

se mogu često i kombinovati. Tako se prvobitno antibiotik može ekstrahirati iz vodene faze u neko otapalo, a potom dalje taložiti i ponovo ekstrahirati itd., sve do same kristalizacije. Pri ekstrakciji se istovremeno i koncentrira antibiotik, jer se obično ekstrahira 3...5 delova filtrata kulture jednim delom otapala. Metoda za izolaciju odabire se prema kemijskim i fizikalnim svojstvima samog antibiotika i prema aparativnim mogućnostima, stepenu iskorištenja i ekonomičnosti samog postupka. Prva metoda, adsorpcija na aktivnom uglju, obično je prva laboratorijska i polupogonska metoda pri uvođenju nekog antibiotika. Ali ona se u pogonu većinom ne upotrebljava jer su iskorištenja slaba. Naime, često se događa da se antibiotik vrlo dobro adsorbira, ali se teško eluira i stoga je postotak iskorištenja vrlo malen.

Druga metoda se najčešće primenjuje u izolaciji antibiotika. Sama ekstrakcija se provodi centrifugama tipa Sharples, De Laval ili ekstraktorima tipa Podbielniak ili Luwesta. Ova se metoda npr. primenjuje u proizvodnji penicilina.

Metoda taloženja (precipitacije) temelji se na tome da pojedini antibiotici stvaraju soli ili kompleksne soli koje su u vodi netopljive. Ova metoda je aparativno vrlo jednostavna i primenjuje se naročito za tetraciklinske antibiotike.

Primena jonskih izmenjivača je novijeg datuma. Ova metoda je naročito dala lepe rezultate u proizvodnji streptomocina.

Finalna obrada antibiotika do farmaceutskih oblika. Kada je dobivena čista supstancija, ona se prevodi u odgovarajuće soli ili derivate antibiotika i posle tehničke kontrole obrađuje se u lekovite forme, te tako antibiotik postaje lek. Uobičajeno je da se za injekcije sterilni antibiotik puni u sterilne bočice pod sterilnim uslovima i tako daje na tržište. Preparati antibiotika za peroralnu upotrebu proizvode se u vidu tableta, dražeja ili se njima pune želatinozne kapsule. Oblici za lokalnu upotrebu su: masti, prašak za posipanje, supozitorija, konusi itd.

Osim za medicinske svrhe, antibiotik se priprema, zavisno od namene, u vidu koncentrata u pakovanjima po 1...5 kg i više. Ovi preparati su mahom smese antibiotika i izvesnih punila kao sojine sačme, glutena itd. Ako se radi o krmnim smesama, antibiotik se i ne mora izolirati, već se posle fermentacije upari cela komina i osuši zajedno sa micelijem, odnosno biomassom, i tako primenjuje kao dodatak krmnim smesama.

Analitičke metode u proizvodnji antibiotika. U cilju obezbeđenja kontinuiteta u proizvodnji antibiotika, radi izračunavanja procesa i obezbeđenja dobrog kvaliteta konačnog produkta, analitička kontrola mora biti striktno provedena u svim fazama procesa. U ovoj proizvodnji provodi se: a) kontrola sirovina, b) međufazna kontrola kako u fermentaciji tako i pri filtraciji i kemijskoj izolaciji, c) kontrola gotovog proizvoda.

a) *Kontrola sirovina.* Kako su sirovine vrlo raznolike, u mnogo slučajeva nisu dovoljne samo kemijske i fizikalne analize, nego se moraju provesti i biološke kontrole. Osobito to važi za sirovine koje se upotrebljavaju u fermentaciji. Od kvaliteta i ujednačenosti sirovina zavisi normativ proizvodnje i njen rentabilitet.

b) *Kontrola po fazama proizvodnje.* Ovde se razlikuju dve kontrole: tehnička kontrola aparature i analitičko praćenje pojedinih faza u samom procesu proizvodnje.

Analitičko praćenje fermentacije je neobično važno. Na temelju kemijskih promena u komini tokom fermentacije prati se tok biosinteze samog antibiotika, pH, utrošak šećera, celokupni, aminski i amonijačni dušik itd. Pored toga, mikroskopska i kulturelna kontrola komine svakih 6...12 sati putem uzoraka tokom fermentacije otkriva stanje biomase i eventualnu kontaminaciju. Na temelju tih analitičkih praćenja i prinosa antibiotika donosi se odluka o prekidu same fermentacije.

Tokom filtracije prati se postotak biomase i gubitak antibiotika pri toj operaciji.

U toku izolacije stalno se prati koncentracija antibiotika pri svim operacijama, kako bi se do finalne obrade moglo izračunati konačno iskorištenje antibiotika u odnosu na njegovu prvobitnu količinu u komini po završetku fermentacije. Prema vrsti antibiotika, iskorištenje iznosi obično 60...80 % računajući na prinos u komini.

c) *Kontrola gotovog produkta* podleže propisima farmakopeje. Ova kontrola je neobično važna i striktno se provodi u svim zemljama u specijalizovanim zavodima za kontrolu antibiotika.

Domaća proizvodnja antibiotika. U Jugoslaviji proizvodi penicilin »Galenika«, Beograd, a oksitetraciklin i klortetraciklin »Pliva«, Zagreb.

