink, kadmijum i bakar) nalaze se pretežno u obliku metala, a delimično i u obliku oksida. Pri luženju mulja rastvorima koji sadrže slobodnu sumpornu kiselinu, cink, kadmijum, delimično bakar i neke druge primese prelaze u rastvor odvijanjem sledećih reakcija:



Metalni kadmijum se sporo rastvara u razblaženom rastvoru sumporne kiseline. Međutim, ako su u bakarno-kadmijumovom mulju prisutni elementi pozitivniji od kadmijuma, kao što su bakar, arsen i drugi koji pri luženju prelaze u rastvor, aktivira se proces rastvaranja kadmijuma zbog odvijanja reakcija cementacije tih primesa metalnim kadmijumom, npr.:



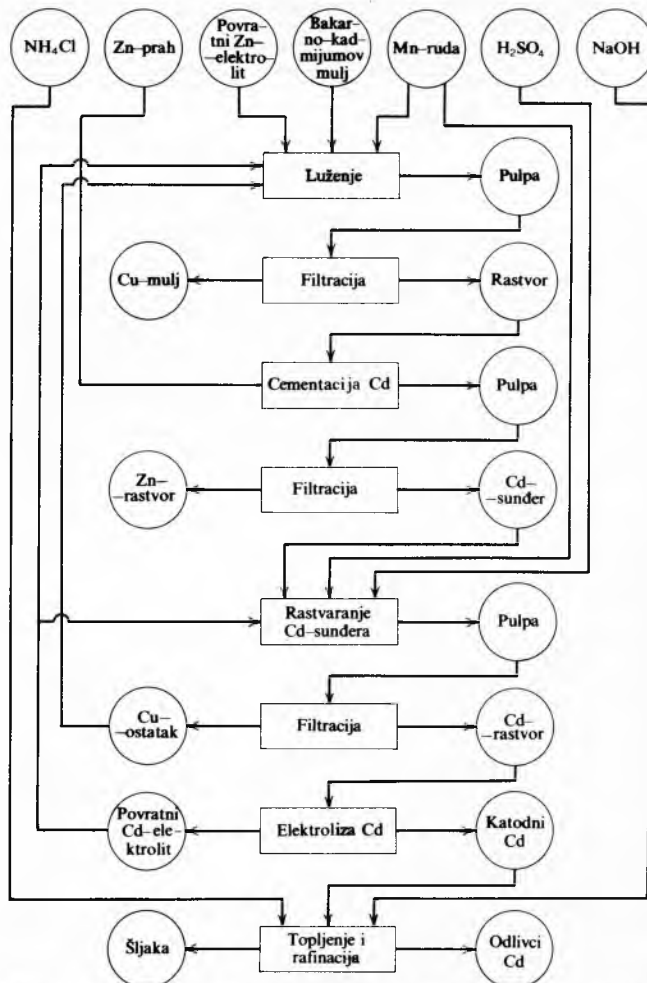
U industrijskoj praksi proces luženja kadmijuma ubrzava se oksidacijom bakarno-kadmijumovog mulja, tj. prethodnim oksidacijom tretiranjem ili uvođenjem oksidanasa (npr. MnO_2) u pulpu u toku luženja. Nikal, kobalt, indijum i talijum iz bakarno-kadmijumovog mulja prelaze pri luženju u rastvor uglavnom na račun cementacije bakra iz rastvora pomoću tih elemenata:



Ostatak nakon luženja sadrži osnovnu količinu bakra, a takođe i rastvorne silikate i ferite. Kadmijum se iz rastvora izdvaja cementacijom s cinkom u obliku Cd-sunđera. Joni nikla i kobalta ostaju u većoj meri u rastvoru, jer su za njihovu cementaciju potrebni specijalni uslovi (viša temperatura, uvođenje dodataka), koji za cementaciju kadmijuma nisu potrebni. Rastvor posle cementacije kadmijuma sadrži 100...120 g l⁻¹ Zn i 500...800 mg l⁻¹ Co, pa se odvodi u elektrolizu cinka.

