

kavanja $f: S^n \rightarrow S^n$ i cijelim brojevima. Cijeli broj koji pri toj korespondenciji pripada zadanom preslikavanju f zove se *stupanj preslikavanja* f i pokazuje koliko je puta preslikavanjem f sfera S^n »namotana« na samu sebe.

Kao ilustracija upotrebe grupa homologije u rješavanju topoloških problema može dobro poslužiti dokaz teorema da ne postoji neprekidno preslikavanje $r: B^{n+1} \rightarrow S^n$, ($n+1$) ćelije B^{n+1} na svoj rub S^n , koje ostavlja točke ruba nepomičnima. Označi li se sa $i: S^n \rightarrow B^{n+1}$ preslikavanje koje ne pomiče točke sfere S^n , može se taj uvjet napisati u obliku $r \circ i = 1$. Svako neprekidno preslikavanje f određuje neki homomorfizam f_* grupa homologije i to je pridruženje funktorsko. Zbog toga se dobiva jednakost $r_* \circ i_* = 1$. Kako je prostor B^{n+1} homotopskog tipa točke, a grupe homologije točke iščezavaju, to je $H_n(B^{n+1}) = 0$ i zato je $r_* \circ i_* = 0$. S druge je strane $H_n(S^n) = \mathbb{Z} \neq 0$, što daje kontradikciju. Slično rasuđivanje može se provesti i s grupama kohomologije $H^n(X)$. Odnos tih grupa prema grupama homologije može se usporediti s odnosom vektorskog prostora prema prostoru svih linearnih skalarnih funkcija na tom vektorskom prostoru. Za grupe kohomologije preslikavanje $f: X \rightarrow Y$ određuje homomorfizam $f^*: H^n(Y) \rightarrow H^n(X)$, gdje su područje definicije i područje vrijednosti zamijenili uloge (kontravarijantni funktor). Grupe kohomologije s realnim koeficijentima neke diferencijalne mnogostrukosti mogu se opisati i kao grupe diferencijabilnih diferencijalnih formi na toj mnogostrukosti (teorem G. de Rham). Prednost je grupa kohomologije pred grupama homologije što se grupe $H^n(X)$, $n=0, 1, \dots$, mogu zajedno organizirati u prsten (*prsten kohomologije*), koji je također homotopska invarijanta. U taj prsten moguće je uvođenje daljih operacija (*kohomološke operacije*). Tako obogaćene strukture uspješno se primjenjuju u rješavanju vrlo složenih topoloških problema.

U algebarskoj topologiji razvijene su i mnoge druge invarijante. Među najvažnijima su *K-grupe*. Promatraju se vektorski svežnjevi nad zadanim prostorom X . Dobiju se tako što se svakoj točki $x \in X$ pridruži neki konačnodimenzionalni vektorski prostor, te se unija tih prostora organizira u novi topološki prostor. Standardni su primjer tangencijalni prostori neke diferencijalne mnogostrukosti, npr. tangencijalne ravnine neke plohe. Grupa $K(X)$ prostora X dobije se tako da se u skupu svih vektorskih svežnjeva nad X uvede određena relacija ekvivalencije (*stabilna ekvivalencija*). $K(X)$ je skup svih pripadnih klasa ekvivalencije uz određenu operaciju zbrajanja. Metodama *K-teorije* dokazani su mnogi važni geometrijski teoremi. Na primjer, određen je maksimalan broj linearno nezavisnih vektorskih polja na sferi S^n . U posljednje vrijeme kompleksni vektorski svežnjevi nad kompleksnim mnogostrukostima imaju važnu ulogu u nekim područjima teorijske fizike.

Pojmovi i metode algebarske topologije bitno su utjecali na razvoj suvremene matematike, napose algebre. Razvijanjem algebarske topologije postavljeni su temelji *teorije kategorija* i *homološke algebre* (H. Cartan, S. Eilenberg, S. MacLane).

Topološka algebra. U topološkoj algebri promatraju se algebarski objekti snabdjeveni topološkom strukturom. Pritom algebarska i topološka struktura moraju biti usklađene. To daje nove objekte kao što su topološke grupe, topološka polja, itd.

Topološka grupa Hausdorffov je prostor, koji je ujedno i grupa i pritom su množenje i invertiranje neprekidna preslikavanja. Od posebne su važnosti *Liejeve grupe* (S. Lie, 1842–1899). To su topološke grupe koje su ujedno i diferencijalne mnogostrukosti s diferencijabilnim operacijama. Realni brojevi s operacijom zbrajanja, te kompleksni brojevi modula 1 s operacijom množenja, jednostavni su primjeri Liejevih grupa. Važni su primjeri razne grupe regularnih matrica s operacijom množenja matrica (v. *Aritmetika i algebra*, TE 1, str. 381), npr. $GL(n, \mathbb{R})$ (opća linearna realna grupa), $U(n)$ (unitarna grupa) i $O(n)$ (ortogonalna grupa).

Grupa transformacija sastoji se od topološkog prostora X , topološke grupe G i djelovanja te grupe na X , što znači da svakom elementu $g \in G$ pripada određeni homeomorfizam h_g prostora X na sama sebe. Pritom se zahtijeva da je $h_{g_1 g_2} = h_{g_1} \circ h_{g_2}$ i da je h_1 identično preslikavanje. U specijalnom slučaju $G = \mathbb{Z}$ svodi se proučavanje grupe transformacija na proučavanje homeomorfizma $h: X \rightarrow X$ i njegovih iteracija h^n .

Od posebne je važnosti slučaj kada Liejeve grupe diferencijabilno djeluju na nekoj diferencijalnoj mnogostrukosti. Ako je

$G = \mathbb{R}$ grupa realnih brojeva s operacijom zbrajanja, dobivaju se *diferencijabilni dinamički sustavi* na X . Takvi sustavi prirodno nastaju kada se na nekoj diferencijalnoj mnogostrukosti promatra diferencijabilno vektorsko polje, što se može tumačiti i kao sustav (autonomnih) običnih diferencijalnih jednadžbi na mnogostrukosti. Ako se \mathbb{R} tumači kao vremenska koordinatna os, tada svakom trenutku t i svakoj točki x_0 mnogostrukosti pripada točka x_t koja određuje položaj gdje dospijeva točka x_0 nakon vremena t pomicanjem uzduž *trajektorije*, tj. krivulje koja predstavlja rješavanje sustava, a prolazi točkom x_0 . Teorija dinamičkih sustava bavi se ponašanjem rješenja za velike $|t|$, a nastala je iz klasičnih problema mehanike i u posljednje vrijeme doživljava pravi procvat.