LIT.: H. W. Florey i saradn., Antibiotics, Vol. I., Oxford 1949. — A. S. Waksman, My life with the microbes, New York 1954. — A. Herold, i saradn., Antibiotika, Praha, 1957. — R. Steel, Biochemical engineering, London 1958. — Ф. Г. Гайзе, Лекции по антибиотикам, Москва 1959. — H. S. Goldberg, Antibiotics, New York 1959. — R. Brunner i G. Machek, Die Antibiotica, Bd. I/1, Bd. I/2, Nürnberg 1962. G. Tv.

ANTIMON, metal sivo-bele boje sa izrazito metalnim sjajem. Bio je poznat još alhemičarima, a njegove osobine i način dobijanja bili su opisani još u XVI v. Najviše se primenjuje u vidu raznih legura sa olovom, kalajem, bakrom i drugim metalima, — na što se troši oko 80% ukupne svetske proizvodnje antimona — a zatim u vidu hemijskih jedinjenja, dok se kao čist metal najmanje upotrebljava. Zbog primene u ratnoj industriji smatra se stratejskim metalom.

Tri hiljade godina pre naše ere mineral antimonit se upotrebljavao kao sredstvo za ulepšavanje, a u zemljama Bliskog i Srednjeg Istoka još se i danas upotrebljava u kozmetici. Metalurgiju antimona poznavali su još stari Vavilonci.

Antimona ima u celom svetu, ali industrijsko značenje ima manji broj nalazišta. U Evropi se antimon dobija u Francuskoj, Španiji, Portugaliji, Italiji, Mađarskoj, Čehoslovačkoj i Jugoslaviji. U Aziji su industrijska nalazišta antimonovih ruda u Kini, Indiji i Burmi. Najveće nalazište svetskog značaja je u Južnoj Kini, gde ruda sadrži 20...60% Sb. U Africi su nalazišta antimonovih ruda u Egiptu, Alžiru, Maroku i Južnoj Rodeziji. U Severnoj Americi nalaze se manja ležišta u Kanadi a znatna u Meksiku, gde ruda sadrži do 50% Sb. Skoro sav antimon proizveden u USA dobija se kao nusprodukt pri proizvodnji olova. U Južnoj Americi veća su nalazišta antimona u Boliviji.

Na području FNRJ otkrivene su antimonove rude u Sloveniji, Bosni, Srbiji i Makedoniji. Osim rudnog rejona Lisa, svi ostali bili su poznati u Srednjem veku, a možda i ranije.

Prema sigurnim podacima, novo rudarstvo antimona počelo je u našoj zemlji kad i u ostaloj Evropi, tj. krajem XVIII v., a pred Drugi svetski rat Jugoslavija je proizvodila 40% od ukupne evropske proizvodnje antimona.

Najvažnija ležišta antimona u našoj zemlji nalaze se u Srbiji; Zajača kod Loznice s rudištima Kostajnik, Brasina i Stolice (danas u eksploataciji); Dobri Potok kod Krupnja (u eksploataciji do 1947); Ivanjica kod Užičke Požege, sa rudištima Lisa i Gliječ (u eksploataciji od 1935 do 1947). Sva ova rudišta imaju pretežno sulfidnu rudu sa nešto oksida. Izrazito sulfidno ležište je i Bujanovac (jugozapadno od Vranja) s bogatom rudom (~ 20% Sb), ali sa razmerno malim rezervama (bilo u eksploataciji do 1959). Pored ovih rudišta koja se eksploatišu ili su iscrpena, u novije vreme je i hromno rudište Lojane kod Kumanova (u Makedoniji) postalo proizvođač antimon-arsenove rude. U Makedoniji nekad su se eksploatisala i rudišta Nikuštak kod Kumanova i Alšar s antimonsko-arsenskom rudom koja sadržava preko 20% Sb + As, u Bosni Čemernica kod Fojnice a u Sloveniji Trojane. Sadržaj antimona u rudištima koja se danas eksploatišu relativno je nizak: kreće se od 3 do 5% Sb.

Prva peć za topljenje antimona sagrađena je u Krupnju 1898, a 1901 proradila je u Zajači topionica sa 3 peći za oksidaciju i 2 plamen peći za redukciju rude. Između dva rata sagrađena je topionica u Lisi. Topionica u Krupnju posle Drugoga svetskog rata nije nastavila rad, a topionica u Lisi obustavila je rad kad i rudnik, 1947. Danas radi jedino topionica antimona u Zajači i ona prerađuje također flotacijske koncentrate rudišta Lojane.

Proizvodnja antimona u rudi po rudištima u vremenu od 1880 do 1944 bila je ovakva:

Krupanjski rudnici 12 500 t, Zajački rudnici 8000 t, Alšar 4640 t, Trojane 4000 t, Lisa 1379 t, Bujanovac 1004 t, Čemernica 300 t. Ostala rudišta 500 t, ukupno: 32 323 t.

Od ove količine antimona u rudi, naše topionice su proizvele u obliku metala: krupanjska 8564 t, zajačka 5510 t, lisanska 1429 t, ukupno 15 503 t.

