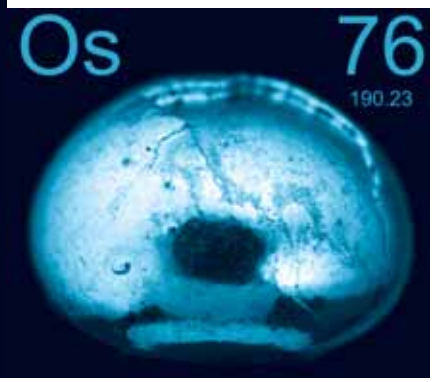
اسمیم

عنصری که به بدبویی شهرت یافت



فاطمه شفاهی
کارشناس ارشد شیمی معدنی و معلم شیمی سمنان

چکیده

اسمیم فلزی سخت و شکننده، با رنگ آبی مایل به آبی یا سیاه، از عنصرهای خانوادهٔ آهن در جدول تناوبی است. این عنصر متراکم‌ترین عنصر شناخته‌شده در حالت طبیعی است و به دلیل سختی بسیار زیادی که دارد در تهیهٔ برخی آلیاژها، همراه پلاتین و ایریدیم به‌کار می‌رود. آلیاژی شامل ۱۰ درصد اسمیم در ساخت درون کاشت‌های پزشکی همچون ضربان‌ساز قلب و دریچهٔ آن کاربرد دارد. اسمیم تترا اکسید یکی از مهم‌ترین ترکیب‌های این عنصر است که در انگشت‌نگاری و رنگ کردن بافت‌ها در آزمایشگاه استفاده می‌شود. آلیاژهای اسمیم در اتصال‌های الکترونیکی و مواردی که نیاز به سختی و دوام زیادی دارند به‌کار می‌روند.

کلیدواژه‌ها: عنصرهای شیمیایی، اسمیم

مقدمه

اسمیم ناپایدارترین فلز در پوستهٔ زمین شناخته شده است. نسبت جرمی این فلز در پوسته، به ۵۰ قسمت در تریلیون (ppt) می‌رسد. این عنصر در طبیعت به‌صورت آلیاژهای طبیعی ایریدواسمیم- که منبعی غنی از ایریدیم است- یافت می‌شود. بزرگ‌ترین منابع شناخته‌شده اولیه آن در کمپلکس‌های آذرین منطقهٔ بوش ولد[1]، واقع در آفریقای جنوبی است. منابع نیکل و مس در روسیه و حوزهٔ سادبری[2] کانادا نیز به مقدار چشمگیر از اسمیم برخوردارند.

کشف اسمیم با عنصرهای خانوادهٔ پلاتین همراه بود. شیمی‌دانانی که برای تهیهٔ نمک‌های محلول پلاتین، حل‌شدن این فلز را در تیزاب سلطانی (مخلوط نیتریک اسید با کلریدریک اسید به نسبت ۳:۱) بررسی می‌کردند همیشه مقداری از یک رسوب تیره به‌دست می‌آوردند. در سال ۱۸۰۳، شیمی دانی به نام **اسمیتسون تنانت**[3] این رسوب را تجزیه کرد و متوجه شد که باید فلزی جدید در آن وجود داشته باشد. سپس در بررسی مقدارهای بیشتر، موفق به کشف ایریدیم و اسمیم در این رسوب شد.

شکل ۱ بلورهای اسمیم که به کمک روش بخار شیمیایی رشد می‌کنند.

ویژگی‌ها

اسمیم متراکم‌ترین عنصر پایدار است و چگالی آن به $22/59\ g.cm^{-3}$ می‌رسد. به دلیل سختی زیاد و فشار بخار کم، برش دادن آن حتی با دستگاه‌های ویژه، دشوار است.

اسمیم ترکیب‌هایی با عدد اکسایش (۲-) تا (۸+) تشکیل می‌دهد. معمول‌ترین عددهای اکسایش اسمیم در جدول ۱ آمده است. در میان ترکیب‌های این جدول، دو ترکیب که حالت اکسایش اسمیم در آن‌ها (۱-) و (۲-) است در سنتز ترکیب‌های خوشه‌ای اسمیم کاربرد دارند.

معمول‌ترین ترکیب اسمیم، اسمیم تترا اکسید، OsO_4 ، است. این ترکیب ناقطبی، ساختار چهاروجهی دارد. به‌دلیل همین ویژگی است که به راحتی می‌تواند از غشای سلول بگذرد. اسمیم تترا اکسید جامدی زردرنگ، بلوری، بسیار فرّار، محلول در آب با بویی بسیار تند و سمّی است و زمانی تشکیل می‌شود که گرد اسمیم در هوا پراکنده شود. OsO_4 در دمای $130\ ^{\circ}C$ می‌جوشد و اکسیدکننده‌ای بسیار قوی است.