LIT.: N. E. Steenrod, *The Topology of Fibre Bundles*. Princeton University Press, Princeton 1951. – E. H. Spanier, *Algebraic Topology*. McGraw Hill, New York 1966. – R. Engelking, *General Topology*. Polish Sci. Publ., Warszawa, 1977. – B. A. Foxman, Д. Б. Фурье, *Пачальный курс топологии*. Наука, Москва 1977. – G. W. Whitehead, *Elements of Homotopy Theory*. Springer-Verlag, New York 1978. – J. Palis, W. De Melo, *Geometric Theory of Dynamical Systems: an Introduction*. Springer-Verlag, New York 1982. – J. Dieudonné, *A History of Algebraic and Differential Topology 1900–1960*. Birkhäuser, Boston 1989. – K. Horvatić, *Klasični problemi geometrijske topologije*. Tehnička knjiga, Zagreb 1990.

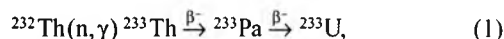
S. Mardešić

TORIJ (Thorium, Th), radioaktivni kemijski element s atomnim brojem 90 i relativnom atomnom masom 232,0381, nalazi se u III. A podskupini periodnog sustava elemenata, među unutrašnjim prijelaznim elementima aktinidima (v. *Aktinij i aktinidi*, TE 1, str. 46). U torijevu su atomu orbitale $6d$ stabilnije od orbitala $5f$, pa mu se pripisuje elektronska konfiguracija prijelaznog elementa, $[Rn] 6d^2 7s^2$.

Torij je otkrio švedski kemičar J. J. Berzelius, koji je 1828. iz minerala torita izdvojio torijev oksid te ga nazvao thorina ili thoria, prema ridobradom norveškom bogu, gromovniku Thoru. Iste je godine Berzelius prvi pripravio kovinski torij u obliku sivog, nečistog praška zagrijavanjem i redukcijom torijeva(IV) klorida s kalijem i natrijem. I. Joliot-Curie i G. C. Schmidt utvrdili su 1898. neovisno jedno o drugome, da je torij prirodno radioaktivna tvar. A. Kuzel i E. Wedekind pripravili su 1914. praškasti torij razmjerno velike čistoće zagrijavanjem torijeva(IV) oksida s fino usitnjenim kalcijem u vakuumu. H. Moisson i O. Höning Schmidt dobili su 1905. vrlo nečist spužvasti kovinski torij elektrolizom bezvodnoga torijeva(IV) klorida u rastaljenoj smjesi natrijeva klorida i kalijeva klorida, a F. H. Driggs i W. C. Lilliendahl 1930. praškasti kovinski torij čistoće veće od 99% elektrolizom kalijeva pentafluorotorta u istoj rastaljenoj smjesi. K. Koizumi uspio je 1949. dobiti kovinsku prevlaku torija na katodi elektrolizom organskih otopina, a 1950. godine A. E. Chester elektrolizom vodenih otopina torijevih soli. Van Arkel i de Boer dobili su 1953. vrlo čist praškasti torij termičkim raspadom plinovitoga torijeva(IV) jodida na užarenoj volframnoj niti. Neke od opisanih metoda poslužile su kao osnova za razvoj komercijalnih postupaka dobivanja torija.

Torij postaje važan tržišni proizvod 1890, kada je austrijski barun Auer von Welsbach za izradbu mrežice za plinske svjetiljke (kasnije nazvane Auerovom mrežicom) upotrijebio smjesu torijeva i cerijeva oksida. Uvođenjem električne rasvjetle, torij od 1925. gubi svaku tržišnu važnost, ali zanimljiv postaje opet četrdesetih godina ovog stoljeća kao mogući izvor nuklearne energije.

Danas se torij i njegovi spojevi, napose torijev(IV) oksid, rabe u metalurgiji i u proizvodnji plinskih svjetiljaka s Auerovom mrežicom. Manje se količine torija i njegovih spojeva rabe u proizvodnji vatrootalnih materijala, u kemijskoj industriji, u elektronici, te u proizvodnji fotografske i znanstvene opreme. Međutim, najvažnije je područje primjene torija nuklearna tehnika, gdje on služi kao oplodni materijal za nuklearne reaktore. On, naime, može apsorbirati neutrone te nakon dva uzastopna raspada stvarati uranov izotop ^{233}U :



koji je fisibilan, tj. spontano se može raspadati u lančanoj nuklearnoj reakciji uz oslobađanje velikih količina energije (v. *Nuklearno gorivo*, TE 9, str. 513). Procjenjuje se da je raspoloživa energija iz svjetskih nalazišta torija veća od ukupne raspoložive energije svjetskih nalazišta urana i fosilnih goriva.

Torij se ubraja među radioaktivne elemente i sadrži više prirodnih radioizotopa. Najzastupljeniji je izotop ^{232}Th , koji je zaoštao od vremena kada je stvoren svemir i vrlo se sporo raspada. On je prvi član prirodnoga torijeva radioaktivnog raspadnog niza

(tabl. 1, v. *Nuklearno zračenje*, TE 9, str. 541; v. *Radioaktivnost*, TE 11, str. 400). Ostali torijevi radioizotopi članovi su uranijeva i aktinijeva prirodnog raspadnog niza, ili nastaju tijekom umjetnih nuklearnih reakcija (tabl. 2).

Torijev raspadni niz, uz nizove dugoživi- vućih uranovih radioizotopa ^{235}U i ^{238}U , te uz raspad kalijeva radionuklida ^{40}K , jedan je od glavnih izvora topline unutrašnjosti Zemlje.

Torij je u malim koncentracijama raspro- stranjen po cijeloj Zemlji. Na ljestvici zastup- ljenosti elemenata u Zemljinoj kori torij se nalazi na 36. mjestu. Procjenjuje se da je maseni udio torija u stijenama Zemljine kore 0,00081...0,0013% i otprilike je tri puta veći od masenog udjela urana. Koncentracija torija u moru procjenjuje se na $1,5 \cdot 10^{-9}$ do $5 \cdot 10^{-8}$ g/L, a u rijekama na $1 \cdot 10^{-7}$ g/L. Rezultati istraživanja tijekom svemirskog leta Apollo 11 pokazali su da je udio torija u nekim Mjesečevim stijenama otprilike jed- nak udjelu torija u bazaltnim stijenama na Zemlji ($\sim 2,7 \cdot 10^{-4}\%$).