Fizičke i hemijske osobine. Specifična masa antimona iznosi 6,69 g/cm³, tačka topljenja mu je 630°C, tačka ključanja 1440°C. toplota topljenja 38,26 cal/g, specifična toplota 0,0493 cal/g°C. Koeficijent toplotnog rastezanja (linearni) iznosi 11,29 · 10⁻⁴/°C.

Tečan antimon zauzima na tački topljenja manju zapreminu nego čvrsti metal. Na običnoj temperaturi antimon je krk pa se lako drobi i melje u prah. Tvrdina po Mohsu mu je 3,0. Elektrohemijski ekvivalent: 1,5145 g/Ah. Električna provodljivost mu je slaba, svega 3,76% od provodljivosti srebra na 0°C.

Pri običnoj temperaturi antimon se na vazduhu ne menja, ali pri zagrevanju iznad tačke topljenja sagoreva, obrazujući beli dim. Sa vodom i slabim kiselinama antimon ne reaguje. U jakoj sonoj, sumpornoj i azotnoj kiselini se rastvara, obrazujući soli. Sa sumporom gradi antimontrisulfid (Sb_2S_3) i antimonpentasulfid (Sb_2S_5), oba lako rastvorna u rastvorima alkalijskih i alkalnih sulfida. Sa većim brojem metala, naročito težih, antimon gradi legure. (O antimonu kao elementu v. *Antimonovi spojevi*.)

Sirovine. Antimon je u prirodi vrlo retko samorodan. Glavni nosioci antimona u njegovim rudama su sulfidni i oksidni minerali. Od sulfidnih minerala najznačajniji je antimonit ili stibnit (Sb_2S_3), sa teorijski 71,4% Sb, koji predstavlja osnovni sastavni deo sulfidnih antimonovih ruda. Antimonit je primarni mineral, kojemu su produkti oksidacije mnogi sekundarni minerali. Važniji minerali oksidnih antimonovih ruda jesu: senarmontit (Sb_2O_3) sa 83,3% Sb, cervantit (Sb_2O_4) sa 78,3% Sb i stibikonit ($Sb_2O_4 \cdot H_2O$) sa 74,5% Sb. Osim čisto antimonovih, postoji i više složenih minerala, u kojima se antimon obično pojavljuje zajedno sa bakrom, arsenom, olovom, živom, srebrom i drugim metalima.

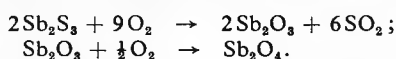
S obzirom na činjenicu da su antimonove rude, osim u Kini, sve siromašnije sadržajem metala, u novije se vreme sve više primenjuje prethodno oplemenjivanje antimonovih ruda, kako bi se dobili bogati koncentracije. Iz siromašnih ruda sa 2...5% Sb mogu se separacijom dobiti koncentracije sa 20...40% Sb, a iz čistih sulfidnih siromašnih ruda mogu se flotacijom dobiti bogati koncentracije sa 50...65% Sb. U našoj zemlji su skoro u svim aktivnim rudnicima antimona uvedene flotacije, kao npr. u Zajači-Brasini, na Stolicama, Dobrom Potoku i u Bujanovcu, a od nedavna i u Lojanu.

Proizvodni postupci. Cilj je prerade primarnih antimonovih ruda ili antimonovih koncentrata da se dobije sirovi, odnosno čisti antimon-metal. Pored antimon-metala iz antimonovih se ruda dobivaju kao trgovački proizvodi i topljeni antimonsulfid (*kru-dum*) i tehnički antimontrioksid, ma da je njihova proizvodnja u poređenju sa proizvodnjom metalnog antimona mnogo manja.

Sudeći po broju i tipovima peći za dobijanje antimon-metala, metalurgija antimona, mada je jedna od najstarijih, spada u najteže i najmanje savršene s obzirom na metalurško iskorišćenje. Najviše se upotrebljavaju pirometalurške metode, ali se za izvesne vrste kompleksnih ruda, naročito srebro-snih, primenjuju i hidrometalurški postupci.

Glavne metode koje se primenjuju za dobijanje antimon-metala jesu: a) postupak *prženja i redukcije*; b) neposredno dobijanje metalnog antimona metodom *taložnog topljenja*; c) *direktno (reakciono) topljenje* ruda u šahtnim pećima; d) *hidrometalurški način* dobijanja antimona.

Postupak prženja i redukcije. Prva faza postupka dobijanja prženjem i redukcijom je *isparavajuće prženje*. Pri zagrevanju na vazduhu antimontrisulfid počinje da se oksidiše do isparljivog trioksida, a zatim do tetroksida:



U intervalu temperature od 200 do 300°C prženje teče sporo, pri čemu njegova brzina bitno zavisi od veličine čestica materijala. Na temperaturama od 300 do 400°C sulfidi se oksidišu uz obrazovanje trioksida metala, a samo posle oksidacije sveg sulfida trioksid počinje da se oksidiše do tetroksida. Pregrevanje pržene rude dovodi na 548°C do topljenja lako topljivog antimonita, što otežava prženje. Prženje siromašnih ruda, pri kojemu je opasnost od sinterovanja manja, može se izvoditi na višim temperaturama i većom brzinom.