جدول ۱ حالت‌های اکسایش اسمیم

ترکیب	عدد اکسایش اسمیم
$Na_2[Os(CO)_4]$	-۲
$Na_2[Os_4(CO)_{13}]$	-۱
$Os_3(CO)_{12}$	۰
OsI	+۱
OsI_2	+۲
$OsBr_3$	+۳
OsO_2, $OsCl_4$	+۴
OsF_5	+۵
OsF_6	+۶
$OsOF_5$	+۷
OsO_4, $Os(NCH_3)_4$	+۸

ترکیب‌هایی که اسمیم در آن‌ها عدد اکسایش کمتری دارد، به‌وسیلهٔ هالوژن‌های بزرگ پایدار می‌شوند. برای نمونه، ترکیب‌های تری‌کلرید، تری یدید و دی یدید آن شناخته شده‌اند. در OsI عدد اکسایش اسمیم (۱+) است. برخی کمپلکس‌های کربونیل‌دار همچون تری اسمیم دودکاکربونیل $[Os_3(CO)_{12}]$، عدد اکسایش صفر را برای Os به نمایش می‌گذارند.

در مجموع، در حضور لیگاندهای دهندهٔ پیوند سیکما مانند آمین‌ها، یا پذیرندهٔ پیوند پی مانند هتروسیکل‌ها، اسمیم حالت‌های اکسایش پایین‌تری دارد در حالی که حالت‌های اکسایش بالاتر در حضور لیگاندهای قوی‌دهندهٔ سیکما یا پی ـ مانند O^{2-}، N^{3-} ـ مشاهده می‌شوند.

واکنش‌ها

- اسمیم با اکسیژن هوا به راحتی واکنش نمی‌دهد اما در دمای زیاد با اکسیژن ترکیب‌شده، اکسید فرّار OsO_4 را تولید می‌کند.

$$Os\ (s) + 2O_2(g) \rightarrow OsO_4(s)$$

- اسمیم، در دمای $600\ ^{\circ}C$ و فشار $400\ atm$ با فلوئور ترکیب می‌شود و رسوبی زرد تولید می‌کند:

اتم‌های اسمیم تراکم الکترونی زیادی دارند و رنگ‌آمیزی غشا، در بررسی‌های زیست‌شناختی با میکروسکوپ الکترونی به تصویرها وضوح لازم را می‌دهد

$$2Os(s)+7F_2(g) \rightarrow 2OsF_7(s)$$

● این فلز با گاز کلر و برم مایع، در دما و فشار مناسب به تولید اسمیم (IV) کلرید و اسمیم (IV) برمید می‌پردازد:

$$Os(s)+2Cl_2(g) \rightarrow OsCl_4 \text{ (سرخ)}$$
$$Os(s)+2Br_2(l) \rightarrow OsBr_4 \text{ (سیاه)}$$

ایزوتوپ‌ها

اسمیم ۷ ایزوتوپ طبیعی دارد که از این میان ٦ ایزوتوپ پایدار آن به این قرارند:

$^{192}Os, ^{190}Os, ^{189}Os, ^{188}Os, ^{187}Os, ^{184}Os$

در زمین‌شناسی از ایزوتوپ‌های اسمیم برای تعیین عمر زمین، شهاب‌سنگ‌ها، شدت هوازدگی قاره‌ها و زمان نابودی نسل دایناسورها استفاده می‌شود.

تولید

اسمیم تجاری به‌عنوان فراورده‌ای جانبی، از استخراج مس و نیکل به‌دست می‌آید. هنگام خالص‌سازی مس و نیکل، در پایین‌آند، فلزهای طلا، نقره و پلاتین همراه با نافلزهایی همچون سلنیم و تلوریم، به‌صورت لجن آندی جمع می‌شوند که می‌توان فلزهای یاد شده را از آن استخراج کرد. برای این کار دو روش متداول است:

۱. واکنش لجن آندی با سدیم پراکسید و سپس انحلال در تیزاب سلطانی؛

۲. انحلال لجن‌آندی در مخلوط گاز کلر با هیدروکلریک اسید.

در این حال، اسمیم همراه با روتنیم، رودیم و ایریدیم در تیزاب حل شده، از طلا و پلاتین جدا می‌شوند. محلول بودن رودیم در سدیم سولفات، آن را از فلزهای این مجموعه جدا می‌کند. اسمیم و ایریدیم موجود در رسوب باقی مانده با NaOH وارد واکنش می‌شوند و ایریدیم به‌صورت رسوب جدا می‌شود. اکسایش محلول، به تولید اکسید فرّار RuO_4 و OsO_4 می‌انجامد و واکنش با آمونیوم کلرید، با تشکیل رسوب $(NH_4)_3RuCl_6$ این دو اکسید را از یکدیگر جدا می‌کند.

