

slučaju da pri oksidaciji nastaje u znatnoj mjeri i isparavanje, tj. kad je temperatura reakcije visoka.)

Na sl. 9 unijeti su komercijalni tipovi bitumena u dijagram: tačka razmekšavanja, penetracija na 25°, u kojemu su ucrtni i pravci jednakog PI. Na pravcu PI = 0 nanizani su »normalni« mekani bitumeni dobiveni destilacijom, koji su predmet jugoslavenskog standarda JUS U. M3.010 pod imenom »bitumeni za kolovozne zastore«. Svaki pravokutnik u dijagramu označava jedan od standardnih tipova takvog bitumena, koji se prema navedenom standardu označavaju slovima »Bit« s brojkama koje znače srednju tačku omekšavanja i srednju penetraciju na 25°, npr. »Bit 70/15« za najtvrdi od tih bitumena. Prema standardu za kolovozne zastore mogu se od tih bitumena upotrijebiti oni kojima je PI veći od -1,0, a oni kojima je PI veći od +0,7 dopušteni su uslovno, tj. s time da se isporučuju odvojeno i posebno označe. Uz pravac PI = -2 su dvije vrste tvrdih i vrlo tvrdih lako taljivih bitumena, dobivenih uglavnom precipitacijom, koji se upotrebljavaju u dosta ograničenoj mjeri za specijalne industrijske svrhe. Desno ispod normalnih bitumena nalaze se tvrdi visokovakuumski bitumeni, koji se upotrebljavaju za mnoge od industrijskih svrha koje će biti niže navedene, a iznad njih je u dijagramu širok niz mekših i tvrdih duhanih bitumena, koji se, osim u industriji, mnogo upotrebljavaju za krovne namaze i sl. zaštitne slojeve, zbog svog elasticiteta na niskim temperaturama.

Prirodni asfaltni bitumeni smjestili bi se u tom dijagramu (uz neke iznimke) među tvrde komercijalne bitumene s visokom tačkom razmekšavanja.

Preradevine bitumena. Asfaltni bitumeni različitih osobina mogu se miješati među sobom ili sa aromatskim i nearomatskim mineralnim uljima (fluksirati), da se dobiju proizvodi potrebnih osobina za specijalne svrhe. Potrebe građevinarstva, a naročito gradnja cesta (za koju se troši daleko najveća količina bitumena) zahtijeva snižavanje viskoziteta bitumena u času primjene, a da ga za to treba zagrijati tek neznatno, ili nikako. Tome zahtjevu odgovaraju dvije preradevine bitumena: *razrijeđeni bitumeni* i *bitumenske emulzije*. Razrijeđeni bitumeni (*cut-back*) su mekani bitumeni kojima je dodano toliko ulja iz nafte ili katrana (t. k. između 140 i 360°C) da su već na temperaturama između 50 i 70°C sasvim tekući. Bitumenske emulzije izrađuju se tako da se u specijalnim miješalicama vrlo energičnog djelovanja bitumen u nazočnosti emulgatora dispergira u sitnim kapljicama (veličine 2...4 μm) u vodi. Najčešće upotrebljavani emulgatori su alkalijski sapuni masnih kiselina, kazein, životinjski i biljni albumini i globulini, tutkalo — prema viskozitetu i potrebnoj stabilnosti emulzije. Emulzije za ceste samo su malo viskoznije od vode. Nakon miješanja s kamenim agregatom i ugradnje u cestu, iz razrijeđenih bitumena se dodata ulja s vremenom najvećim dijelom ispare, a iz emulzija otječe voda s emulgatorom: u oba slučaja ostaje na agregatu kompaktni sloj bitumena. Bitumenskom emulzijom može se na taj način dobro obaviti i kameni agregat koji nije sasvim suh, što se vrućim bitumenom ne može postići. Otopine tvrdih bitumena u pogodnim otapalima predstavljaju asfaltna (bitumenska) loje i lakovi.

Primjena asfaltnog bitumena. Najviše se bitumena troši u građevinarstvu, naročito za izradu modernih kolovoza. Ukupna potrošnja asfaltnog bitumena u USA iznosila je 1960 oko 20 Mt, od koje količine je 70...80% bilo utrošeno u cestogradnji. Proizvodnja bitumena u SFRJ iznosila je 1963 oko 120 kt, a potrošnja je bila nešto viša i u stalnom je porastu. U SFRJ oko 90% bitumena troši se u cestogradnji, kao vezivo u raznim asfaltnim sistemima (v. *Asfalt*). Vrlo važnu ulogu ima bitumen pri izoliranju građevnih objekata od vlage: kao zaštita temelja od podzemne vode ili kao zaštita krovova, terasa i sl. od atmosferilija. U vodogradnji zaštićuju se i učvršćuju utvrde obala bitumenskim masama. Za svrhe izolacije od vode u niskogradnji i visokogradnji bitumen služi bilo izravno kao izolacioni premaz u vrućem stanju bilo kao sredstvo za impregniranje odnosno prevlačenje izolacionih traka. Pri tom kao nosilac bitumena služi sirovi krovni karton, juteno ili konopljeno tkanje, a u novije doba sve više tkanje od azbesta ili staklenih niti, pa i aluminijska folija. Mješavina bitumena s lakohlapljivim uljima ili bitumenske emulzije u obliku pasta služe za primjenu bitumena kao izolacionog namaza u hladnom stanju.