Osnovni minerali torija sastavni su dio granitni, gnajnskih i pegmatitnih stijena. Ve- like su gustoće i kemijski su inertni te se, razmrvljeni erozijom, prirodnim putem koncentriraju s drugim teškim mineralima u crnom pijesku riječnih korita i morskih plaža (v. *Aluvijalna rudna nalazišta*, TE 1, str. 247). Minerali torija su radioaktivni, a svi se raspadni proizvodi izotopa ^{232}Th nalaze u mineralima u radioaktivnoj rav- noteži.

Tablica 1
NUKLIDI TORIJEVA RASPADNOG NIZA

| Nuklid | Povijesno ime i simbol | Vrijeme poluraspada | Glavne vrste zračenja i pripadna energija MeV | Dubina prodiranja α -čestica u zraku pri 15°C i 1 bar cm | Masa pojedinog nuklida u radioaktivnoj ravnoteži g |
|-------------------|--|--------------------------------|---|---|--|
| ^{232}Th | Torij $\alpha \downarrow \gamma$ | 1,41 · 10 ¹⁰ god. | α : 3,98 γ : 0,055 | 2,72 | 1 · 10 ⁶ |
| ^{228}Ra | Mezotorij ₁ $\beta \downarrow$ | 5,76 god. | β : 0,053 | | 4,81 · 10 ⁻⁴ |
| ^{228}Ac | Mezotorij ₂ $\beta \downarrow \gamma$ | 6,13 h | β : 1,6 γ : 0,914 | | 5,05 · 10 ⁻⁸ |
| ^{228}Th | Radiotorij $\alpha \downarrow \gamma$ | 1,91 god. | α : 5,42 γ : 0,085 | 3,95 | 1,37 · 10 ⁻⁴ |
| ^{224}Ra | Torij X $\alpha \downarrow \gamma$ | 3,66 d | α : 5,681 γ : 0,226 | 4,30 | 7,17 · 10 ⁻⁷ |
| ^{220}Rn | Toron $\alpha \downarrow$ | 55,5 s | α : 6,278 | 5,02 | 1,24 · 10 ⁻¹⁰ |
| ^{216}Po | Torij A α 99,986% $\downarrow \beta$ 0,014% | ThA 0,158 s | α : 6,774 | 5,66 | 3,61 · 10 ⁻¹³ |
| ^{212}Pb | Torij B β, γ | ThB 10,64 h | β : 0,36 γ : 0,24 | | 8,72 · 10 ⁻⁸ |
| ^{216}At | Torijastat $\alpha \downarrow$ | ThAt 3 · 10 ⁻⁴ s | α : 7,79 | 6,84 | 3 · 10 ⁻¹⁹ |
| ^{212}Bi | Torij C β, γ 65% α 35% | ThC 60,6 min | α : 6,074 β : 2,25 γ : 0,04 | 4,79 | 8,29 · 10 ⁻⁹ |
| ^{212}Po | Torij C' | ThC' 3 · 10 ⁻⁷ s | α : 8,776 | 8,61 | 4,51 · 10 ⁻¹⁹ |
| ^{208}Tl | Torij C'' $\alpha \downarrow \beta, \gamma$ | ThC'' 3,05 min | β : 1,82 γ : 2,62 | | 1,43 · 10 ⁻¹⁰ |
| ^{208}Pb | Torij D | ThD stabilan | | | |

Tablica 2
RADIOAKTIVNA SVOJSTVA TORIJEVIH IZOTOPA*

| Izotop | Vrijeme poluraspada | Vrsta i energija zračenja MeV | Podrijetlo |
|-------------------|------------------------------|--|---|
| ^{236}Th | 37,5 min | β^- γ 0,111 | |
| ^{235}Th | 6,9 min | β^- | $^{234}\text{Th}(n, \gamma)$ |
| ^{234}Th | 24,1 d | β^- 0,198 γ 0,093 | prirodni U-niz |
| ^{233}Th | 22,3 min | β^- 1,23 γ 0,086 | $^{232}\text{Th}(n, \gamma)$ |
| ^{232}Th | 1,41 · 10 ¹⁰ god. | α 4,016 (77%) 3,957 (23%) | prirodni Th-niz |
| ^{231}Th | 25,5 ± 0,1 h | β^- 0,302 γ 0,084 | prirodni Ac-niz $^{230}\text{Th}(n, \gamma)$ $^{232}\text{Th}(n, 2n)$ |
| ^{230}Th | 8,0 · 10 ⁴ god. | α 4,687 (76,3%) 4,621 (23,4%) γ 0,068 | prirodni U-niz |
| ^{229}Th | 7340 ± 160 god. | α 4,901 (11%) 4,845 (56%) γ 0,194 | $^{233}\text{U}(\alpha\text{-raspad})$ |
| ^{228}Th | 1,91 god. | α 5,423 (72,7%) 5,341 (26,7%) γ 0,084 | prirodni Th-niz |
| ^{227}Th | 18,7 d | α 6,038 (25%) 5,978 (23%) γ 0,236 | prirodni Ac-niz |
| ^{226}Th | 30,9 min | α 6,335 (79%) 6,225 (19%) γ 0,1113 | $^{230}\text{U}(\alpha\text{-raspad})$ |
| ^{225}Th | 8,0 ± 0,5 min | α 6,478 (43%) 6,441 (15%) γ 0,321 e-uhvat (10%) | $^{229}\text{U}(\alpha\text{-raspad})$ |

*Navedeni su samo izotopi s vremenom poluraspada duljim od 1 minute.

Torij je glavni sastojak minerala torijanita, (Th,U)O₂ i torita, ThSiO₄. *Torijanit* je izomorfan s uranitom, sadrži do 46% urana (uranotorijanit) te često elemente rijetkih zemalja. U *toritu* torij može biti djelomično zamijenjen elementima rijetkih zemalja, kalcijem i željezom, a sadrži do 10% urana. Glavna su nalazišta torijanita na Madagaskaru i Šri Lanki, a torita na Novom Zelandu, u zapadnom dijelu SAD (posebno središnja Kalifornija) i u Norveškoj. Važan su izvor torija i uranove rude na području Blind River (Ontario) u Kanadi.