Kadmijumov sunder se rastvara u sumpornoj kiselini, uz prethodnu ili uporednu oksidaciju (dodavanjem MnO_2) radi ubrzanja rastvaranja. Izborom odgovarajuće koncentracije i količine sumporne kiseline i pažljivim vođenjem luženja Cd-sunđera, u rastvor ne prelaze mnoge primese.

Elektrolitičko izdvajanje kadmijuma iz rastvora izvodi se sa nerastvornim olovnim anodama i na katodama od aluminijumovih listova. Zbog visoke vrednosti prenapetosti vodonika na kadmijumu i niske vrednosti polarizacije pri razelektrisanju kadmijumovih jona, realan potencijal razelektrisanja vodonikovih jona je elektronegativniji od potencijala razelektrisanja jona kadmijuma. Pri elektrolitičkom izdvajanju iz vodenih rastvora kadmijum je sklon da obrazuje dendrite, pa je njegovo elektrolitičko dobijanje pri visokim gustinama struje otežano; nastaju krupni kristali s niskim iskorišćenjem struje. Optimalna gustina struje pri radu sa stacionarnim katodama iznosi 60 A m⁻². Primese prisutne u elektrolitu utiču na kvalitet katodnog kadmijuma i na iskorišćenje struje. Bakar iz elektrolita se taloži na katodi kada mu koncentracija u rastvoru pređe 1 mg l⁻¹. Prisustvo i niskih koncentracija jona gvožđa, mangana i hlora osetno snižava iskorišćenje struje, dok joni cinka, nikla i



Sl. 1. Tehnološka shema dobijanja kadmijuma iz bakarno-kadmijumovog mulja

kobalta smanjuju iskorišćenje struje tek kada se nakupe iznad određene koncentracije (iznad 20g l^{-1} , 500mg l^{-1} , odnosno 1000mg l^{-1}). Na anodi se izdvaja kiseonik elektrodnom oksidacijom OH^- jona, uz porast koncentracije vodonikovih jona u elektrolitu. Dobiveni katodni kadmijum sadrži posle pretapanja 99,95...99,98% Cd. Najviše postrojenja radi s iskorišćenjem kadmijuma pri elektrolizi 96...97%, a pri ukupnom iskorišćenju kadmijuma od polazne sirovine do rafinisanog metala 85...88%. Određeni (povratni) kadmijumov elektrolit sadrži $50\text{--}150\text{g l}^{-1}$ H_2SO_4 i služi za rastvaranje kadmijumovog sundera, a delimično i za rastvaranje bakar-kadmijumovog mulja.

Opšta tehnološka shema prerade bakarno-kadmijumovog mulja (sl. 1) nije uvek jednaka jer se sastavi pojedinih muljeva, koji se prerađuju u svetu, izvesno razlikuju, pa su i neke tehnološke faze delimično specifične u pojedinim postrojenjima. Tako se, npr., u nekim postrojenjima kadmijumov sunder pretapa, pa rafiniše dodatkom raznih soli (NaOH , NH_4Cl), a u nekima se elektroliza izvodi na rotirajućim katodama, pa je omogućen rad pri velikim gustinama struje (oko 300Am^2), itd.

Prerada prašine iz topionice olova. Prašina od redukcionog topljenja olova sadrži najveći deo kadmijuma u obliku koji je teško rastvoran u razblaženoj sumpornoj kiselini, kao što su kadmijum-sulfid i metalni kadmijum, a samo u manjoj mjeri u obliku oksida kao lako rastvornoj formi. Osim olova i kadmijuma u prašini topionice skoro redovno su prisutni cink, arsen i antimon, a u malim koncentracijama i rasejani retki metali kao indijum, talijum i drugi.