Bitumenski lakovi i bitumenom impregnirane tekstilne trake služe kao zaštita od vlage i korozije podzemnih željeznih cijevnih vodova i rezervoara, čeličnih konstrukcija i sl. Cijevi se bitumenom zaštićuju i iznutra. Od bitumena se prave asfaltna ploče za podove i na nj se polažu parketi.

U elektrotehnici bitumen se upotrebljava u proizvodnji i pri polaganju kabela, kao masa za zalijevanje suhih električnih baterija, kondenzatora i akumulatora, u proizvodnji posuda za akumulatore, u proizvodnji izolacionih vrpca i asfaltnih izolacionih lakova za namotaje motora i transformatora, presmasa za kućišta električkih sklopki i za različite druge manje primjene. U proizvodnji gume bitumen (*mineral rubber*) služi kao punilo i omekšivač, sastojina je i tvrde gume (ebonita). Vezivo je pri proizvodnji briketa od kamenog uglja. Služi za impregnaciju drveta, za proizvodnju linoleumu sličnih pokrovnih materijala (*stragula, balatum*), asfaltnih lakova, ljepila i kitova, toplinskih izolacija, brtvila i štapina, sredstava protiv štetočinja, štamparskih boja, papira za pakovanje otpornih prema vlazi, voskova za mazanje pogonskog remenja i voskova za skije, maziva za vruće valjke i za pogonska užeta, sredstava za vezanje jezgri pri lijevanju metala i za još druge primjene.

Ispitivanje asfaltnih bitumena. Metode ispitivanja svojstava mjerodavnih za praktičnu upotrebljivost bitumena izrađene su najtemeljite za asfaltni bitumen namijenjen izradi kolovoznih zastora. Gore spomenuti standard JUS U. M3.010 propisuje način uzimanja uzoraka i opisuje standardizirani način određivanja tačke razmekšavanja, dubine prodiranja (penetracije), rastegljivosti (duktiliteta), sadržaja parafina, količine pepela, netopljivosti u tetraklormetanu (karbena) i relativne gustoće. U USA se sadržaj čvrstog parafina ne smatra mjerilom za kvalitet asfaltnog bitumena; u Evropi su mišljenja podijeljena. Budući da čvrsti parafin ne djeluje kao vezivo, sigurno je da velike količine moraju djelovati štetno na kvalitet, ali je nemoguće reći gdje je granica pri kojoj to štetno djelovanje počinje. Prema standardu, sadržaj parafina — određen postupkom koji se osniva na netopljivosti parafina u eter-alkoholu — ne smije preći 2,5%. Sastojci netopljivi u tetraklormetanu (kao mjera oštećenja bitumena pirolitskim procesima) i količina pepela smiju iznositi najviše po 0,5%, a relativna gustoća mora biti najmanje 1,0 (za najmekši bitumen Bit 35/300 najmanje 0,99). Propisana maksimalna tačka loma po Fraassu raste od -20 za najmekši do +3°C za najtvrdi bitumen, a rastegljivost po Dowu (na 15°C za najmekši bitumen, na 25°C za ostale) treba da iznosi najmanje 100 cm za sve tipove bitumena do uključivo Bit 55/50, a 40, 20 i 5 za tri najtvrdija standardna tipa bitumena.

Sva se ispitivanja prema standardu vrše s uzorkom u dostavnom stanju i ponavljaju s uzorkom koji je bio rastaljen i držan kroz pet sati na temperaturi od 163°C, da bi se saznalo u kojoj se mjeri mijenjaju svojstva bitumena duljim grijanjem. Npr., prema standardu ne smije tačka razmekšavanja nakon takvog grijanja porasti za više nego 6...10°C, a penetracija opasti za više nego 40...60 mm/10 (prema vrsti bitumena).

Bitumen za industrijske svrhe obuhvaćen je standardom JUS B. H4.050.

LIT.: J. Ph. Pfeiffer, The properties of asphaltic bitumen, New York-Amsterdam-London-Bruxelles 1950. — Г. Д. Крепунер, Асфальты, битумы и пеки, Москва 1952. — M. Duriez i J. Arrambide, Liants hydrocarbonés, Paris 1954. — E. J. Barth, Asphalt science and technology, New York 1962. — R. N. Traxler, Asphalt: its composition, properties and uses, New York 1961. — H. Abraham, Asphalts and allied substances, vol. I—VI, New York 1960-1963.

M. Gabrić V. Kranjčec A. Šolc

BIZMUT, vrlo krt metal crvenkastosrebrnaste sivobele boje, osrednjeg sjaja, osrednje tvrdoće i niske tačke topljenja.

Prilično je raširen u prirodi, ali se skoro redovno nalazi u malim koncentracijama ili kao pratilac izvesnih drugih metala, sa kojima je u početku dugo bio i zamenjivan. Tako su ga nazivali: nečistim kalajem, nečistim srebrom, ženskim antimonom, jednom vrstom olova itd. Po svome izgledu i krtosti on je naj-sličniji antimonu, ali se od njega razlikuje svojim slabo crvenkastim tonom boje.