Glavni je tržišni izvor torija mineral *monacit*, s formulom (Ce,La,Y,Th)PO₄, u kojem cerij može biti djelomično zamijenjen torijem i itrijem. U stijenama i pijesku monacit najčešće dolazi s rutilom, cirkonom, magnetitom, ilmenitom i drugim vrijednim mineralima (v. *Cerij*, TE 2, str. 598). Najbogatija su aluvijalna nalazišta monacita dio morske obale u Indiji te Bahia i Espirito Santo u Brazilu. Pošto se ustanovilo da je torij mogući izvor nuklearne energije, Indija je zabranila izvoz monacita na svjetsko tržište 1946, a Brazil 1951. godine. Međutim, druga su svjetska nalazišta monacita u Šri Lanki, Indoneziji, Maleziji, Australiji, SAD, Kanadi i Južnoafričkoj Republici dovoljno bogata da pod- mire svjetske potrebe za torijem.

ELEMENTARNI TORIJ

Svojstva. Kovinski se torij pojavljuje u dvije alotropne modi- fikacije. Do ~1400 °C stabilan je α -torij s plošno centriranom kubičnom rešetkom, a od ~1400 °C do tališta β -torij s prostorno centriranom kubičnom rešetkom. Fizikalna i mehanička svojstva torija (tabl. 3) ovise o načinu pripreve i udjelu nečistoća u kovini. Torij je mekana kovina koja na zraku tamni zbog površinske oksidacije. Na sobnoj je temperaturi velike rastezljivosti i male čvrstoće koja najviše ovisi o udjelu ugljika u kovini. Kovinski se torij kali na temperaturi 500...700 °C i oblikuje uobičajenim postupcima. Pri temperaturi od 1,3...1,4 K postaje supravodljiv.

Prškasti je torij sive boje, a svojstva mu ovise o načinu pripra- ve. Obraduje se uobičajenim postupcima praškaste metalurgije.

Tablica 3
ATOMNA I FIZIKALNA SVOJSTVA TORIJA

| Svojstvo | Vrijednost |
|---|--|
| Duljina brida α : α -torij (25 °C) | 508,4...508,9 pm |
| β -torij (1450 °C) | 411 \pm 10 pm |
| Atomni polumjer | 179,75 pm |
| Ionski polumjer | 98,4 pm |
| Ionizacijska energija: prva | 5,7...6,95 eV |
| četvrta | 29,4 eV |
| Normirani elektroodni potencijal: $E^\ominus(\text{Th}^{4+} \text{Th})$ | -1,899 V |
| Talište | 1750 °C |
| Vrelište | 3 500...4 200 °C |
| Gustoća (25 °C): teorijska | 11,71...11,78 g/cm ³ |
| komercijalni torij | 11,5...11,6 g/cm ³ |
| Poissonov omjer | 0,26...0,28 |
| Entalpija taljenja | 16,11...19,2 kJ/mol |
| Entalpija isparivanja | 513,7...607 kJ/mol |
| Specifični toplinski kapacitet (25 °C) | 0,118 J/(g K) |
| Toplinska provodnost | 65 J/(m s K) |
| Koeficijent linearnog toplinskog rastezanja | 12,5 · 10 ⁻⁶ K ⁻¹ |
| Temperatura sinteriranja (u vakuumu) | 1000 °C |
| Električna otpornost (25 °C): čisti torij | 13...15 $\mu\Omega$ cm |
| komercijalni torij | 18 $\mu\Omega$ cm |
| Youngov modul elastičnosti | (7,1...7,35) · 10 ⁴ N/mm ² |

Torij je elektronegativna i reaktivna kovina. S obzirom na svoju elektronsku konfiguraciju, najstabilnije oksidacijsko stanje postiže otpuštanjem svih četiriju valentnih elektrona, te mu je stupanj oksidacije u većini spojeva +4. Rijetka su iznimka neki plinoviti i čvrsti spojevi poput ThI₂ i ThI₃, koji su vrlo reaktivni i odmah se oksidiraju do Th(IV). U vodenim otopinama torij se pojavljuje samo u najvišem oksidacijskom stupnju (+4).

Kovinski je torij na sobnoj temperaturi razmjerno otporan prema atmosferskoj koroziji. Oksidacijom s kisikom iz zraka kovinska se površina prevlači tamnim slojem torijeva(IV) oksida koji je zaštitnog djelovanja. Torij je korozijski otporan prema ključaloj destiliranoj vodi, ali pri temperaturi višoj od 200 °C brzina korozije znatno raste. S pregrijanom vodenom parom prelazi pri 850...900 °C u torijev(IV) oksid. Oksidacija torija kisikom umjerena je do 250 °C, a pri 450 °C i višoj temperaturi vrlo egzotermna i brza. Fino razdijeljeni torij samozapaljiv je na zraku i gori vrlo svijetlim plamenom.

Sa svim nemetalima, osim s plemenitim plinovima, torij tvori binarne spojeve, a na povišenoj temperaturi s većinom od njih reagira izravno. S berilijem, magnezijem, bizmutom i plutonijem te s kovinama od VII. A do IV. B skupine periodnog sustava tvori međukovinske spojeve, od kojih su neki samozapaljivi (s bakrom, srebrom, zlatom, olovom i bizmutom). S kovinama od III. A do VI. A skupine tvori čvrste otopine ili sustave s jednostavnim eutektikom, a potpuno je nemješljiv i u čvrstom i u tekućem stanju s alkalijskim i zemnoalkalijskim kovinama (osim s berilijem i magnezijem).

Torij se vrlo brzo otapa u koncentriranoj solnoj kiselini i zlatotopci. U koncentriranoj, posebno vrućoj, sumpornoj kiselini otapa se dobro, a u ostalim razrijeđenim i koncentriranim kiselinama polagano. U čistoj se koncentriranoj dušičnoj kiselini pasivira, a uz dodatak fluoridnog iona vrlo se brzo otapa. Ne reagira s vodenim otopinama alkalija, niti s rastaljenim alkalijskim hidroksidima, ali intenzivno reagira s talinom kalijeva hidrogensulfata.

Torijev(IV) ion u vodenim otopinama hidrolizira, a s anorganskim ligandima lako tvori kompleksne anione. Lako stvara i dvosoli, posebno s alkalijskim kovinama, a jednostavne i kompleksne organokovinske spojeve s organskim spojevima.