Isparljivost antimontrioksida raste sa povišenjem temperature, ali je visina temperature ograničena lakom topljivošću ruda i mogućnošću provođenja antimontrioksida u tetroksid. Pri ograničenom uvođenju vazduha smanjuje se mogućnost obrazovanja tetroksida i na višim temperaturama, pa se atmosfera u peći sma-

tra isto tako važnim faktorom kao i temperatura. Dodatak koksa u šaržu za prženje omogućuje redukciju eventualno stvorenog tetroksida, što se u nekim slučajevima uspešno iskorištava. Kada su u rudi prisutne i primese olova, arsena i kadmijuma, isparljiva jedinjenja ovih metala (sulfid olova, trioksid arsena i kadmijum) prelaze u parno stanje i onečišćuju produkt prženja. Gasovi od prženja se posle hlađenja provode kroz kondenzacione cevi i komore, tornjeve, filterdžakove i elektrofiltere, gde se antimonoksid kondenzuje i hvata.

Isparavajuće prženje antimonovih ruda izvodi se u šahtnim, mufolnim, plamenim i obrtnim pećima. U novije vreme primenjuje se i prženje u lebdećem stanju. Ipak, najširu primenu za sada imaju obrtne peći. Šarža za obrtnu peć sastoji se od ruda ili koncentrata i goriva u količini 15...25% od težine šarže. Gorivo je sitan koks ili drveni ugalj, a najpovoljnija je mešavina u odnosu 1 : 1. Produkt prženja je antimontrioksid sa 70...75% Sb. Pri dobrom radu ne sme u izgotetini posle isparavajućeg prženja ostati više od 0,5...0,7% Sb kao neisparljivog tetroksida.

Druga faza u procesu dobijanja antimona postupkom prženja i redukcije jest *redukcija* antimontrioksida u plamenim pećima. Kao redukciono sredstvo upotrebljava se sitan drveni ugalj. Da bi se dobio sirovi metal, proces redukcije se vodi tako da se izredukuju samo antimon i metali koji se redukuju lakše od njega, a ostali metali prevedu u trosku. Da se to postigne, treba raditi sa ograničenom količinom redukcionog sredstva i na što nižoj temperaturi. To znači da treba raditi sa troskom koja ima što nižu tačku topljenja, odnosno sa troskom koja ima veliku sposobnost skupljanja nečistoća. Ta se troska postiže dodatkom alkalnih topitelja: natrijumkarbonata (Na_2CO_3), natrijumsulfata (Na_2SO_4) i eventualno natrijumhlorida ($NaCl$). Iz takvih topitelja obrazovana troska ima još i zadatak da pokriva šaržu i sprečava isparavanje i obrazovanje antimontrioksida. Prisutan sumpor vezuje se u vidu natrijumsulfida, a natrijumhlorid obrazuje sa teškim metalima lako isparljive hloride. Da bi se bakar i železo preveli u kamenac, dodaje se krudum ili natrijumsulfat. Rad sa nedovoljnom količinom redukcionog sredstva daje trosku relativno bogatu antimonom, jer se specifična težina kamenca malo razlikuje od specifične težine tečnog antimona, a i sam kamenac se rastvara u jako alkalnim troskama.

Produkti redukcionog topljenja jesu: sirovi antimon, alkalna troska sa 5...20% Sb i oksidna prašina koja je neizbežna, tako da se u sastavu plamene peći mora predvideti i uređaj za hvatanje prašine, filterska komora.

Taložno topljenje. Ova metoda zasniva se na supstituciji antimona železom, pri čemu se iskorištava činjenica da železo ima veći afinitet prema sumporu nego antimon. Supstitucija se zbiva po reakciji:



Na niskim temperaturama i uz teorijsku količinu železa deo antimonsulfida se topi sa železnim sulfidom, obrazujući kamenac. Na temperaturama iznad 1100° i u prisustvu viška železa ono intenzivno redukuje antimon iz kamenca. Preporučljivo je uvoditi železo u vidu strugotina.

Taložno topljenje se primenjuje za preradu dovoljno čistih i bogatih ruda. Olovo i plemeniti metali prelaze u metalni antimon, odakle se mogu izdvojiti elektrolizom. U železu prisutne primese, kao što su nikal i bakar, takođe prelaze u antimon.

U malim proizvodnim kapacitetima za topljenje obično se upotrebljavaju grafitno-šamotni lonci kapaciteta 25...50 kg. Bogata ruda se meša sa 30% železnih strugotina, ~ 20% bogatog povratnog materijala i do 10% kuhinjske soli. Ruda se topi, pa se tako dobija sirovi antimon koji sadrži 92...93% Sb, ~ 7...8% Fe i do 1% S, kamenac koji sadrži do 5% Sb i troska sa 3...4% Sb. Isparavanjem se gubi 10...12% antimona.