Bizmut je, čini se, prvi put dobiven i ispitan krajem XV v. Prvi put ga pominju Paracelsus i Agricola, koji ga naziva »plumbum cinereum« i »bismutum«. Ovo poslednje je latinizovano nemačko ime Wismut, koje je metal verovatno dobio po njegovim prvim nalazištima »Wiesen« u reviru Schneeberga. U početku je dobivan prostim otapanjem (likvacijom) odnosno zagrevanjem onih ruda u kojima se nalazio kao samorodan, bilo na kosom ognjištu ili u nagnutoj cevi od

livenog gvožđa. Iz sulfidnih ruda dobivan je topljenjem izdobljene rude u loncu pomoću drvenog uglja uz dodatak sode, kreča, fluorita i gvozdene otpadake, a posle i uz prethodno oksidaciono prženje sulfidne rude u plamenoj peći. Odvajanje eventualno primešanog olova vršeno je selektivnim oksidisanjem, takođe u plamenoj peći. Siromašnije rude preradivane su mokrim putem, tj. rastvaranjem u kiselinama, a tako dobivene soli dalje su preradivane termički radi dobivanja metala.

U vakuumu destilisani bizmut je kompaktna crvenkastobela masa, krupno-kristalnog preloma, sa mestimičnim plavim i žutim prelivima, ogreb mu je nešto više mrk nego od grafita, na običnoj temperaturi se i pored krtosti pažljivim kovanjem može malo iskvitati, na višim temperaturama da se valjati i izvlačiti u tanke žice. (Čini se da sasvim čisti bizmut nije ni na običnoj temperaturi krt.) Vrlo tanke žice, ispod 0,002 mm, mogu se proizvesti izvlačenjem staklene cevi, napunjene istopljenim bizmutom, kroz rupe u zagrejanom bakarnom štapi. Staklena košuljica se potom može da skinje pomoću fluorovodonične kiseline.

Fizičke osobine. Bizmut kristalizuje u romboedrijskoj hemimorfiji heksagonalnog sistema. Tvrdća po Mohsovoj skali 2,5, sa sniženjem temperature osetljivo raste. Specifična masa bizmuta čvrstog na 20°C iznosi 9,789, istopljenog na 271°C 10,040 g/cm³ (pri očvršćavanju volum mu naraste za 3,3%). T. t. 271°C, t. k. 1560°C, toplota topljenja 12,84 cal/g, srednja specifična toplota od 0 do 270°C (čvrst) 0,0294, od 300 do 1000°C (tečan) 0,373 cal/g °K. Toplotna provodljivost čvrstog bizmuta na 100°C je 0,018, tečnog na 300°C 0,041 cal/cm sek °K; provodljivost u pravcu normalnom na glavnu kristalografsku os i paralelno s njome odnose se kao 1,4 : 1,0. B. od svih metala najslabije vodi električnu struju: specifični električni otpor čvrstog bizmuta na 0° je 106,5, na t. t. 268,0 μΩ cm; istopljen na t. t. ima spec. otpor 127 μΩ cm (Bi je pored Sb i Ga jedini metal koji na tački topljenja bolje provodi struju u istopljenom nego u čvrstom stanju). Specifični otpor veći je u pravcu glavne kristalografske osi nego u pravcu normalnom na nju, pri zatezanju žice raste s opterećenjem, a znatno zavisi i o čistoći metala.

B. je od svih metala najjače dijamagnetičan i pokazuje najveći Hallov efekt. Legura bizmuta s manganom i bakrom izrazito je paramagnetična, mada su joj pojedine komponente dijamagnetične. Metalokeramičkim putem dobivena legura bizmuta i mangana u pogodnom odnosu predstavlja materijal s najjačom poznatom koercitivnom silom.

Koeficijent linearnog istezanja je 13,45 · 10⁻⁶/°K.

Hemijske osobine. Na suvom i vlažnom vazduhu b. se ne menja, zagrejan na vazduhu prevuče se zelenom ili zlatnožutom prevlakom, na crvenom usijanju sagoreva u oksid, koji štiti metal do svoje tačke topljenja (817...812°C). Iznad ove temperature oksidacija je brza. Vodenu paru b. razlaže tek na crvenom usijanju. Sa suvim sumpor-dioksidom ne reaguje ni zagrevanjem. Sa hlorom se jedini vrlo rado, a sprasjen čak i uz pojav vatre; sa malo hlorida gradi mrk, uljast, niži hlorid. Reakcija s hlorom ubrza se prisustvom antimona ili vode. Sa jodom i bromom b. se jedini na višim temperaturama. U smeši tečnog argona i azota stvara se lako eksplozivni bizmut-nitrid. Topljen zajedno sa sumporom b. gradi bizmut-sulfid, koji se na višoj temperaturi opet raspada. Sa vodonik-superoksidom reaguje na 90°C gradeći bizmut-oksidi i ozon.

Koncentrovana sumporna kiselina pri ključanju rastvara bizmut uz razvijanje sumpor-dioksida, gradeći bizmut-sulfat. Razblažena sumporna kiselina ga veoma slabo rastvara.

Sona kiselina bez prisustva vazduha ne rastvara ga, a u prisustvu vazduha rastvara ga gradeći bizmut-hlorid. Rastvorljivost bizmuta u sonoj kiselini povećava se dodatkom 30% vodonik-superoksida. Suvi hlorovodonik slabo ga nagriza i pri grejanju.