Toksičnost i fiziološko djelovanje. Kemijska je toksičnost najvažnijih torijevih spojeva malena, a s obzirom na radiološku toksičnost i manje važna. Opasnost je od radiološkog zagađenja pri proizvodnji torija veća nego pri proizvodnji urana, a ovisi o stupnju razdvajanja sirovine na frakcije, o koncentraciji toksičnih proizvoda raspadnog niza torija u frakcijama, te o vremenskim razmacima između pojedinih proizvodnih faza. Kako su torij i

njegovi raspadni radioaktivni proizvodi uglavnom α -djelatne tvari (α -emiteri), mnogo su opasniji u organizmu nego za okoliš (v. *Nuklearno zračenje*, TE 9, str. 535). Radiološka je toksičnost većine tih proizvoda u organizmu velika zbog njihova kratkog vremena poluraspada i veće energije zračenja (tabl. 1), pa su dopuštene količine u organizmu i okolišu vrlo male (tabl. 4). To se posebno odnosi na radijeve izotope u netopljivom obliku, koji se talože u kostima, i na njihov raspadni proizvod radionuklid ²²⁰Rn (toron), koji je plinovit i dalje se raspada na teške kovine. Posebnu pozornost treba obratiti na radioaktivnu paru i prašinu koje nastaju tijekom proizvodnje kovinskog torija i torijeva(IV) oksida. Oralno uneseni torij taloži se u probavnom sustavu kao netopljivi hidratirani torijev oksid, koji se brzo uklanja iz organizma. Udahnuti netopljivi torijevi spojevi zadržavaju se u plućima, a topljivi prelaze u krv, gdje mogu uzrokovati hemolizu. Većina ih se izlučuje iz organizma, ali neki ostaju u bubrezima i krvotvornim organima gdje uzrokuju uobičajena radiološka oštećenja.

Tablica 4
NAJVEĆE DOPUŠTENE KONCENTRACIJE AKTIVNOSTI TORIJA I NJEGOVIH PRVIH RASPADNIH PROIZVODA

| Radionuklid | Voda Bq/cm ³ | Zrak Bq/cm ³ |
|--|-----------------------------|--|
| ²³² Th (topljiv) (netopljiv) | 1,9 · 10 ⁻² — | 1,1 · 10 ⁻⁸ 1,1 · 10 ⁻⁸ |
| ²²⁸ Ra (topljiv) (netopljiv) | 3,0 · 10 ⁻³ — | 3,7 · 10 ⁻⁷ 7,4 · 10 ⁻⁸ |
| ²²⁴ Ra (topljiv) (netopljiv) | 1,9 — | 3,0 · 10 ⁻⁴ 1,1 · 10 ⁻⁵ |

Zapaljivost i eksplozivnost. Praškasti torij i njegovi hidridi samozapaljivi su, a u suspenziji sa zrakom na povišenoj temperaturama eksplozivni. Opasnost od požara i eksplozije najveća je tijekom redukcijskih postupaka dobivanja kovinskog torija, a može se smanjiti radom u inertnoj atmosferi argona ili helija.

Sirovine za dobivanje torija. Poznato je više od stotinu minerala koji sadrže torij, a većina ih sadrži i uran. Najbogatiji su torijem torijanit sa 45...88% Th, torit sa 25...63% Th i torogumit, 2ThSiO₄ · UO₃ · H₂O, s 18...50% Th, ali je njihov prosječni udio u stijenama samo 0,1% te se glavina torija dobiva iz monacita. Maseni je udio monacita u pijesku prosječno 1%, a torija u monacitu do 10%.

Proizvodni postupci. Dobivanje torija iz monacitnog pijeska vrlo je složeno, posebno pri proizvodnji na veliko. Monacitni se pijesak koncentrira najprije gravitacijskim, zatim elektrostatičkim ili, najčešće, elektromagnetnim metodama te sušenjem do koncentrata s 98% monacita. Kemijski vrlo inertan monacitni koncentrat raščinjava se u vrućoj koncentriranoj sumpornoj kiselini ili natrijevu hidroksidu, pri čemu se s jalovinom uklanja i većina raspadnih radioaktivnih proizvoda torija i urana (v. *Cerij*, TE 2, str. 598). Na oba se načina dobije kemijski složena vodena otopina s ionima Th(IV), La(III) i U(VI), iz koje se najčešće selektivnim taloženjem i filtracijom odvaja nečisti torijev koncentrat.

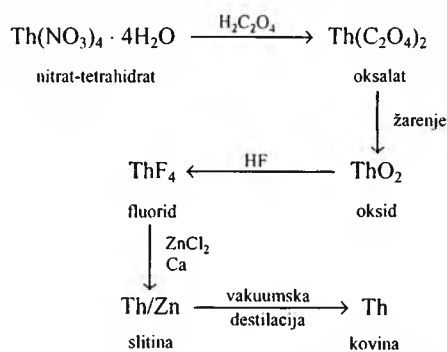
Za potrebe proizvodnje Auerovih mrežica nečisti se koncentrat kemijski i fizikalno obrađuje i odvajaju se primjese (ostatak lantanida, urana i radioaktivnih proizvoda), a torij ostaje u obliku torijeva(IV) nitrata tetrahidrata stupnja čistoće 95...97%. Za ostale se namjene, posebno za potrebe nuklearne tehnike, kemijskom obradom nečistog koncentrata dobiva nitrarna vodena otopina, iz koje se torij izdvaja tekućinskom ekstrakcijom, najčešće pomoću tributil-fosfata u inertnom otapalu (kerozin, ksilen, smjese supstituiranih benzena). Iz organske se faze torij prevodi ispiranjem u nitrarnu vodenu otopinu, iz koje kristalizira kao torijev(IV) nitrat tetrahidrat, ili se taloži kao torijev(IV) oksalat. Oba su spoja vrlo čista sirovina za dobivanje torijeva(IV) oksida i ostalih torijevih spojeva, koji se u prvom redu rabe za dobivanje čistoga kovinskog torija.

