

Kapitel V.

Wismut.

1. Geschichtliches und Verbreitung.

Der in allen Kultursprachen wiederkehrende Name (engl. bismuth, span. bismuto, ital. bismutto) ist deutschen Ursprungs. Von den verschiedenen Erklärungen erscheint am glaubhaftesten die Ableitung von den in der Schneeberger Revier „Wiesen“ gelegenen Zechen und dem Worte „muten“¹⁾.

Zuerst von Paracelsus (1493 bis 1541) und eingehend von Agricola (1490 bis 1555) als Bisemutum oder plumbum cinereum gekennzeichnet; doch ging die Erkenntnis seines Charakters als selbständiges Metall offenbar später wieder verloren, da noch im 17. Jahrhundert Verwechslungen mit Antimon und Zink vorkamen; seine endgültige Unterscheidung von anderen Metallen erfolgte erst 1739 durch Pott, der es als Nebenprodukt von der Smaltebereitung kannte. Seine Gewinnung erfolgte anscheinend bereits gegen Ende des 15. Jahrhunderts (Verwendung zur „Wismutmalerei“); die ersten überseeischen Wismuterze kamen 1867 nach Europa.

Trotz großer Verbreitung ist die Zahl der bergmännisch wichtigen Fundstätten beschränkt. In Europa haben auch jetzt noch die ältesten, ein besonders reines und reiches (15 bis 43% Bi) Erz liefernden Fund- und Gewinnungsstätten im sächsisch-böhmischen Erzgebirge (Schneeberg, Johanngeorgenstadt) wirtschaftlichen Wert, während ein Vorkommen auf dem Balkan (Knjazewac) von untergeordneter Bedeutung ist. Die Hauptmenge des Wismuts wird heute von Bolivien geliefert (Tasna und Chorolque im Distrikt Potosi, Huanay-Potosi im Distrikt La Paz); die Tasna-Gruben sind in der Lage, den gesamten Weltbedarf allein zu decken. An zweiter Stelle, jedoch stark zurücktretend, kommt China (Prov. Kuantung) und danach schließlich Spanien und Australien in Betracht (Queensland und Neu Süd Wales, daneben Tasmanien, Westaustralien u. a.). Ferner ist von einiger Bedeutung Peru (San Gregorio-Grube, Prov. Junin).

Andere Fundstätten sind: in Europa der Schwarzwald (Wittichen, Sulzburg), Thüringen, Hessen, der Harz, Österreich und die Karpathenländer, Skandinavien (Greysers Klak und Riddarhyttan in Schweden, Modum, Drammen, Gjellebäck in Norwegen), England (Cornwall), Frankreich, Spanien und die Schweiz. Von

¹⁾ Der Name soll bereits im 13. Jahrhundert (Albertus Magnus) bekannt gewesen sein.

außereuropäischen Ländern kommen noch in Betracht: Mexiko (Sinaloa, Guana-juato, Sonora), Brasilien, Chile (Copiapó, Prov. Atacama), Vereinigte Staaten von Nordamerika (Colorado, Utah u. a.), Canada, Japan, Sibirien, Nord- und Südrhodesien usw.

2. Produktion.

Die Angaben sind spärlich und lückenhaft; nach Mitteilung der Metallgesellschaft, Frankfurt a. M., betrug die Produktion in metrischen Tonnen 1924 (1925) in:

	Erz	Metall
Bolivien	399 (544)	170 (?)
Vereinigte Staaten	— —	136 (?)
Spanien	125 (145)	41 (37)
Australien ¹⁾	15,5 (?)	—
Deutschland	100 bis 150 (100 bis 150)	?

Die nicht unerhebliche Produktion Chinas fehlt bei dieser Aufstellung vollkommen.

3. Ausgangsmaterialien.

Die Wismutminerale kommen meist in quarzführenden Gängen im Ur- und Übergangsgebirge (Gneis, Granit, Glimmer- und Hornblendeschiefer), seltener auf Kontaktlagerstätten vor.