Carska voda ga rastvara gradeći takođe bizmut-hlorid.

Metafosforna kiselina uz zagrevanje reaguje sa bizmutom uz pojavu vatre gradeći bizmut-fosfat. Sulfurilhlorid ga lako rastvara a tionilhlorid tek na 150...200°C, gradeći bizmut-hlorid. U višku selenilhlorida bizmut se potpuno rastvara gradeći bizmut-hlorid i selen-hlorid, koji dalje reaguje sa bizmutom gradeći hlorid bizmuta i selen.

Azotna kiselina (d 1,2) rastvara ga na običnoj temperaturi gradeći bizmut-nitrat, u početku slabije a posle mnogo brže zbog katalitičkog dejstva azotaste kiseline, koja se pri tom razvija. Alkalni hipohloriti u vodenom rastvoru reaguju polako sa njim gradeći više okside. Amonijum-nitrat i hidrazin-nitrat reaguju sa

njim samo u istopljenom stanju. Topljenjem bizmuta sa kalijum-bisulfatom gradi se bizmut-sulfat. Rastvor bakar-hlorida u sonoj kiselini pri ključanju rastvara bizmut. Razblaženi rastvor srebro-nitrata reaguje brzo sa bizmutom. Istopljeni bizmut i njegove halogene soli mešaju se u svim odnosima. Isto se tako sa svojim sulfidom istopljeni bizmut meša u svim odnosima.

Poznate su i katalitičke osobine bizmuta. Tako smeša azot-oksida i vodonika u odnosu 1 : 3 provođenjem preko sveže redukovane, sitnog, istopljenog bizmuta gradi veće količine amonijaka. Katalitičkim dejstvom njegovim redukuje se vodonikom nitrobenzol na temperaturi 280...300°C dajući azoksibenzol, azobenzol, hidrazobenzol i anilin. Niime se ubrzava oksidisanje rastvora mangan-hlorida pomoću vazduha. Njegovo katalitičko dejstvo zavisi od načina njegova dobivanja odnosno pripreme.

Sirovine za dobivanje bizmuta. Bizmut se u prirodi, iako dosta retko, nalazi samorodan u vidu zrnaca, listića, pa čak i dobro razvijenih kristala ili uprskan, a i u vidu mreže. Čiste rude bizmuta su retke: ima ih u Boliviji, i to i sa 20...30% Bi. Glavna sulfidna ruda mu je bizmutinit, Bi₂S₃, a oksidna bizmutit. Mnogo češće se on nalazi u kompleksnim rudama drugih metala: zlata, srebra, bakra, kalaja, olova, antimona, gvožđa, nikla i kobalta. Zahvaljujući porastu primene bizmuta i njegovoj visokoj prodajnoj ceni, i siromašnije kompleksne rude postale su važan izvor za njegovo dobivanje.

Pri metalurškoj preradi ruda sa malom sadržinom bizmuta dobivaju se međuprodukti i otpaci koji se i pored male sadržine bizmuta prerađuju dalje radi njegove proizvodnje. Takvi međuprodukti su gled i naboj iz peći u kojoj je vršeno odvajanje plemenitih metala od bizmuta; kobaltne i niklene troske i špajze od prerade ruda koje su sadržale arsena i troske od rafinisanja srebra; leteće prašine u kojima se sakupio bizmutov oksid sa drugim lako isparljivim metalnim oksidima pri topljenju i prženju ruda ili pri drugim metalurškim operacijama; anodni mulj iz elektroliza za rafinaciju metala koji su sadržavali i bizmut; bizmutna pena od odvajanja bizmuta iz olova po Kroll-Bettertonovu postupku; otpaci od proizvodnje bizmutnih preparata za medicinske i kosmetičke upotrebe.

METALURGIJA BIZMUTA

Dobivanje sirovog bizmuta. Mala se količina bizmuta proizvodi u svetu preradom čisto bizmutovih ruda. Pri tom se bogatije rude pripremaju prostim ručnim odabiranjem, a siromašne rude moraju da se obogaćuju savršenijim i komplikovanijim postupcima: mehaničkim oplemenjivanjem, suvim i mokrim; magnetnim, suvim i mokrim; flotacijskim; teškim tečnostima ili suspenzijama. Izbor postupka za oplemenjivanje rude zavisi od njenog karaktera.

Izdobljene se rude prže i redukcio tope u plamenoj peći uz dodatak kalcinisanog sode, mlevenog krečnjaka, fluorita, gvozdene strugotine i uglja, vodeći računa o tome da se dobije što tečnija zgura. Pri tom treba izbegavati visoke temperature, da bi se što manje bizmuta gubilo isparavanjem. Zbog toga visoke peći nisu pogodne za ovu primenu. Sumporne rude mogu da se prerađuju i čisto taložnim postupkom, topljenjem sa gvozdenim otpacima uz dodatak sode, natrijum-sulfata, kalcijum-sulfata i uglja, da bi se dobio kamenac bez bizmuta, koji će pokupiti sulfide gvožđa, natrija, kalcija i bakra, ako ga je bilo u rudi.