Ekstrakcija torija tributil-fosfatom omogućuje i njegovo dobivanje kao sporednog proizvoda pri proizvodnji urana iz uranotrita. U toj rudi ima 0,1...0,15% U₃O₈ i 0,03...0,04% ThO₂. Proizvod koji sadrži 97% ThO₂ dobiven je iz otopine s masenom kon-

centracijom torija od samo 0,25 g/L. Postupak je konkurentan dobivanju torija iz monacitnog pijeska, jer je torij sporedni proizvod, pa troškovi samo njegove proizvodnje nisu veliki.

Čisti se kovinski torij teško proizvodi zbog visokog tališta i velike reaktivnosti na visokim temperaturama. U tim uvjetima torij osobito lako reagira s vodikom, ugljikom, sastojcima atmosfere, mnogim kovinama i svim vatrootalnim oblogama reakcijske posude. Zato se proizvodi na temperaturi nižoj od tališta kao prašak ili spužva, ili kao slitina iz koje se druga kovina najčešće uklanja vakuumskom destilacijom. Postupci se provode u inertnoj atmosferi, u reakcijskim posudama s vatrootalnim oblogama (cirkonijev(IV) oksid, berilijev(II) oksid, dolomit).

Redukcija torijeva(IV) fluorida kalcijem uz cinkov klorid jedini je kontinuirani postupak proizvodnje torija na veliko (sl. 1). Torijev(IV) oksalat, koji se taloži na 60 °C iz blago kisele otopine torijeva(IV) nitrata oksalnom kiselinom u malom suvišku, ispire se dušičnom kiselinom od primjesa (uran, željezo, titan), filtrira i suši, te se žarenjem uz strogu kontrolu temperature prevodi pri 820 °C u torijev(IV) oksid. On zatim prolazi kroz četiri reaktora u vertikalnom nizu, gdje pročišćen od ostataka ugljika, dušične kiseline i vode, u protustruji s bezvodnim fluorovodikom, pri temperaturi od 260...566 °C egzotermno prelazi u čisti, bezvodni torijev(IV) fluorid. Smjesa se bezvodnoga torijeva(IV) fluorida, bezvodnoga cinkova klorida i granuliranog kalcija u suvišku zagrijava u električnoj otpornoj peći na 660 °C. Spontanom i vrlo egzotermnom redukcijom torijeva(IV) fluorida i cinkova klorida kalcijem ubrzo nastaje slitina torija i cinka s talištem 1200 °C. Toplina reakcija dovoljna je za taljenje reakcijskih proizvoda, te se rastaljena slitina sakuplja ispod rastaljene troske na dnu posude. Ohlađena se slitina mehanički čisti od troske, a cink se uklanja vakuumskom destilacijom pri temperaturi od 1100 °C. Proizvod je spužvasti kovinski torij, koji se dalje pretaljuje u ingote, najčešće lučnim taljenjem s taljivom elektrodom. Tako dobiveni torij dobre je kvalitete i lako se oblikuje uobičajenim postupcima.



Sl. 1. Shema kemijskih reakcija pri kontinuiranoj proizvodnji kovinskog torija od nitrata

Redukcija torijeva(IV) klorida magnezijem jeftiniji je postupak za proizvodnju kovinskog torija jer se zbiva na nižim temperaturama, ali je priprema bezvodnoga torijeva(IV) klorida mnogo složenija.

Redukcija torijeva(IV) oksida kalcijem na 950 °C također je komercijalni postupak dobivanja kovinskog torija. Reakcija nije egzotermna te se kao proizvod dobije praškasti torij, koji se oblikuje u tablete ili sinterira.

Elektroliza rastaljenih torijevih soli provodi se u talini smjese kalijeva i natrijeva klorida uz dodatak kalijeva pentafluorotorata, kalijeva heksafluorotorata ili torijeva(IV) klorida u grafitnom loncu za taljenje kao anodi, te uz molibdensku katodu. Na katodi se taloži prašak kovinskog torija, koji se daljom obradom ili staljuje ili sinterira i dovoljno je čist da se može rabiti u nuklearnoj tehnici. Iskorištenje je struje 45%, a na kovini 75%, te je potrebno postupke još usavršiti.

Termičkom razgradnjom torijeva(IV) jodida dobiva se mala količina najčistijeg torija koji se rabi u znanstvenim istraživanjima. Umjerenim zagrijavanjem kovinskog torija s malim udjelom nečistoća i plinovitog joda u evakuiranoj reakcijskoj posudi, nastaje torijev(IV) jodid koji povišenjem temperature isparuje i raspada se u dodiru s električno zagrijanom torijskom žicom (900...1700 °C). Na žici se taloži vrlo čist kristalni torij, bez ne-

metalnih primjesa. Kovinski torij približno jednake čistoće može se dobiti i pretaljivanjem elektronskim snopom (tabl. 5).

Tablica 5
OVISNOST ČISTOĆE TORIJA O PROIZVODNOM POSTUPKU

| Primjese * | Redukcija ThF ₄ | | Redukcija Th ₄ | Taljenje elektronskim snopom |
|------------|----------------------------|-----------------------|---------------------------|------------------------------|
| | Indukcijsko taljenje | Elektrolučno taljenje | | |
| Kisik | 0,15 | 0,18 | <0,03 | 0,01 |
| Ugljik | 0,02...0,08 | <0,03 | 0,02 | 0,0025 |
| Dušik | 0,006...0,016 | <0,030 | 0,002 | 0,0035 |
| Aluminij | <0,003 | <0,020 | <0,005 | |
| Silicij | <0,005 | <0,005 | <0,010 | |
| Željezo | 0,003...0,014 | <0,050 | <0,013 | |
| Cink | <0,002 | <0,050 | <0,002 | |

*maseni udio (%)

Uporaba kovinskog torija. Zbog slabih mehaničkih svojstava i velike gustoće kovinski torij nije dobar konstrukcijski materijal, ali je vrlo djelotvoran kao kovinski dodatak u slitinama. Zbog razmjerno malene radne funkcije, velike elektronske emisivnosti i velikog afiniteta prema plinovima, kovinski se torij rabi kao samostalni elektroodni materijal ili monoatomni sloj na volframnoj katodi, te za uklanjanje tragova kisika i dušika. Rabi se također u fotočelijama za mjerenje širokog područja ultraljubičastog dijela spektra, te kao vrlo rasteljiv materijal za izradbu vodiča, pojačala i odašiljača. Torij je, dakako, vrlo važan za nuklearnu tehniku, ali ne kao čista kovina, nego u obliku karbida, oksida ili slitina.