U proizvodnji većih razmera topljenje se izvodi u plamenim pećima. Pri tome se, za smanjenje gubitaka antimona, ruda ili istopljeni antimonsulfid unose pod sloj troske koja je zaostala u peći od prethodnog topljenja. U tom slučaju šarža se sastoji od antimonsulfida, železnih strugotina, sode, bogatih povratnih međuprodukata, kuhinjske soli i uglja. Pre istaložavanja nove porcije šarže treba ukloniti trosku. Troska koja se dobija u drugom periodu je povratna. U drugom periodu topljenja dodaje se izvesna količina antimontrisulfida, koji reaguje sa železom ra-

stvorenim u antimonu i time poboljšava kvalitet sirovog metala. Peći koje se primenjuju omogućuju pretapanje 15...18 t/d sa iskorištenjem od 85% metala sadržanog u rudi. Oko 10% antimona prelazi u trosku, a 5% u prašinu. Potrebna da se ruda prethodno briketira, povećanje gubitaka antimona i nizak kvalitet metala pri topljenju u šahtnim pećima ograničili su jako njihovu primenu, iako je proizvodnost topljenja veća u njima nego u plamenim pećima. Pri topljenju u šahtnim pećima gubici u letećoj prašini iznose do 4%, što iziskuje izgradnju velikog postrojenja za prečišćavanje gasova od prašine.

Direktno (reakciono) topljenje ruda u šahtnim pećima može se primeniti za preradu oksidnih i sulfidnih ruda. Pri topljenju oksidnih ruda u smeši sa koksom proces je čisto redukcionni, analogan redukcijom topljenja olova. U preradi sulfidnih ruda proces ima drukčiji karakter. U operaciji topljenja lako topljivi antimontrisulfid pomera se iz gornjih zona peći u donje, oksidiše se, a obrazovani trioksid reaguje sa neoksidanim sulfidom, dajući metalni antimon. Proces se odvija po sledećim reakcijama:

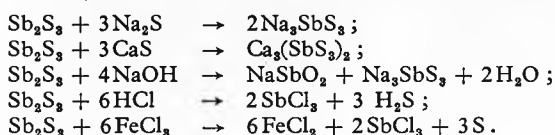


Druga reakcija je moguća samo pri udaljavanju SO_2 iz sredine uzajamnog dejstva sulfida i oksida. U loncu se ta reakcija može odvijati samo pri propuštanju inertnog gasa kroz rastop. Šahtne peći su analogne onima koje se upotrebljavaju za topljenje olova. Potrošnja koksa pri topljenju iznosi 7,5...9%; dobijena troska sadrži 30...33% SiO_2 , 26...27% FeO i 15...18% CaO sa 1% Sb . Kamenac sadrži do 7% Sb , 55% Fe i 30% S , a takođe i nešto kalcijumsulfida. Uz ograničenu potrošnju koksa metal sadrži 94...96% Sb , do 2% Fe i 2,5% Pb . Iskorištenje na metalu varira od 60 do 75% od antimona u rudi, gubitak u troski dostiže 5%, a u kamencu 1%. Najveći gubici antimona (do 35%) nastaju sa gasovima, no dobrim prečišćavanjem gasova od prašine, briketiranjem prašine i njenim vraćanjem na topljenje, ti se gubici znatno smanjuju.

Relativno velika proizvodnost šahtnih peći, jednostavnost u opsluživanju i jeftina proizvodnja čine da one imaju perspektivu za primenu postupka reakcionog topljenja sulfidno-oksidnih ruda antimona.

Hidrometalurška prerada antimonovih ruda ima praktično značenje za bakar-olovo-antimonske, srebro-antimonske i kompleksne sulfidno-oksidne antimonske rude, a takođe i za razne međuprodukte metalurške proizvodnje koji sadrže antimon.

Hidrometalurška prerada se sastoji od dva stadijuma: rastvaranja antimonovih minerala i izdvajanja antimona iz rastvora. Za rastvaranje se primenjuju rastvori sulfida alkalnih i zemno-alkalnih metala, natrijumhidroksida, sone kiseline, železohlorida i dr. Proces rastvaranja ovim sredstvima karakteriše se sledećim reakcijama.



U praksi se najčešće primenjuje rastvor natrijumsulfida, jer se s njime može raditi u jeftinoj železnoj aparaturi.

Nerastvorni ostatak odvaja se od rastvora filtriranjem. On se dalje preraduje da bi se izvuklo zlato, srebro, bakar i drugi metali, ako su u njemu prisutni u dovoljnoj koncentraciji. Iz rastvora se antimon taloži hemijskim ili elektrolitičkim postupcima.

Izdvajanje antimona *elektrolizom* predstavlja najracionalniji metod taloženja iz rastvora. Elektroliza se može izvoditi iz hloridnih, fluoridnih, alkalnih i sulfoalkalnih rastvora, no ipak, s obzirom na niz teškoća koje se javljaju pri elektrolizi hloridnih i fluoridnih rastvora, najveću industrijsku primenu ima elektroliza alkalnih i sulfoalkalnih rastvora. Dobijeni katodni talog se pri pretapanju naknadno čisti od arsena. Elektrolizom se dobija metal tako velike čistoće kakva se ne može postići pirometalurškim metodama.

Rafinacija. Obično se kao primese u sirovom antimonu javljaju železo, sumpor i arsen, a rede i drugi elementi. Sadržaj

primese u antimonu zavisi o kvalitetu rude i načinu dobijanja, kao što se vidi iz sledećeg primera:

Postupak dobijanja	Sadržaj, %			
	Sb	Fe	As	S
Taložno topljenje	94,5	3,0	2,0	0,2
Topljenje u šahtnoj peći	90,0	6,2	—	2,8
Redukujuće topljenje Sb_2O_3	98,6	0,7	0,3	0,05

Primese iz antimona udaljuju se plamenom ili elektrolitičkom rafinacijom.