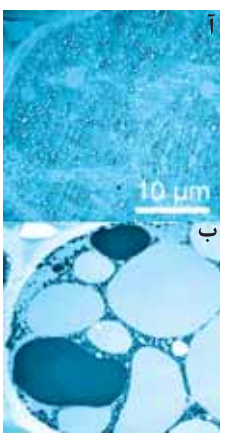
این روش شبیه روش تنانت و ول‌استون است و برای تهیهٔ اسمیم در مقیاس صنعتی مناسب نیست.

کاربردها

✓ چنان‌که اشاره شد فلز اسمیم بسیار سمّی است و به ندرت از آن به‌طور خالص استفاده می‌شود. در عوض، تهیهٔ آلیاژ از آن متداول است و حضور اسمیم به آلیاژها سختی ویژه‌ای می‌دهد. اسموایریدیم از جمله این آلیاژهاست.

✓اسمیم تترا اکسید اکسیدکننده‌ای قوی است. هنگامی که این ترکیب به پیوند دو گانه C-C موجود در غشاهای سلولی متصل می‌شود دو طرف غشا رنگی می‌شود. در واقع، اتم‌های اسمیم تراکم الکترونی زیادی دارند و رنگ‌آمیزی غشا، در بررسی‌های زیست‌شناختی با میکروسکوپ الکترونی به تصویرها وضوح لازم را می‌دهد.

اسمیم فری سیانید، OsFeCN، نیز ترکیب دیگری از اسمیم است که از آن در رنگ‌آمیزی غشاهای سلولی استفاده می‌شود.



شکل ۲ نمایش غشای سلولی: آ. در غیاب اسمیم تتراکسید و ب. در حضور آن

در زمین‌شناسی از ایزوتوپ‌های اسمیم برای تعیین عمر زمین، شهاب‌سنگ‌ها، شدت هوازدگی قاره‌ها و زمان نابودی نسل دایناسورها استفاده می‌شود

✓پتاسیم اسمات، همچون اسمیم تترا اکسید، خاصیت اکسیدکنندگی دارد. شیمی‌دانی به نام **کاری باری شارپلس** از این ترکیب برای دی‌هیدروکسیل‌دار کردن پیوندهای دوگانه استفاده کرد و در سال ۲۰۰۱، موفق به دریافت جایزهٔ نوبل شیمی شد. بنابراین این ترکیب اسمیم‌دار واکنشگر مناسب در تبدیل پیوندهای دوگانه به دی اول‌ها شناخته شد.

✓جایگزین کردن تنگستن با اسمیم در لامپ‌های حبابی - که در پی تهیهٔ لامپی اسمیمی در سال ۱۸۹۸ روی داد- منجر به تولید لامپ‌هایی می‌شود که عمر و درخشندگی بیشتری دارند. نام شرکت آلمانی اُسرام- که تولیدکننده لامپ‌های اسمیم‌دار به شمار می‌رود- در اشاره به استفاده از دو عنصر اسمیم و ولفرام (تنگستن) در فراورده‌های این شرکت برگزیده شده است.

✓اسمیم بازتاب بالایی در محدودهٔ فرابنفش طیف الکترومغناطیس دارد و در طول موج $۶۰۰^{o}A$، شدت بازتاب آن نسبت به طلا دو برابر است. از این رو، در طیف‌سنجی فرابنفش در حضور اسمیم می‌توان از آینه‌های کوچک‌تر استفاده کرد که راهکاری مناسب در مواردی است که فضاهای محدودی در اختیار باشد. از جمله کاستی‌های آینه‌های قبلی، کاهش وضوح آن‌ها در نتیجهٔ اکسایش توسط رادیکال‌های آزاد است که

شکل ۳ نمای یک لامپ حبابی اسمیمی

شکل ٤ نمونه‌ای از کاربرد آلیاژ پریدیم در نوک خودنویس

نمونهٔ آن در آینه‌های استفاده‌شده در فضاپیمای شاتل مشاهده شد. مقایسهٔ آینهٔ اسمیم- نقره و آینه‌ای که در شاتل بر اثر اکسایش، سیاه شده است کارایی حضور اسمیم را ثابت می‌کند.

✓ترکیب‌های اسمیم (VI) و (II) فعالیت ضدسرطانی دارند و به‌عنوان داروهای ضدسرطان جایگاه درخشانی در آینده خواهند داشت. هم‌اکنون، تنها استفادهٔ بالینی اسمیم در درمان آرتروز خلاصه می‌شود.

*** پی‌نوشت‌ها**

1.Bushveld
2. Sudbery
3. Tennant, S

*** منابع**

1. en. wikipedia. org / wiki/ osmium- tetroxide
2. www. webelement. com