Glavni deo svetske proizvodnje bizmuta dobiva se pri preradi kompleksnih ruda drugih metala, u kojima se bizmut nalazi kao pratilac, sa sadržinom skoro redovno ispod 1%. Pri topljenju bakarne rude koja sadrži i bizmuta, ovaj se jednim delom ispari, a glavni deo ide u bakrenac. U konvertoru se opet jedan deo ispari i taj se hvata kao leteća prašina u filterima, zajedno sa olovom, arsenom, antimonom i dr. Ova se prašina dalje preraduje u topionici olova, i tamo se odvaja i bizmut. Glavni deo bizmuta ide u sirovi pa u anodni bakar, pri elektrolitičkoj rafinaciji ovoga ostaje u anodnom mulju zajedno sa ostalim onečišćenjima kao što su: olovo, selen, telur, arsen, antimon, srebro i zlato. Prerada ovog mulja završava se skupljanjem bizmura u olovu, iz koga se odvaja rafinirani bizmut kao sporedan proizvod, obično u rafineriji olova.

Pri topljenju olovnih ruda koje sadrže i bizmuta, ovaj ide najvećim delom u sirovo olovo i prati ga kroz sve procese rafinisanja, dok se najposle i on ne odvoji.

Odvajanje bizmuta iz olova vrši se ako mu je sadržina u sirovom olovu iznad 0,05%. Ovo odvajanje je prilično složen i skup proces i nikad nije potpuno kvantitativno. Dosad postoji pet poznatih metoda za odvajanje bizmuta iz olova. To su: 1. Pattinson-Hallov proces kristalizacije, 2. Sperryjev proces elektrolitičkog dobivanja olovnog belila, 3. Bettsov proces elektrolitičkog rafinisanja olova, 4. Kroll-Bettertonov proces, 5. Jollivetov proces.

Pattinson-Hallov postupak primenjuje se jedino da se koncentruju ili bizmutom obogaćuju olovno-bizmutove legure dobivene drugim postupcima. Sastoji se u tome da se sa površine delimično istopljenog metala uklanja iskristalisani deo, koji je bogatiji olovom i ima višu tačku topljenja nego tečna frakcija. *Postupcima Sperryja i Bettsa* bizmut se koncentriše u anodnom mulju. *Postupci Kroll-Bettertona i Jolliveta* iskorišćuju osobinu bizmuta da se rado legira sa alkalijskim metalima i metalima retkih zemalja u legure koje su slabo rastvorljive u olovu, naročito na nižim temperaturama, a kao lakše plivaju na površini metala i tako se vrlo lako odvajaju i dalje prerađuju. Jollivetovim postupkom postižu se najbolji rezultati; njime se sadržina bizmuta u olovu smanjuje na ~ 0,004% ili 40 g Bi/t olova. Vršiti se kontinualno u zatvorenom sudu. Reagenti su metalni kalijum i magnezijum, kalijum se rekuperiše i vraća u proces. Zbog toga su pogonski troškovi Jollivetove metode manji nego metode Kroll-Bettertona, ali joj je uređaj mnogo komplikovaniji i skuplji.

Kroll-Bettertonov postupak primenjen je i u našoj zemlji. Ovim se postupkom postiže praktična granica odvajanja 0,015... 0,010% Bi, odnosno 150...100 g Bi/t rafinisanog olova. Tok rada je sledeći: Omekšanom olovu, po odvajanju srebra i cinka, dodaje se određena količina metalnog magnezijuma u polugama i kalcijuma u vidu legure sa olovom. Ova legura sadrži ~ 2...3% kalcijuma, a ostalo je rafinisano olovo ili olovo sa nešto bizmuta, kalcijuma i magnezijuma; priprema se mešanjem kalcijum-karbida u olovu na visokoj temperaturi (780...800°C) pod zaštitnim pokrivačem hlorida kalcijuma i natrijuma. Odvajanje bizmuta od olova vrši se u otvorenom kotlu i počinje na 400°C. Ta se temperatura održava dok se ne istope blokovi legure i magnezijuma, koji se uronjava u olovo posebnom košarom. Tada se metal dobro promeša, obustavi se zagrevanje i počinje prirodno hlađenje metala. Bizmutova legura tipa Ca_2Bi_2 i Mg_2Bi_2 , kao lakša i slabo rastvorljiva u olovu, ispliva na površinu metala, delom odmah a delom za sve vreme njegova hlađenja. Legura se sve vreme skida pomoću izbušenih lopata, radi boljeg ocedivaja mehanički primešanog olova, i odvaja u kalupe. Hlađenje metala ubrzava se vraćanjem u kotao blokova siromašnije bizmutne »pene« od prethodnog postupka, tj. pene koja ima manje od 5% bizmuta. Ona se vraćanjem obogaćuje, jer se ponovo skuplja na temperaturi višoj nego što je vladala pri njenom prethodnom skupljanju. Bizmutna pena koja ima više od 5% Bi, kao »bogata«, u sledećoj fazi prerade dalje se koncentriše, a zatim oslobodi od kalcijuma i magnezijuma. Radi koncentracije bogate bizmutne pene ona se u manjem kotlu pretapa pod zaštitnim slojem istopljene smeše hlorida kalcijuma i natrijuma, a potom lagano hladi. Materijal se u kotlu podeli u dva dela: gornji deo je čvrsti i on nosi glavnu količinu bizmuta, a donji deo je istopljeno olovo sa manje od 1% Bi. Bizmutom siromašno olovo vraća se u proces, a iz čvrstog bogatog bizmutida uklone se kalcijum i magnezijum time da se on postepeno dodaje u kotao od livenog gvožđa u kojemu se nalazi potrebna količina istopljenog olovo-hlorida. Reakcija prelazanja hlorida od olova na kalcijum i magnezijum vrlo je živa; novonastali hloridi plivaju na olovnoj leguri koja sadrži 10...20% Bi i nešto srebra i bakra. Ova se legura izlije u male poluge radi lakšeg manipulisanja pri narednoj operaciji »hlorisanja«. Uvođenjem elementarnog hlorida na temperaturi iznad 550°C, celokupno olovo prevede se u olovo-hlorid, koji se povremeno ispušta prelivom. Završetak procesa se poznaje po intenzivnom razvijanju belih para bizmut-hlorida, jer posle uklanjanja celokupnog olova iz legure hlor počinje da se jedini sa bizmutom. Ukoliko dobiveni bizmut sadrži previše srebra, ovo se uklanja prema Parkesu. Male količine bakra uklanjaju se sumporom i živom sodom.