Wismutglanz, Bismutin, Bi_2S_3 , mit 81,2% Bi, 18,8% S. Das wichtigste Wismutmineral! Meist mit gediegenem Wismut zusammen auftretend.

Farbe bleigrau bis zinnweiß, metallglänzend. Härte: 2,5. Spez. Gew.: 6,4 bis 6,6. Kristallisiert rhombisch. Erzgebirge, Bolivien, Australien, England, Ungarn, Ver. Staaten usw.

Gediegen Wismut. Steht bezüglich seiner Wichtigkeit an zweiter Stelle. Wie der vorige und mit ihm zusammen primär auftretend. Bi-Gehalt: 95 bis 99,9%. Farbe rötlich- bis silberweiß, häufig bunt angelaufen. Härte: 2 bis 2,5. Spez. Gew.: 9,6 bis 9,8. Kristallisiert hexagonal (rhomboëdrisch). Wichtigste Verunreinigungen: Fe, S, As, Te. Erzgebirge, Bolivien, Skandinavien, Australien, England usw.

An dritter und vierter Stelle, jedoch in ihrer Bedeutung stark zurücktretend, erscheinen

Wismutocker, Wismutblüte, Bismut, Bi_2O_3 , mit 89,6% Bi, ein Verwitterungsprodukt des Wismutglanzes und zusammen mit diesem vorkommend; stets verunreinigt, meist durch Eisen- und Kupferminerale.

Von erdiger Beschaffenheit, selten in Gestalt silberweißer bis grünlichgelber Kristalle von der Härte 1,5, dem spez. Gew. 4,36.

Wismutspat, Bismutit, $n\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot m\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, bas. wasserhaltige Karbonate von wechselnder Zusammensetzung, gewöhnlich amorph. Farbe grauweiß bis strohgelb; sehr spröde. Härte 4 bis 4,5.

¹⁾ Erz und Metall.

Von den vielen übrigen Wismutmineralien, die höchstens als Beimengungen bzw. Verunreinigungen anderer Erze gelegentlich eine Rolle spielen, seien noch erwähnt: Selenwismutglanz, Bi_2Se_3 oder $\text{Bi}_2(\text{Se}, \text{S})_3$; Tetradymit, $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$; Tellurwismut, Bi_2Te_3 ; Cuprobismutit, $3(\text{Cu}_2, \text{Ag}_2, \text{Pb})\text{S} \cdot 4\text{Bi}_2\text{S}_3$; Arsenobismutit, $4\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; Kieselwismut oder Eulytin, $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$; ferner Vanadate, Uranate, Molybdate des Bi.

Erwähnt seien ferner als zum Teil sehr wichtige Ausgangsmaterialien für die Gewinnung gewisse, das Bi in angereichertem Zustand enthaltende Zwischenprodukte, die bei der Verarbeitung anderer Erze, vor allem von Blei-, Kupfer-, Nickel- und Kobalterzen, fallen; so die Elektrolyenschlämme von der Bleiraffination nach Betts (s. S. 167) sowie Wismutglätte und -herd vom Treiben des Reichbleies und vom Feinbrennen des Silbers (Bd. I, S. 104), Bi-haltige Schlämme von der Kupferelektrolyse, Speisen und Abfälle von der Fabrikation der Wismutpräparate.

Der Wismutgehalt der Erze ist sehr verschieden; wohl die reichsten (mit 20 bis 30% Bi) findet man in Bolivien, doch werden auch noch solche mit bis herab zu (1 bis) 2% Bi abgebaut, die dann noch der Aufbereitung unterworfen werden müssen. Da sie meist noch andere wertvolle Mineralien enthalten, so hängt die untere wirtschaftliche Grenze natürlich mit von deren Menge ab. In Bolivien gelten eigentliche Wismuterze mit weniger als 2% Bi als nicht mehr abbauwürdig.