Radi prevođenja što veće količine kadmijuma u rastvoran oblik, prašina se podvrgava oksidirajućem prženju, pri čemu se najveći deo kadmijum-sulfida i metalnog kadmijuma prevodi u oksid, sulfat ili bazne soli, iz kojih se kadmijum relativno lako rastvara. U lako rastvoran oblik kadmijum se može prevesti i prethodnom sulfatizacijom prašine koncentrovanom sumpornom kiselinom. Zagrevanjem smeše prašine i sumporne kiseline na $300\text{--}400^\circ\text{C}$ prevodi se 95...97% cinka i kadmijuma iz prašine u rastvoran sulfatni oblik, a 80...90% arsena se uklanja u obliku isparljivog arsen-trioksida. Nakon oksidirajućeg ili sulfatizirajućeg prženja prašina se luži razblaženom sumpornom kiselinom ili vodom, pri čemu u rastvor prelazi najveći deo svih komponenata, osim olova. Rastvor se prečišćava od primesa gvožđa, arsena, antimona i talijuma, a zatim tretira radi izdvajanja kadmijuma, najčešće cementacijom s cinkom. Dobijeni kadmijumov sunder se prečišćava hidrometalurški (rastvaranjem, prečišćavanjem rastvora i ponovnim taloženjem cementacijom ili elektrolitički) ili pirometalurški (presovanjem sundera, topljenjem i destilacijom). Zbog niskog sadržaja kadmijuma u olovnim koncentratima primarna topionička prašina je takođe obično vrlo siromašna, pa se kao takva ne upotrebljava za direktno izdvajanje tog metala. Zato se ona obično vraća u aglomeraciju (u zatvoreni ciklus), gde se tokom vremena obogaćuje kadmijumom, pa se samo povremeno izvlači iz zatvorenog ciklusa i podvrgava preradi radi dobijanja kadmijuma, a takođe i drugih rasejanih metala, npr. talijuma, indijuma i germanijuma.

Čišćenje. Još u toku primarne proizvodnje kadmijuma obavlja se donekle njegova rafinacija, rastvaranje kadmijum sundera, elektrolitičko izdvajanje i pretapanje kadmijuma pod slojem soli od rafinacione troske ili topljenje i destilacija kao način prečišćavanja od osnovne mase primesa. Međutim, čistoća tako dobijenog metala iznosi najviše 99,98% Cd. Za pojedine oblasti primene kadmijuma zahteva se viši stepen čistoće, pa se metal podvrgava posebnoj rafinaciji. Osnovne primese koje treba da se uklone prečišćavanjem jesu: bakar, cink, olovo, gvožđe, nikal, kobalt, arsen, antimon i mangan. Jedan od postupaka rafinacije kadmijuma buhvata sledeće tehnološke faze: rastvaranje metala, prečišćavanje rastvora, taloženje metala iz prečišćenog rastvora cementacijom ili elektrolizom, topljenje i destilacija metala u redukcionoj sredini. Tim postupkom dobija se metal sa 99,99% Cd, uz iskorišćenje od 85%. Viši stepen prečišćavanja može se postići zonalnom rafinacijom, u jednom stupnju do 99,995%, a u dva

stupnja do 99,999% Cd, uz iskorišćenje metala od 70%, odnosno 60%. Kadmijum visokog stepena čistoće može se takođe dobiti i postupkom amalgamne elektrolize s bipolarnim elektrodama.

Upotreba kadmijuma

Osnovne oblasti upotrebe kadmijuma su sledeće: galvanotehnika (iznad 50%), legure s obojenim metalima (10...25%), metalne boje (oko 20%), akumulatorske baterije (oko 5%), a u manjim količinama i u reaktorskoj tehnici, za razna lemila i dr. Elektroplatanje kadmijumom vrlo je rašireno zbog izvanredne otpornosti kadmijuma prema koroziji (v. *Galvanotehnika*). Čiste kadmijumove boje su veoma žute i izrađuju se na bazi njegovog sulfida, a vrlo su otporne na dejstvo vodonik-sulfida i sumpornih gasova. Smeša sulfida cinka i kadmijuma služi takođe kao boja pri proizvodnji emajla. Akumulatori s kadmijumovim elektrodama imaju prednost nad olovnim što se mogu potpuno isprazniti i tako ostati proizvodno dugo bez loših posledica. Kadmijum apsorbuje neutrone, pa se u nuklearnoj tehnici upotrebljava kao materijal za kontrolu jezgra pri puštanju i zaustavljanju reaktora i za zaštitu od zračenja.