Plamena rafinacija izvodi se postupno u nekoliko stadijuma. Željezo se odstranjuje mešanjem rastopljenog metala sa antimon-sulfidom. Pri tome se odvija ova reakcija:



i železo-sulfid prelazi u kamenac. Olovo i bakar mogu se na taj način udaljiti samo delimično, jer je afinitet sumpora prema njima manji nego prema antimonu. Za odvajanje arsena antimon se topi pod slojem sode ili potaše uz primenu oksidacije. U nekim slučajevima oksidacija se izvodi uduvavanjem vazduha. Arsen prelazi u trosku u vidu arsenata. Sumpor se odstranjuje zajedno sa arsenom pri topljenju pod slojem sode ili »zvezdaste« troske. »Zvezdasta« troska se sastoji od smeše antimontrioksida, sode i potaše, a naziva se tako zbog toga što kristali antimona, nastali pod takvom troskom, imaju specifičan izgled zvezde (*regulus antimonii stellatus*). Rafinaciona troska je bogata antimonom i predstavlja povratni produkt.

Plamena rafinacija antimona izvodi se u plamenim pećima. Dobiiveni metal sadrži obično: 0,005% Fe , 0,05% Cu , do 0,1% As , do 0,1% Si ~ 99% Sb .

Posebnu važnost za prečišćavanje antimona ima *elektrolitička rafinacija*, jer se samo njome može osloboditi antimon od olova, zlata i srebra. Najpovoljniji za elektrolizu pokazao se antimon-fluorid (SbF_3), koji je dobro rastvoran u vodi a ne podleže hidrolizi. Elektrolit sadrži izvesnu količinu (do 60 g/l) slobodne sumporne i (do 20 g/l) fluorovodonične kiseline. Olovo se pri elektrolizi taloži u mulju, a železo, nikal i bakar ostaju u rastvoru.

Elektroliza se izvodi u poolovljenim posudama, pri gustini struje od 100 A/m² i naponu od 0,4 V. Kao anode služe ploče od sirova antimona, a kao katode bakarni listovi. Iz sasvim nečistog sirovog metala dobija se katodni antimon sa 99,8% Sb , koji se pretapa uz dodatak natrijumhidroksida i šalitre, čime se potpomaže odstranjenje arsena koji nije udaljen pri elektrolizi. Iz anodnog mulja mogu se izvlačiti olovo i plemeniti metali.

Legure antimona. Antimon se lako legira sa velikim brojem metala, povećavajući tvrđinu većini njih. Tehnički najvažnije legure antimona su legure sa olovom, kalajem i bakrom.

Antimon sa olovom gradi eutektikum sa 13% Sb i tačkom topljenja od 250,6°C. Na toj se temperaturi rastvara 2,94% Sb u olovu, a na 20°C rastvara se svega ~ 0,24% Sb . Prisustvo antimona izrazito povećava tvrđinu olova, pa se olovo s antimonom i naziva *tvrd olovo* (Hartblei). Pored toga što utiče na tvrđinu, sadržaj antimona veći od 0,05% povećava otpornost olova i protiv korozije. Najširu primenu našle su legure olova sa antimonom u izradi akumulatorskih ploča. Nagli porast automobilske industrije udvostručio je poslednjih godina potrošnju antimona za izradu akumulatorskih ploča. Olovo za šrapnelska zrna sadržava 13% Sb .

Vrlo mnogo se primenjuju kao ležišni metali legure olovo-antimon-kalaj; one imaju potrebnu tvrđinu i nisku tačku topljenja koja im omogućava lako livenje. Ležišni metali sa kalajnom osnovom, koji sadrže 4...15% Sb , 60...80% Sn , 2...3% Cu i do 25% Pb , odlikuju se izvanrednim antifrikcionim osobinama, otpornošću protiv korozije i sposobnošću vezivanja za druge metale. Ležišni metali sa olovnom osnovom, koji sadrže 60...90% Pb i do 15% Sb , predstavljaju jeftinu zamenu za legure na kalajnoj osnovi.

Sa čistim kalajem antimon gradi tri vrste mešovitih kristala. U čvrstom kalaju se rastvara do ~ 8% Sb , a u čvrstom antimonu do 7% Sn .

Sa bakrom antimon obrazuje jedinjenje Cu_2Sb i dva eutektikuma: jedan sa 31% Sb i tačkom topljenja 645 °C i drugi sa 76% Sb i tačkom topljenja 528°C. Uticaj antimona na mehaničke osobine bakra zavisi o sadržaju drugih primese u njemu. Tako se

npr. bakar sa 0,24% Sb može toplo valjati ako sadrži ispod 0,006% Bi, ali pri sadržaju od 0,01% Bi već je 0,01% Sb u bakru vrlo štetan. Sa druge strane prisustvo antimona u bakru umanjuje štetno dejstvo kiseonika ili arsena u njemu. Britannia-metal, koji služi za posude i stoni pribor, sadržava, uz 70...94% kalaja i 0,2...9% bakra, 5...24% antimona. Japanska bronza (sentu-ku-do-mo) sa 48% Cu, 32% Zn, 10% Sn, 10% Sb upotrebljava se naročito za predmete namenjene da budu pozlaćeni.