Die Erze sind meist vergesellschaftet mit Zinn- und Silbererzen (z. B. Bolivien, Erzgebirge, Australien), doch kommen häufig auch Kobalt- und Nickel-Arsenerze (z. B. Erzgebirge), Kupfererze (z. B. Mexiko, Balkan) und Bleierze (z. B. Colorado) als Begleiter vor; fast stets besitzen sie einen (häufig recht erheblichen) Gehalt an Edelmetallen.

4. Die für die Gewinnung wichtigsten Eigenschaften des Wismuts und seiner Verbindungen¹⁾.

a) Metallisches Wismut.

Spez. Gew.: 9,8 (fest) und 10,0 (flüssig). Schmelzp.: 271° , grob kristallin erstarrend. Siedep.: 1490° (Ruff und Bergdahl) bzw. 1506° (van Liempt).

Sprödes Metall, das sich auch im reinsten Zustande in der Kälte leicht pulverisieren läßt, von silber- bis grauweißer Farbe mit rötlichem Stich, an der Luft leicht bunt anlaufend, stark zur Kristallisation neigend. Bei 100° gebogen „schreit“ es wie Zinn. Kristallisiert hexagonal (rhombodrisch). Bi ist das am stärksten diamagnetische Metall.

Spez. Wärme bei 18° : 0,0292, bei 280 bis 380° (flüssig): ca. 0,036. Wärmeleitfähigkeit $\lambda = \text{ca. } 0,016 (0^\circ)$. Elektrische Leitfähigkeit 1,3 (Silber = 100). Schmelzwärme ca. 13,0 cal/g. Härte 2,5.

Besitzt i. a. gute Legierbarkeit mit anderen Metallen, mit denen es Legierungen mit den niedrigsten bisher bei Metallen beobachteten Schmelz-

¹⁾ Die Mehrzahl der Angaben ist dem Band „Wismut“ von Gmelins Handbuch (s. Literatur S. 29) entnommen.

punkten bildet (Rosesches, Woodsches Metall u. a.); hierauf und auf seinem härtenden Einfluß auf andere Metalle beruht der wichtigste Verwendungszweck des Metalles.

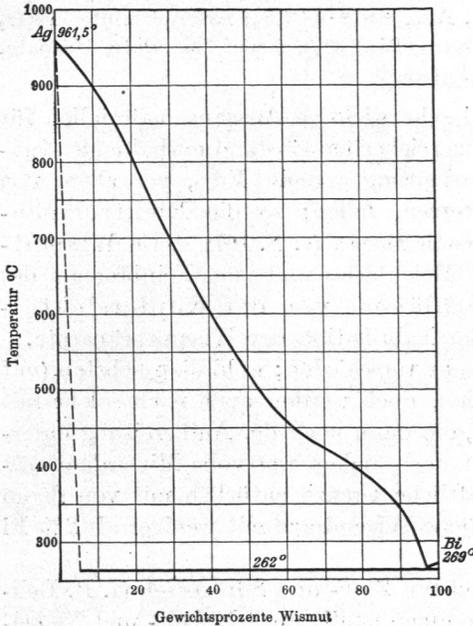


Fig. 1. Erstarrungsschaubild des Systems Silber-Wismut. — Nach Petrenko. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. 1.)

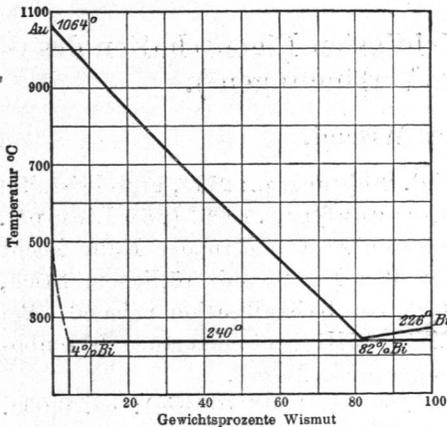


Fig. 2. Erstarrungsschaubild des Systems Gold-Wismut. — Nach Vogel. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. 1.)

tikum mit 56,5% Bi, Schmelzp. 124,6°. Festes Blei vermag ca. 34% Bi, festes Wismut ca. 4% Pb zu lösen.