KADMIJUMOVE LEGURE

Kadmijum se vrlo dobro legira s nizom obojenih metala kao što su olovo, kalaj, nikal, srebro, bakar, živa i drugi. Najrasprostranjenije su legure kadmijuma s olovom i kalajem. Njihova osnovna karakteristika jest niska temperatura topljenja (kod nekih ispod 100°C). Upotrebljavaju se za izradu osigurača u protivpožarnoj signalizaciji, delova automata u vatrogasnoj tehnici i parnim kotlovima. Legure kadmijuma s bakrom imaju bolje mehaničke osobine od čistog bakra, a električna provodljivost im je samo neznatno manja od bakra. Upotrebljavaju se (sa 0,5...1% Cd) za izradu telefonskih provodnika i provodnika za tramvaje. Legure kadmijuma s niklom, srebrom i bakrom odlikuju se postojanošću svojih osobina pri relativno visokim temperaturama, pa se upotrebljavaju za izradu delova motora s unutrašnjim sagorevanjem. Od velikog značaja su antifriktione legure koje sadrže do 18% Cd, a za koje se troši oko 20% od ukupne proizvodnje kadmijuma. Kadmijum u tim legurama zamenjuje kalaj, a one se koriste za izradu ležišta koja rade pod jakim opterećenjem. Posebno kvaliteta su kadmijum-bakar-olovne, kadmijum-niklove i kadmijum-srebro-bakarne legure koje se upotrebljavaju za izradu ležišta koja rade pri velikom broju obrtaja, pri visokim temperaturama i pritiscima. U legurama za lemljenje i spajanje kalaj može biti zamenjen kadmijumom, i to tako što jedan deo kadmijuma zamenjuje tri do pet delova kalaja. Amalgam kadmijuma sa 25% Cd služi kao zubarska legura.

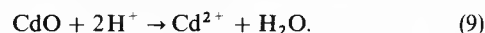
Po svom spoljnom izgledu najviše kadmijumovih legura su srebrnastobeke boje. Imaju relativno malu tvrdoću i izvanredno dobru plastičnost.

B. Đurković

KADMIJEVI SPOJEVI

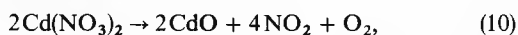
U skladu sa svojim položajem u periodičkom sistavu elemenata, kadmij je divalentan i u najviše spojeva njegov je stupanj oksidacije +2. Međutim, slično kao živa, ali mnogo manje, kadmij tvori i spojeve sa stupnjem oksidacije +1, u kojima se nalazi Cd_2^+ -ion. Pored toga, kadmij stvara i kompleksne ione s koordinacijskim brojem 4, npr. $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Kadmij-oksidi, CdO, krutina u obliku praha. Vrlo je otrovan. U amorfnoj formi boja mu ovisi o veličini čestica i može biti žuto-crvena do tamnosmeđa. Gustoća mu je $6,95\text{g cm}^{-3}$. Otapa se u kiselinama i daje kadmijeve soli:



Topljiv je i u otopinama alkalijskih cijanida i amonijjskih soli, a netopljiv u vodi i lužinama. U kristalnoj formi nalazi se u prirodi (Sardinija), veće je gustoće ($8,15\text{g cm}^{-3}$) i sublimira na $\sim 700^\circ\text{C}$. Kadmij-oksidi može se pripremiti termičkim ras-

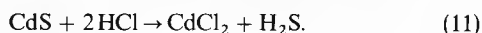
padom kadmij-nitrata (ili karbonata):



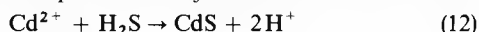
a u industrijskom mjerilu dobiva se oksidacijom kadmijevih para sa zrakom. S vodikom ili ugljikom na povišenoj temperaturi lako se reducira u elementarni kadmij.

Kadmij-oksidi nalazi široku primjenu u mnogim oblastima industrijske proizvodnje. U galvanotehnici služi kao glavni sastojak u kupeljima za elektrolitiranje kadmijem. Upotrebljava se u proizvodnji materijala otpornih prema visokim temperaturama, te visokokvalitetnih emajla. Kadmij-oksidi služe i kao katalizatori u mnogim reakcijama polimerizacije, hidrogenacije itd.