Procjenjuje se da ukupne svjetske rezerve torija u monacitu te torijevim i uranovim rudama iznose do 2,7 · 10⁶ tona. Podaci o godišnjoj proizvodnji torija i njegovih spojeva samo su približni, jer se radi o strateški važnom materijalu, ali su proizvodne mogućnosti još uvijek veće od potreba (v. *Nuklearno gorivo*, TE 9, str. 513).

TORIJEVE SLITINE

Slitine s torijem kao osnovnom kovinom nisu dobar konstrukcijski materijal. Ugljik i indij povećavaju čvrstoću, molibden zavarljivost, a titan i cirkonij korozivnu otpornost torija prema vodi.

Od slitina s kovinskim torijem kao dodatkom najvažnije su slitine magnezija i torija s 2...3% torija, koje su vrlo lagane i odlikuju se velikom čvrstoćom i otpornošću prema puzanju na povišenim temperaturama, te se rabe kao konstrukcijski materijali u zrakoplovnoj i raketnoj industriji. Magnezijeve slitine s 20...35% torija odlikuju se vrlo dobrom kaljivošću (v. *Magnezij*, TE 7, str. 651). Kovinski torij u masenom udjelu od 1...2% znatno povećava čvrstoću i korozivnu otpornost nikla, volframa i nekih slitina otpornih prema toplini i oksidaciji, tvoreći s kisikom dispergirani torijev oksid u osnovnoj kovini. Torij poboljšava mehanička svojstva aluminija i molibdena, a torij ili torijev(IV) oksid volframnih elektroda za zavarivanje i lučno taljenje. U udjelu od 0,08...1% torij povećava trajnost volframnih žarnih niti za žarulje, a kromni, nikalni te kromno-aluminijski čelici s 0,01...2% torija rabe se za izradbu ogrjevnih otpornika. Dodatak od 1% torija pospješuje uklanjanje kisika, sumpora i ugljika u molibdenu, čeliku i lijevanom željezu. Niz torijevih međukovinskih spojeva pokazuje supravodička svojstva s temperaturom prijelaza 0,36...6,5 K. U nuklearnoj se tehnici slitine torija sa cirkonijem, uranom i bizmutom rabe kao oplodni materijal u nuklearnim reaktorima.

TORIJEVI SPOJEVI

Oksidacijski je stupanj torija u većini spojeva +4. Torijevi spojevi oksidacijskog stupnja +2 ili +3 dobivaju se reakcijom odgovarajućeg tetravalentnog spoja (npr. sulfida, nitrata, karbida) sa suviškom kovinskog torija. U nastavku su opisani samo tehnički važniji spojevi.

Torijev(IV) oksid, ThO₂, kristalizira u plošno centriranoj kubičnoj rešetki tipa fluorita. Vrijednost njegove teorijske gustoće iznosi 10,001 g/cm³, talište 3390 °C (najviše od svih oksida),

vrelište $\sim 4400^\circ\text{C}$. Na nižoj je temperaturi izolator, a na višim se temperaturama, već prema parcijalnom tlaku kisika, ponaša kao poluvodič. Jedan je od kemijski najstabilnijih oksida, baznog je karaktera, netopljiv u vodi, kiselinama i alkalijama, ali se otapa u umjereno koncentriranoj solnoj ili dušičnoj kiselini uz dodatak fluoridne ili heksafluorosilikatne kiseline, te u vrućoj koncentriranoj sumpornoj i vrućoj fluoridnoj kiselini. Dobiva se žarenjem torijeva oksalata, nitrata ili hidratiranog oksida kao fini, bijeli prah, kojemu prividna gustoća i veličina zrna ovise o načinu pripreme. Njegovim prevodenjem iz dispergiranoj hidrosola prvo u sol, a zatim u gel, dobiva se torijev(IV) oksid kontrolirane gustoće te veličine i oblika zrna, koji se rabi u nuklearnoj tehnici. Iz otopine torijevih soli taloži se amonijakom ili natrijevom hidroksidom hidratirani oksid $\text{ThO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Torijev(IV) oksid rabi se u smjesi s uranovim oksidom kao oplodni materijal za nuklearne reaktore (v. *Nuklearno gorivo*, TE 9, str. 528). Osim toga služi i kao vatrostalni i keramički materijal pri taljenju kovina s visokim talištem, u smjesi sa cirkonijevim oksidom kao obloga pri vakuuskom taljenju, ali mu je primjena ograničena zbog slabe toplinske provodnosti i slabe otpornosti prema naglim temperaturnim promjenama. Rabi se i kao katalizator u proizvodnji sumporne i dušične kiseline, Fischer-Tropschovoj sintezi, u petrokemiji te u polimerizacijskim i mnogim drugim organskim reakcijama. Primjenjuje se kao elektroodni materijal za magnetrone i kao dodatak volframu u izvorima primarne elektronske emisije. Stakla koja sadrže torijev oksid služe za izradbu najkvalitetnijih leća za kamere i znanstvene instrumente. Rabi se i u medicini pri dijagnostici i terapiji zračenjem, ali je zbog toksičnog i kancerogenog djelovanja uklonjen iz uporabe.

Torijev karbid, ThC_2 , monoklinske je kristalne strukture, gustoće $8,96\text{ g/cm}^3$, tališta pri 2650°C , brzo se razgrađuje s vodom, zagrijavanjem na zraku prelazi u torijev oksid, a dobiva se taljenjem praškastog torija i ugljika pri temperaturi višoj od 1300°C . Nastaje i kao intermedijer prilikom pripreme bezvodnih torijevih soli. U smjesi s uranovim karbidom rabi se kao oplodni materijal za visokotemperaturne nuklearne reaktore.

Torijev(IV) nitrat, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, različitog stupnja hidratacije, vrlo je topljiv u vodi i polarnim otapalima, s nitratima alkalijskih, zemnoalkalijskih i drugih dvovalentnih kationa tvori mnoge dvosoli, a s amonijakom i organskim bazama adicijske spojeve. Torijev(IV) nitrat tetrahidrat najkomercijalniji je torijev spoj. Dobiva se kao granulat tijekom kemijske obradbe monacitnog pijeska, a najviše se rabi pri proizvodnji Auerovih mrežica. Pamučno ili svilenom tkanje namoči se u smjesu torijeva i cerijeva nitrata, osuši se i spali na plinskom plameniku, te pritom zaostaje kostur od 99% torijeva(IV) oksida i 1% cerijeva(IV) oksida. Izgaranjem rasvjetnog plina na mrežici isijava se jako blještava bijela svjetlost.