Ferner beruht auf der Fähigkeit, mit anderen Metallen sehr leicht schmelzende Eutektika zu bilden, die Erscheinung, daß beim Erstarren unreinen Wismuts knopfartige Auswüchse auftreten, welche die Verunreinigungen in angereicherter Form enthalten.

Von Interesse sind hier Legierungen mit

Silber (s. Fig. 1): Vollständige Löslichkeit im flüssigen Zustand; keine Verbindung; Eutektikum mit 2,5% Ag, Schmelzp. 262°. Festes Ag enthält bis 1,5% Bi, Ag in festem Bi unlöslich.

Gold (s. Fig. 2): Vollständige Löslichkeit in flüssigem Zustand; keine Verbindung; Eutektikum mit 18,8% Au, Schmelzp. 240°. Festes Au löst bis zu 4% Bi, Au in festem Bi unlöslich.

Kupfer (s. Bd. I, Fig. 121, S. 299): Vollkommene Löslichkeit im flüssigen, fast vollkommene Unlöslichkeit (unter 0,5% Bi bzw. Cu) im festen Zustand. Neben primär ausgeschiedenem Cu erstarrt stets Bi bei 271°.

Nickel: Vollständige Löslichkeit im flüssigen Zustand; keine primären Verbindungen, ein Eutektikum aus praktisch reinem Bi und mit dessen Schmelzpunkt. Bei 638° soll sich aus der teilweise erstarrten Schmelze eine Verbindung NiBi ausscheiden, bei 472° NiBi₃, doch sind die Verhältnisse noch nicht vollkommen aufgeklärt.

Eisen: Vollständige Unlöslichkeit im flüssigen und festen Zustand.

Blei (s. Fig. 14, S. 36): Vollständige Mischbarkeit im flüssigen Zustand; keine Verbindung; Eutektikum

Zinn: Im flüssigen Zustand bei 416° Mischungslücke zwischen ca. 1 und 83 % Bi, vollständige Mischbarkeit erst von ca. 850° an; primäre Erstarrung bei 416° ,

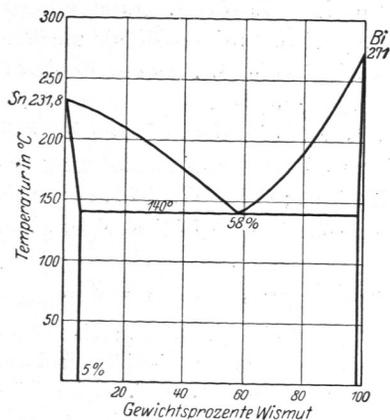


Fig. 3. Erstarrungsschaubild des Systems Wismut-Zinn. — Nach Hikoza Endo. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tabellen, 5. Aufl., Ergänzungsbd.)

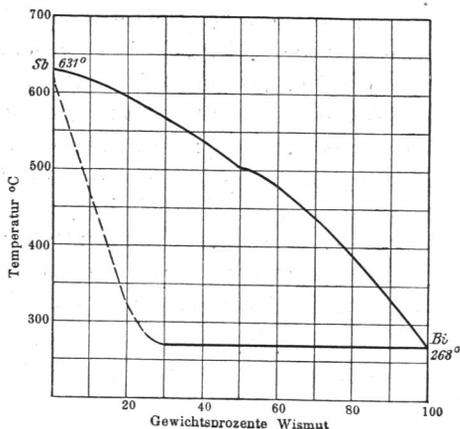


Fig. 4. Erstarrungsschaubild des Systems Wismut-Antimon. — Nach Hüttner & Tammann. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. I.)

sekundäre bei $254,5^\circ$. Festes Bi löst bis zu 3 % Zn, festes Zn kein Bi (das Diagramm zeigt große Ähnlichkeit mit dem der Pb-Zn-Legierungen).