Kadmij-sulfid, CdS, krutina izrazite žute boje, koja se kao mineral grinokit nalazi u prirodi. Gustoća mu iznosi $4,8 \text{ g cm}^{-3}$. U razrijeđenim kiselinama vrlo je slabo topljiv, ali ga koncentrirane kiseline otapaju uz razvijanje sumporovodika:

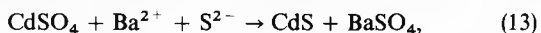


Stajanjem u vlažnoj atmosferi i na suncanom svjetlu kadmij-sulfid prelazi u bijeli kadmij-sulfat. Pripravljaju se uvođenjem sumporovodika u otopine s kadmij-ionima:



ili precipitacijom kadmij-iona sa sulfid-ionima.

Kadmij-sulfid se upotrebljava kao pigment, kojem se boja može mijenjati od svijetložute do jarkocrvene dodatkom tamnocrvenog kadmij-selenida (CdSe) i cink-sulfida. Miješa se dobro s lanenim uljem i mnogo se upotrebljava kao slikarska boja (kadmijevo žutilo), zatim za bojenje gume i emajla te u proizvodnji crvenog stakla. Međusobnim taloženjem kadmij-sulfata i barij-sulfida nastaje žuti litopon (kadmijev litopon):



koji se također upotrebljava kao pigment. Boja mu ovisi o omjeru reaktanata i može se mijenjati od svijetložute do tamnocrvene. Vrlo čisti kadmij-sulfid nalazi primjenu u fotoosjetljivim uređajima.

Kadmij-klorid, CdCl₂, t.t. 568°C t.k. 965°C, krutina u obliku bezbojnih, blistavih kristala, dobro topljiva u vodi, alkoholu i acetonu. S vodom tvori različite hidrate (sa 1, 2,5 i 4 molekule vode). Može se lako pripremiti otapanjem kadmija ili kadmij-oksida u solnoj kiselini. Kao i ostali halogenidi kadmija (osim kadmij-fluorida), u vodenim otopinama pokazuje manju molarnu provodnost od sličnih soli drugih elemenata. Razlog je toj neočekivanoj pojavi postojanje nedisociranih molekula kadmij-klorida u vodenim otopinama i stvaranje autokompleksnih iona $[\text{CdX}_3]^-$ i $[\text{CdX}_4]^{2-}$, gdje je X = Cl, Br ili I. Kadmij-klorid se upotrebljava kao apsorpcijsko sredstvo za sumporovodik, u mikroskopskoj tehnici, galvanotehnici, bojadisarstvu, fotografiji itd.

Kadmij-sulfat, CdSO₄, postoji kao bezvodna sol ili hidrat. Najčešće kristalizira kao 3CdSO₄ · 8H₂O u obliku bezbojnih kristala koji se na zraku raspadaju. Vrlo je topljiv u vodi, ali netopljiv u alkoholu. Bezvodni kadmij-sulfat tali se na 1000°C. Pripravljaju se otapanjem metalnog kadmija ili kadmij-oksida u sumpornoj kiselini. Upotrebljava se kao elektrolit u normalnim Westonovim člancima, u medicini, galvanotehnici, pripremi pigmenta i sl.

Kadmij-nitrat, Cd(NO₃)₂ · 4H₂O, t.t. 59,8°C, t.k. 132°C, krutina u obliku bezbojnih igličastih kristala, vrlo topljivih u vodi. Zagrijavanjem se prvo tali i topi u vlastitoj kristalnoj vodi, a zatim se raspadu u kadmij-oksidi uz razvijanje smeđeg NO₂. Može se pripremiti otapanjem kadmija u dušičnoj kiselini. Upotrebljava se u proizvodnji ploča za akumulatore i u industriji stakla i porculana.

PROIZVODNJA KADMIJA U SVIJETU I U JUGOSLAVIJI

Kadmij se dobiva samo prilikom proizvodnje drugih metala, naročito cinka i olova, pa su i proizvedene količine kadmija vezane uz potrebe, upotrebu i potrošnju tih metala. Od 1930.

do 1960. godine svjetska proizvodnja kadmija porasla je od 1900t na 11400t godišnje, a zadnjih godina uglavnom stagnira (tabl. 1).