Rafinisanje sirovog bizmuta. Nečistoće koje se javljaju u bizmutu su olovo, bakar, nikal, gvožđe, arsen, antimon, telur, sumpor, srebro i zlato. Njegovo rafinisanje obično se vrši suvim putem. Jedino kad se želi naročito čist metal, za medicinske ili

druge svrhe, ili ako se želi odvajanje plemenitih metala, rafinacija se vrši mokrim, većinom elektrolitičkim postupkom. Suvu postupak je znatno jeftiniji, ali su u njemu gubici veći.

Suvi postupci su: otapanje (Seigerung, liquation), sumporisanje, hlorisanje, selektivna oksidacija, otparavanje, legiranje, frakciona kristalizacija. Vrlo nečist bizmut odvaja se od glavnih nečistoća — bakra, nikla i sulfida — laganim zagrevanjem do tačke topljenja bizmuta. Pomoću sumpora vrši se uglavnom odvajanje bakra i nikla, a u manjoj meri srebra, olova, arsena, antimona, obično uz dodatak natrijum-karbonata i natrijum-hlorida, radi sniženja tačke topljenja. Hlorisanjem bilo pomoću hlorida ili pomoću oksihlorida bizmuta uklanja se olovo, a telur i sumpor zagrevanjem sa hloridom kalcijuma ili magnezijuma. Selektivnom oksidacijom pomoću natrijum-nitrata i natrijum-hidroksida na temperaturi ispod 400°C uklanjaju se manje količine arsena, antimona, olova i gvožđa. Namesto nitrata može se upotrebiti i hlorat uz dodatak 2...4% sode, pa i pregrejana vodena para za uklanjanje telura, selena, arsena, antimona, cinka, kalaja i sumpora. Plemeniti metali uklanjaju se višestrukim dodavanjem 2% cinka na temperaturi tamnocrvenog usijanja.

Mokri postupak primenjuje se naročito ako bizmut sadrži veće količine srebra, koje se lako istaloži iz azotnokiselog rastvora pomoću sone kiseline ili natrijum-hlorida. Postupak se sastoji u tome da se iz azotno-kiselog rastvora razblaživanjem istaloži bizmutna bazična so, pri čemu nečistoće ostaju u rastvoru. Nezgodna je što ovo taloženje nije kvantitativno, pa se moraju naknadno prerađivati velike količine siromašnih rastvora. Može se raditi tako da se koncentrovani rastvor ohladi na -10°C, ispala kristalna kaša ispira azotnom kiselinom i zagreva na 110°C; slabim žarenjem dobiva se oksid, koji se redukuje vodonikom.

Elektrolitička rafinacija bizmuta je prilično teška; normalni potencijal bizmuta vrlo je blizu normalnih potencijala onih metala od kojih ga treba odvojiti (Sb, As, Cu), a sem toga, bizmut na katodi gradi razne nepravilne izrasline u pravcu anode, koje brzo rastu i prave smetnje u radu. Zadovoljavajući rezultati postižu se jedino sa relativno čistom sirovinom koja je skoro slobodna od arsena, antimona i bakra. Zbog toga je elektrolitička rafinacija bizmuta pogodna samo za odvajanje olova i srebra, dok se ostali primesci moraju prethodno odvojiti termičkim postupcima. Kao elektrolit praktički dolazi u obzir samo jako kiseli rastvor u sonoj kiselini, sa oko 200 g/l HCl. Gustina struje je ~ 150 A/m². Koncentracija rastvora treba da je 80...100 g/l Bi. Treba da se radi pod zaštitnim pokrivačem najčišćeg bezbojnog parafinskog ulja, da bi se bakar i gvožđe održali u kupro- i fero-obliku. Sirovina sa 1...3% Pb, 0,5% Ag i ostalim primescima ispod 0,05% može dati po ovom postupku rafinisani bizmut sa 99,99% Bi i 0,0030% Ag.

Upotreba bizmuta. Bizmut ima dobru sposobnost legiranja. Njegove legure sa drugim metalima odlikuju se naročito niskim tačkama topljenja. Na toj njegovoj osobini, kao i na tome da drugi metali dodatkom bizmuta postaju tvrdi i dobivaju svojstvo da pri očvršćavanju povećavaju volum, zasniva se glavna upotreba metalnoga bizmuta.