Torijev(IV) fluorid, ThF_4 , tališta pri 1100°C , gustoće $6,12\text{ g/cm}^3$, netopljiv je u kiselinama, slabo topljiv u vodi, topljiv u alkoholu. Kao bezvodan spoj dobiva se u obliku monoklinskih kristala reakcijom fluora ili suhog fluorovodika s bezvodnim torijevim tetrabromidom ili tetrakloridom, ili reakcijom torijeva oksida sa suhim fluorovodikom. Iz vodenih se otopina torijevih soli taloži fluoridnom kiselinom u obliku bijelih kristala torijeva tetrafluorida oktahidrata. Rabi se pri proizvodnji kovinskog torija, a dobiva se kao pogodan intermedijer za odvajanje torija pri kemijskoj obradbi monacita sumpornom kiselinom.

Torijev(IV) klorid, ThCl_4 , tetragonalne kristalne strukture, gustoće $4,59\text{ g/cm}^3$, tališta pri 765°C , vrelišta pri 922°C , sublimira u vakuumu pri 740°C , vrlo je higroskopian i topljiv u vodi i alkoholu. Osim alkalijskih dvosoli, tvori adicijske i kompleksne spojeve s amonijakom i mnogim organskim spojevima. Otapanjem hidratiranoga torijeva oksida u solnoj kiselini nastaju bijeli igličasti kristali torijeva(IV) klorida oktahidrata, a u bezvodnom se obliku pripravlja reakcijom fozgena ili ugljičnog(IV) klorida s torijevim(IV) oksidom na povišenoj temperaturi. Rabi se pri sintezi organokovinskih torijevih spojeva, a komercijalno pri dobivanju kovinskog torija.

Torijev(IV) jodid, ThI_4 , tališta pri 566°C , vrelišta pri 837°C , dobiva se izravnom reakcijom elemenata. Bezvodni se oblik pod utjecajem svjetlosti ili zagrijavanjem brzo raspada. Njegovom se termičkom razgradnjom dobiva najčistiji kovinski torij.

Važni su intermedijerni spojevi pri odvajanju torija iz monacitnog koncentrata *torijev(IV) sulfat, oksalat, pirofosfat, karbonat i*

jodat. Slabo su topljivi, hidratirani, a s alkalijskim solima, neki i s amonijevim, tvore dvosoli.

Pri ekstrakciji i ionskoj izmjeni tehnički su važni i *torijevi kompleksi s alkil-aminima i aril-aminima, fosfatima, te kelatnim i drugim organskim spojevima*.

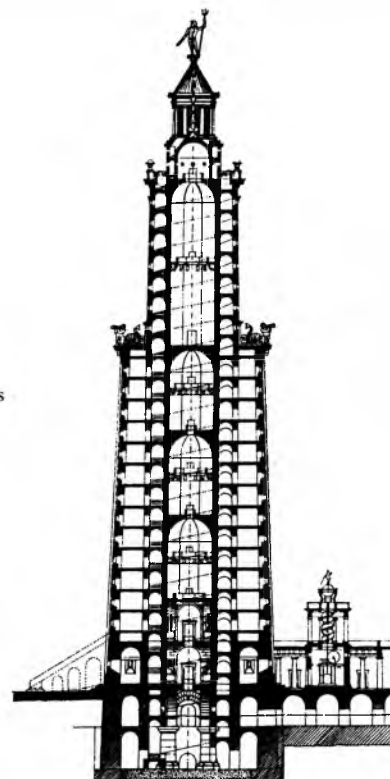
LIT.: *F. L. Cuthbert*, Thorium Production Technology. Addison-Wesley Publishing Company, Reading 1958. – *H. A. Wilhelm*, Thorium, u djelu: Rare Metals Handbook (Ed. C. F. Hampel). Reinhold Publishing Corp. Chapman & Hall, London 1961. – *R. G. Bellamy, N. A. Hill*, Extraction and Metallurgy of Uranium, Thorium and Beryllium. Pergamon Press, London 1963. – *N. N. Greenwood, A. Earnshaw*, The Actinide Elements; u djelu: Chemistry of the Elements. Pergamon Press, Oxford 1986. – The Science and Engineering of Materials (Ed. J. Randall, M. Denton). Van Nostrand Reinhold Co., Hong Kong 1988. – CRC Handbook of Chemistry and Physics (Ed. R. C. Weast). CRC Press, Boca Raton 1988. – *I. Filipović, S. Lipanović*, Opća i anorganska kemija. Školska knjiga, Zagreb 1991.

B. Borovnjak-Zlatarić

TORNJEVI I TORANJSKE ZGRADE, građevine, najčešće kompaktna (kružnoga ili pravokutnoga) horizontalnog presjeka, kojima je visina mnogo veća od promjera ili stranica tlocrta. U novije doba to su inženjerske konstrukcije koje se grade na osnovi suvremenih znanstvenih spoznaja i ekonomskih analiza. Zbog svoje uočljivosti u prostoru tornjevi moraju zadovoljiti i estetske zahtjeve, pa je u njihovu projektiranju od samog početka potrebna suradnja konstruktora i arhitekata. Osobito vitki tornjevi, obično filigranske prostorne čelične rešetke koje nose telekomunikacijske uređaje ili visokonaponske vodove, nazivaju se i *jarbolima*.

Posebna su vrsta tornjeva *toranjske zgrade*. Visokom se smatra ona zgrada za koju su bočni utjecaji (vjetar, potres) dominantan faktor u projektiranju. Toranjska zgrada posebno je visoka zgrada (neboder). U usporedbi s tornjevima, toranjske zgrade imaju mnogo veći obujam. One se grade zbog pomanjkanja zemljišta i njegove visoke cijene u velikim gradovima, ali i zbog težnje za urbanim simbolom i prestižom. Toranjska je zgrada često jedino prihvatljivo rješenje prostornih i ekoloških problema.

Babilonska kula, prema Bibliji, »striži do neba« i obično se smatra tornjem, ali ne zadovoljava definiciju tornja. Najstariji poznati toranj jest svjetionik *Faros* na istoimenom otoku ispred Aleksandrije, visok 135 m (sl. 1). Projektant i graditelj



Sl. 1. Svjetionik Faros