Sa cinkom antimon gradi tri jedinjenja (Sb_2Zn_3 , Sb_3Zn , $SbZn$) i dva eutektikuma: jedan sa 2% Sb i tačkom topljenja $411^\circ C$ i drugi sa 80% Sb i tačkom topljenja $505^\circ C$. Prisustvo antimona u cinku štetno utiče na njegove mehaničke osobine a smanjuje i korozionu otpornost metala.

Neka intermetalna jedinjenja antimona kao što su InSb, GaSb, AlSb i dr. imaju karakteristike poluprovodnika. Brzi razvoj i staln porast proizvodnje poluprovodničkih elemenata doveo je poslednjih nekoliko godina do intenzivnog ispitivanja ovih jedinjenja kako bi se ona iskoristila kao poluprovodnički materijal, što će predstavljati novu oblast u primeni antimona.

Svetska i naša produkcija antimona. Istorijski posmatrano, proizvodnja antimona kao stratejskog metala zavisila je uglavnom o političkoj situaciji u svetu. Maksimalna proizvodnja postizana je u toku svetskih ratova, a znatno je opala u posleratnim godinama.

Proizvodnja antimona, prema podacima Statističkog godišnjaka Ujedinjenih nacija, u poslednjih nekoliko decenija iznosila je po kontinentima (u tonama):

	1930	1940	1960
Evropa	2 107	5 749	18 624
Azija	17 232	7 711	21 500
Afrika	200	1 044	14 760
Amerika	4 251	26 640	12 510
Australija	57	421	220
Ukupna svetska produkcija	23 850	42 000	67 614

Još 1929 Kina je proizvodila 71% svekolike na svetu proizvedene količine antimona, koja je te godine iznosila ~ 32 000 t. U razdoblju od 1929 do 1937 proizvodnja u Meksiku se potrostručila, te je 1937 udeo Kine na svetskoj proizvodnji pao na 43%, a udeo Severne i Južne Amerike porastao na 34%. Danas je posle Kine (28%) na prvom mestu Južnoafrička unija (21%), a Meksiko je zaostao za Bolivijom (8%), Španijom i SSSR (po 10%).

U Jugoslaviji je topionica antimona u Zajači danas jedina aktivna topionica antimona. Ona po svom kapacitetu proizvodnje od 2300 t rafinisanog antimona godišnje spada u najveće industrijske objekte ove vrste u Evropi. Prerađuje pretežno flotacijske koncentrate iz flotacije na Stolicama i Brasini, kao i krupnu rudu iz Zavorja i flotacione koncentrate iz Lojana, i to isparavajućim prženjem u obrtnoj peći i redukcionim topljenjem dobijenog Sb_2O_3 u plamenim pećima. Sirovi antimon se rafiniše u bubnjaštoj peći ili plamenim pećima.

U topionici u Zajači prerađuju se i topioničke troske plamenih peći od redukcionog topljenja Sb_2O_3 i rafinacione troske bubnjašte peći, a sve postupkom redukcionog topljenja u šahtnoj peći. Preradom i ovih troski u zatvorenom ciklusu povećava se ukupno topioničko iskorišćenje na 83...85%.

Kao gorivo za proces upotrebljava se generatorski gas proizveden u sopstvenoj gasgeneratorskoj stanici od lignita iz rudnika Bele Crkve. Redukciono sredstvo je sitan koks ili drveni ugali. Kao topitelj upotrebljavaju se kalcinisana soda i natrijumsulfat iz Lukavca. Finalni proizvod topionice u Zajači je rafinisan antimon čistoće 99,5% Sb. Ostatak čine arsen, silicijum, željezo, bakar i olovo.

Drugi proizvod ove topionice je antimon-krudum. Ovaj proizvod dobija se u Zajači bilo kao topljeni krudum Sb_2S_3 sa 92...93% Sb_2S_3 bilo kao bogati flotacijski koncentrat iste čistoće i odgovarajuće granulacije.

Najveći deo proizvodnje antimona u Zajači, kako metala tako i kruduma, izvozi se, a samo manji deo se iskorištava za domaće potrebe.

Prelaskom na preradu flotacionih koncentrata sa preko 50% Sb umesto relativno siromašnih ruda sa 3...7% Sb, postojeći topio-

nički uređaji su znatno bolje iskorišćeni, kapacitet proizvodnje je povećan od 1700 t/god. na 2300 t/god. Sb, a istovremeno se povećava i topioničko iskorišćenje. U bliskoj perspektivi predviđa se povećanje kapaciteta ove topionice izgradnjom još jedne obrtne peći sa odgovarajućim filterskim postrojenjima kao rafinacionim postrojenjima, uključujući i povećanje gasgeneratorske stanice. Izgradnjom ovih dodatnih postrojenja povećaje se kapacitet topionice antimona u Zajači na 4000 t/god. Sb. Time će ova topionica svojom godišnjom proizvodnjom biti na prvom mestu u Evropi.