Glavni potrošač bizmuta je metalurgija. Ona je pre rata trošila oko 25% od ukupne potrošnje bizmuta. Za vreme rata ova potrošnja bizmuta porasla je na 55%. Posle rata metalurška primena bizmuta nastavila je da raste, tako da već 1954 ona troši oko 75%. Dodatak bizmuta u malim količinama (0,1...0,5%) u nerđajuće čelike znatno im povećava sposobnost za mašinsko obradivanje, ne utičući negativno na njihove druge mehaničke osobine, sposobnost zavarivanja, otpornost prema koroziji — naravno, pod uslovom da ne budu preterano zagrevani. Klavirske žice sa malo Bi boljeg su zvuka. Mali dodatak bizmuta bronzama smanjuje skupljanje izlivenih predmeta, a povećava im otpornost i izdržljivost prema štetnom dejstvu morske vode. Aluminijumske legure sa malim dodatkom bizmuta otpornije su prema dejstvu kiselina i rastvora cijanida i sposobnije su za mašinsku obradu. Specijalna legura za izradu reflektora, bizmutna bronza, vrlo postojana na vazduhu, ima 1% Bi, 5% Pb, 12% Sn, 30% Ni, 52% Cu. Male količine bizmuta (0,4...0,2%) u livenom gvožđu popravljaju mu osobine, naročito u pogledu čistoće odlivaka, a sa 0,4% Bi odlivci su mekši i sposobniji za obradu. Legure bizmuta pogodne su zbog niskih tačaka topljenja za izradu osigurača

protiv pregrevanja i požara, za automatske alarmne uređaje, automatsko gašenje požara, sprečavanje eksplozija usled pregrevanja rezervoara i kotlova, sprečavanje pregrevanja osetljivih mašinskih ležaja i slično; za mašinsku obradu nepravilnih i osetljivih predmeta, za hermetičko zatvaranje i zalivanje staklenih delova, za izradu vrlo preciznih odlivaka u kalupima od metala, drveta, veštačkih masa i gipsa; za izradu klišeja i kalupa, također u zubarstvu, za brzo lemljenje, za kupke u cilju održavanja konstantne temperature i kaljenje metala, kao prenosilac topline u nuklearnim elektranama, za punjenje bakarnih i mesinganih cevi pri savijanju, itd.

Sastav lako topljivih legura bizmuta dat je u tabeli 1. Eutektička legura br. 9 dugo je poznata pod imenima Woodov ili Li-powitzov metal.

Tabela 1
EUTEKTIČKE LAKO TOPLJIVE LEGURE BIZMUTA

Br.	Hemijski sastav, %					T. t., °C
	Bi	Cd	In	Pb	Sn	
Binarne						
1	60,0	40,0	—	—	—	144
2	33,7	—	67,3	—	—	72
3	56,5	—	—	43,5	—	125
4	58,0	—	—	—	42,0	139
Ternarne						
5	52	—	—	32	16	96
6	52	8	—	40	—	92
7	54	20	—	—	26	102
8	58	—	17	—	25	79
Kvaternarne						
9	50	10	—	27	13	70
10	49	—	21	18	12	57
Kvinternarna						
11	45	5	19	23	8	47

Tabela 2
NEEUTEKTIČKE LAKO TOPLJIVE LEGURE BIZMUTA

Br.	Hemijski sastav, %					Interval topljenja, °C
	Bi	Cd	Pb	Sb	Sn	
1	40	8,5	40	—	11,5	78
2	49	5,0	28	4,3	13,7	70
3	14	—	43	—	43	163...143
4	21	—	42	—	37	152...120
5	5	18	32	—	45	139...132
6	59	—	15	—	26	114...95
7	48	—	28	9	15	227...103
8	50	—	30	—	20	105...96

Neutektičke legure 3 i 6 upotrebljavaju se za negativne kalupe i za osigurače, zaštitne uređaje, alarmne uređaje itd., legura br. 7 upotrebljava se za zalivanje, za mašinsku obradu nepravilnih i osetljivih predmeta itd., legura br. 8 upotrebljava se u zubarstvu pri izradi kruna.

Farmaceutska industrija, koja je pre rata bila glavni potrošač bizmuta, u poslednje vreme ga troši sve manje, naročito posle pronalaska sve više novih antibiotika, koji bizmut postepeno istiskuju iz medicine. Razna bizmutna jedinjenja, organska i anorganska, upotrebljavaju se u humanoj i veterinarskoj medicini za lečenje stomaknih oboljenja, kožnih opekotina i rana. Znatna je upotreba bizmutnih jedinjenja u kozmetici. Za medicinsku i kozmetičku upotrebu traži se bizmut najveće čistoće. U industriji stakla primena bizmut-oksida, kao zamena olovo-oksida, dala je neke specijalne vrste stakla. Bizmutni prah sa uspehom je dodavan u mašinske ležaje, poput grafitnog praha, u cilju smanjenja trenja.