Tablica 1
PROIZVODNJA KADMIJA U t

Godina	1970	1971	1972	1973	1974	1975
Svjetska proizvodnja	16400	15200	16500	17200	17400	15600
Proizvodnja u Jugoslaviji	150	140	133	136	140	150

U Jugoslaviji se u rudniku Trepča vadi olovna i cinkova ruda s primjesama kadmija. Kadmij proizvodi tvornica Zorka u Šapcu. U 1965. godini u Jugoslaviji je proizvedeno 45t kadmija, a posljednjih se godina proizvodnja bitno ne mijenja (tabl. 1).

D. Štefanović

LIT.: M. C. Sneed, R. C. Brasted, Comprehensive inorganic chemistry. Vol. 4, Van Nostrand Co., Princeton 1955. — C. J. Smithells, Metals reference book. Butterworths, London 1962. — J. Fieser, Die metallische Rohstoffe. Bd. XVII, Enke, Stuttgart 1966. — B. J. Aylett, The chemistry of zinc, cadmium, and mercury. Pergamon Press, Elmsford, N.Y. 1975.

B. Đurković D. Štefanović

KALCIJ (Calcium, Ca), kemijski element druge glavne skupine periodnog sustava (skupine tzv. zemnoalkalijskih elemenata), s relativnom atomskom masom 40,08 i atomskim brojem 20. Prirodni je kalcij smjesa od 6 stabilnih izotopa (tabl. 1). Od poznatih osam umjetnih, nepostojanih, radioaktivnih izotopa kalcija od značenja su ⁴⁵Ca i ⁴⁷Ca, koji se upotrebljavaju kao radioaktivni obilježivači. Prikladniji za upotrebu jest ⁴⁷Ca, jer je zbog kraćeg vremena poluraspada (4,8 dana) manje opasan i daje se lakše pratiti jer se raspada uz elektronsku i gama emisiju. Dobiva se bombardiranjem neutronima ⁴⁶Ca, koji se za tu svrhu odjeljuje iz prirodne smjese izotopa elektromagnetskom separacijom. ⁴⁵Ca raspada se uz elektronsku emisiju u ⁴⁵Sc s vremenom poluraspada od 165 dana.

Tablica 1
IZOTOPSKI SASTAV PRIRODNOG KALCIJA
(MJERENJA OBJAVljena 1974)

Izotop	⁴⁰ Ca	⁴² Ca	⁴³ Ca	⁴⁴ Ca	⁴⁶ Ca	⁴⁸ Ca
Sadržaj %	96,94	0,65	0,14	2,08	0,03	0,19

Elektronska struktura atoma kalcija u osnovnom stanju jest $[\text{Ar}]4s^2$, sa prvom energijom ionizacije od 589 kJ mol^{-1} i drugom od 1145 kJ mol^{-1} , i koeficijentom elektronegativnosti 1,0 na Paulingovoj ljestvici. Ta svojstva uvjetuju veliku kemijsku reaktivnost kalcija koja se ostvaruje uz otpuštanje dvaju lako otcjepljivih elektrona, pri čemu nastaje Ca^{2+} -ion sa stabilnom elektronskom strukturom tako da su spojevi kalcija u ogromnoj većini ionske prirode.

Zbog svoje velike reaktivnosti u prirodi se nalazi isključivo vezan u spojevima. Prema rasprostranjenosti peti je element i čini 3,6% zemljine kore. Sastavni je dio vulkanskih stijena (2,9%), tla (1,37%), oceana (0,042%), a nalazi se i u silikatnim meteoritima (1,97%), Mjesečevim stijenama (10,3%) i u atmosferi Sunca.

Prema kemijskom sastavu, minerali kalcija su karbonati, sulfati, fosfati, halidi, arsenati, antimonati, niobati, tantalati, vanadati, borati i silikati.

Prirodni kalcij-karbonat glavna je sirovina za dobivanje kalcija i njegovih spojeva. Nalazi se u ogromnim količinama u različitim stijenama, najviše u heksagonalnoj kristalnoj strukturi (kao mineral *kalцит*) stabilnoj na običnoj temperaturi, mnogo rjeđe u ortorompskoj (kao mineral *aragonit*) koja je na običnoj temperaturi metastabilna. Najčišći kalцит nalazi se na Islandu u velikim, pravilnim kristalima kao mineral *islandski*