Za poslednjih nekoliko godina, zaključno do 1963, proizvodnja antimona u našoj zemlji kretala se na sledeći način: 1954 1552 t; 1955 1600 t; 1956 1663 t; 1957 1630 t; 1958 1665 t; 1959 2281 t; 1960 2410 t; 1961 2463 t; 1962 2691 t; 1963 2661 t.

Nagli porast proizvodnje antimona 1959 objašnjava se povećanom preradom flotacionih koncentrata, naročito sa rudnika Stolice.

Antimon krudum. Antimontrisulfid, pored toga što se javlja kao međuprodukat u proizvodnji metala, može da predstavlja i trgovački proizvod.

Topljenje ili likvacija (*zajegerovanje) antimontrisulfida iz ruda izvodi se na temperaturi 600...800°C. Sulfid antimona topi se na $548^\circ C$ ističe iz krupnih komada bogate antimonove rude, slobodne od olova i arsena, u vertikalno sparenim loncima ili u plamenim pećima. Lonci su smešteni u vertikalne keramičke cevi. Cevi se izrađuju od vatrostalne gline dužine 1 m i prečnika 250 mm. Peć sa 4 cevi omogućuje preradu 8 tona rude u 24 časa. Zagreva se kamenim ugljenom; troši ga se do 35% od težine rude. Iskorišćenje antimontrisulfida iznosi 50% i u znatnoj meri zavisi od njegova sadržaja u rudi.

Pri većim razmerama proizvodnje primenjuju se plamene peći sa kosim dnom i udubljenjem u nižem delu za prihvatanje tečnog sulfida. Topljenje se izvodi u redukcionoj atmosferi, koja omogućuje oksidaciju antimona. Ona je nepoželjna jer se oksidi antimona rastvaraju u sulfidu, pogoršavajući mu osobine.

Kvalitet dobijenog antimontrisulfida umnogome zavisi o sastavu polazne rude; skoro uvek je u krudumu sadržana izvesna količina železofsulfida, antimontrioksida i metalnog antimona. Oksid i metal nastaju kao rezultat dveju reakcija do kojih dolazi u procesu topljenja:



Ipak se druga reakcija ne može iskoristiti za dobijanje metala, jer se obrazovani SO_2 rastvara u metalu i vraća reakciju ulevo.

Ostatak rude posle stapanja kruduma sadrži ~ 12% Sb i prerađuje se na antimontrioksid. Gubitak antimona pri topljenju kruduma iznosi 30...50%.

LIT.: C. Y. Wang, Antimony, London 1952. M. Sp. i B. Đć.

ANTIMONOVİ SPOJEVI. Antimon (stibium, Sb, at. br. 51, at. tež. 121,75) kemijski je element u Zemljinoj kori vrlo malo raširen; izuzmu li se plemeniti metali, živa, plemeniti plinovi i neki rijetki radioaktivni elementi kao radij, aktinij, polonij itd., antimon ide sa selenom i kadmijem među elemente koji su najmanjim procentom zastupani u prosejčnom sastavu Zemljine kore: ~ 0,00002%. Ipak, budući da se na pojedinim mjestima Zemljine kore nakupio u većoj koncentraciji a otpada i kao nusprodukt pri proizvodnji olova, antimon ima znatnu tehničku važnost, prvenstveno u obliku metala (v. Antimon); u manjoj se mjeri proizvode i upotrebljavaju i neki njegovi spojevi.

Kinezi su već prije 5000 godina poznavali metalni antimon, a upotrebljavali su ga i stari Egipćani, koji su ga smatrali nekom vrstom olova. Mineral antimonit su Egipćani nazivali *stim*, Grci prema tome *stimmis* ili *stibi*, od čega je nastalo latinsko ime *stibium*; u početku XI st. spominje se isti mineral pod imenom *antimonium*, kojemu je porijeklo nejasno. Oba imena prešla su kasnije na element. Naš narod nazivao je antimonit, kao crnilo za obrve, turskim imenom *surma*; i taj naziv prešao je na sam metal — u ruskom jeziku, gdje se antimon zove *сурьма*. Grčko-rimski klasici Pedanios Dioskorides i C. Plinius Secundus prvi su opisali preradu antimonita, koji nazivaju i $\pi\lambda\alpha\tau\upsilon\phi\theta\alpha\lambda\mu\upsilon\nu$ platyofthalmon (koji širi oči), $\kappa\alpha\lambda\upsilon\beta\lambda\epsilon\phi\alpha\rho\nu$ kallyblefaron (koji poljepsava oči) i $\gamma\upsilon\gamma\alpha\iota\epsilon\theta\upsilon\nu$ gynaikeion (žensko) jer se od pradavna upotrebljavao kao mast za oči i kao šminka. Alhemičari upotrebljavali su antimon za odvajanje zlata od srebra. Dobijanje antimonova sulfida (kruduma) iz ruda opširno opisuju L. Ercker (1574) i G. Agricola (1621). Kemiju antimona i njegovu upotrebu u medicini unaprijedili su u XVI i XVII st. Paracelsus (u godinama od 1526 do 1541), A. Libavius (1597). *Basilius Valentinus* (1604) i N. Lémery (1707).

Prirodni antimon je smjesa dvaju izotopa: ^{121}Sb (57,25%) i ^{123}Sb (42,75%). Elektronska konfiguracija spoljnih ljusaka anti-