SVETSKA I DOMAĆA PROIZVODNJA BIZMUTA

Prema nepotpunim podacima iz 1915 ceni se da je svetska proizvodnja bizmuta u to vreme iznosila ~ 500 t/god., a glavni proizvođači bili su Španija i Bolivija. God. 1920 proizvodnja je bila nešto niža, a glavni proizvođači su bili Bolivija, USA, Nemačka i Kina. U 1935 proizvodnja bizmuta u svetu je porasla na 1300 t/god., a glavni proizvođači su bili Nemačka, Meksiko,

Peru, Japan, Španija i Švedska. Nedostaju podaci za vreme rata. Prema nepotpunim podacima u Quin's Metals handbook 1951—1955, svetska proizvodnja bizmuta tih godina kretala se kako se vidi iz tabele 3.

Tabela 3
SVETSKA PROIZVODNJA BIZMUTA (u tonama)

Zemlja	1949	1951	1952	1953	1954
Svet	1400	1850	1850	1900	1700
Argentina	—	—	0,3	0,6	4,6
Australija	0,7	1,2	1,4	0,4	0,6
Bolivija	8,2	68,4	15,9	62,9	46,0
Francuska	59,0	89,0	86,0	72,0	10,7
Japan	25,9	42,0	43,6	50,0	58,0
Jugoslavija	38,1	87,9	99,6	98,5	109,7
Jugozapadna Afrika	17,7	0,1	—	1,1	—
Južna Afrika	—	3,2	1,5	0,7	1,0
Kanada	139,7	104,5	73,7	53,2	123,7
Kongo (Leopoldville)	0,5	0,2	0,5	—	1,0
Koreja	173,4	12,5	110,0	240,0	115,0
Meksiko	309,3	338,0	406,1	365,3	361,0
Mozambik	0,4	0,7	5,1	3,2	2,5
Peru	547,7	448,0	421,1	286,7	313,8
Španija	19,9	11,3	8,1	25,4	23,0
Uganda	7,5	2,9	2,8	0,5	0,2

Glavni proizvođači su Peru i Meksiko, pa Koreja i Kanada. Poslednjih godina Jugoslavija je zauzela peto mesto u svetskoj proizvodnji bizmuta, proizvodeći skoro 6,5% od ukupne svetske proizvodnje.

Cena je bizmuta 1963 2,25 \$/lb fob New York.

U USA utrošeno je 1958 bizmuta 568 sh. tons (30% manje nego 1957), od toga za lako topljive legure ~ 43%, za proizvodnju lekova 32%, za druge potrebe 25%.

Jedini domaći proizvođač bizmuta je preduzeće »Rudnici i topionice olova i cinka Trepča« u Zvečanu. Tu se on dobiva isključivo kao sporedan produkt pri preradi olovne rude koja sadrži i bizmuta, a takve su sve rude Srbije i Makedonije. Naročito je bizmutom bogata ruda iz rudnika olova Rudnik kod Gornjeg Milanovca. Proizvodnja bizmuta počela je puštanjem u rad topionice olova i bila je u stalnom porastu izuzevši poslednje godine okupacije kad se oskudevalo u potrebnim reagentima. Domaću proizvodnju bizmuta po godinama prikazuje tabela 4.

Tabela 4
DOMAĆA PROIZVODNJA BIZMUTA

God.	kg	God.	kg	God.	kg	God.	kg
1940	1 727	1946	16 925	1952	99 613	1958	76 962
1941	19 559	1947	42 691	1953	98 452	1959	90 731
1942	45 132	1948	51 076	1954	109 699	1960	105 048
1943	18 956	1949	38 100	1955	104 100	1961	98 134
1944	9 256	1950	56 281	1956	111 150	1962	90 613
1945	3 730	1951	87 863	1957	99 702	1963	88 296

Domaća potrošnja iznosila je 1956 3550 kg, 1957 6150 kg, 1958 13 501 kg, 1959 19 196 kg, 1960 25 271 kg, a 1961 28 316 kg. Glavni potrošač je hemijska industrija. Naša industrija aluminijuma glavni je potrošač bizmuta u metalurgiji. Ostalo se izvozi kao metal.

LIT.: D. M. Liddell, Handbook of nonferrous metallurgy, New York 1945. — V. Tafel, Lehrbuch der Metallhüttenkunde, Band I, 1951.

N. Rajčević

BIZMUTOVI SPOJEVI. Element bizmut (bismuthum, Bi, at. br. 83, at. tež. 208,980) smatra se da sudjeluje u prosječnom sastavu Zemljine kore procentom istog reda veličine kao srebro, ali zbog toga što se na malobrojnim nalazištima nakupio u znatnijoj koncentraciji (naročito u Južnoj Americi i Australiji) a kao nusprodukt otpada pri preradi ruda mnogih drugih metala koje prati u malim koncentracijama, on se može dobiti po razmjerno jeftinoj cijeni. O proizvodnji i upotrebi metalnog bizmuta v. *Bizmut*. Spojevi bizmuta upotrebljavaju se najviše kao lijekovi.

Prirodni bizmut sastavljen je od jednog jedinog izotopa, ²⁰⁹Bi. Elektronska konfiguracija nepopunjenih ljusaka njegova atoma je ova: 5s²5p⁶5d¹⁰, 6s²6p³. Bizmut se nalazi u grupi Va periodnog sistema elemenata (N, P, As, Sb, Bi); u svojim spojevima je pretežno trovalentan, u malobrojnim spojevima petovalentan, u pojedinačnim slučajevima i jednovalentan. U ke-