Zinn (s. Fig. 3): Vollständige Löslichkeit im flüssigen Zustand; keine Verbindung; Eutektikum mit 58 % Bi, Schmelzp. $136,5^\circ$. Festes Zinn vermag bis zu 6 % Bi zu lösen, festes Wismut bis zu 0,9 (oder 2,0) % Sn.

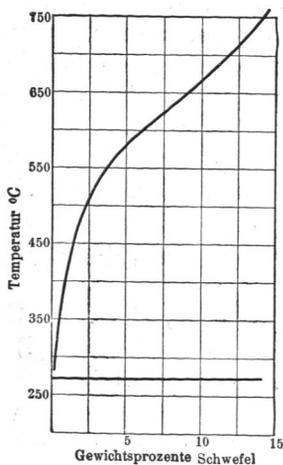


Fig. 5. Erstarrungsschaubild des Systems Wismut-Schwefel. — Nach Aten. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. I.)

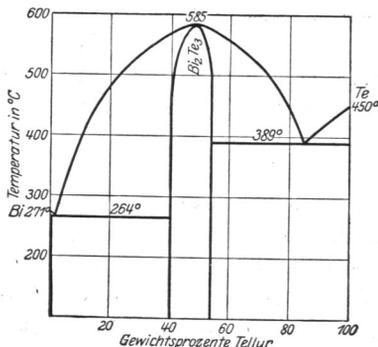


Fig. 6. Erstarrungsschaubild des Systems Wismut-Tellur. — Nach Hikoza Endo. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tabellen, 5. Aufl., Ergänzungsband.)

Antimon (s. Fig. 4): Vollständige Löslichkeit im flüssigen Zustand; keine Verbindung; kein Eutektikum. Festes Antimon löst bis ca. 30 % Bi,

festes Wismut kein Sb. Von ca. 30% Bi ab scheidet sich sekundär reines Bi aus.

Arsen: Vollständige Mischbarkeit im flüssigen Zustand. Eine einzige primäre Erstarrungskurve, die vom Schmelzpunkt des reinen Bi bis zu dem des As ansteigt. Der eutektische Punkt liegt dicht beim Bi. Durch Erhitzen einer Bi-As-Legierung läßt sich As vollständig entfernen.

Schwefel (s. Fig. 5): Das System ist, da Bi_2S_3 beim Schmelzen zum Teil dissoziiert, nur bis 14,5% S untersucht; bis zu dieser Zusammensetzung besteht vollständige Löslichkeit im flüssigen Zustand; keine Löslichkeit von S in festem Bi. Einzige Verbindung: Bi_2S_3 ; Eutektikum mit 0,14% S, Schmelzp. 270° . Die Affinität des Bi zu S ist geringer, als die des Cu, Fe und Hg, größer als die des Cd, Sb(?), Sn, Pb und Zn.

Tellur (s. Fig. 6): Vollständige Löslichkeit im flüssigen Zustand; eine Verbindung: Bi_2Te_3 mit 52,2% Bi, Schmelzp. 585° . Eutektikum Bi- Bi_2Te_3 bei ca. 1% Te, Schmelzp. 264° , Bi_2Te_3 -Te bei ca. 86% Te, Schmelzp. 389° . Keine Löslichkeit im festen Zustand.

Kohlenstoff ist praktisch unlöslich. Mit Silicium bildet sich kein Silicid. Mit Alkalimetallen gute Löslichkeit, mehrere Verbindungen.

Chemische Eigenschaften.

Die beständigsten Verbindungen sind die des dreiwertigen Bi; daneben existieren auch solche, in denen es vier- und fünfwertig auftritt, während die häufig angenommene Existenz von zweiwertigem Bi zweifelhaft ist.

Kristallines Bi bleibt bei gewöhnlicher Temperatur an trockener und feuchter Luft unverändert; beim Erhitzen bilden sich Anlauffarben; es verbrennt erst bei Rotglut zu Bi_2O_3 . Auch Wasserdampf wird erst bei Rotglut zersetzt. Geschmolzenes Bi bedeckt sich mit einer, wahrscheinlich aus einem Gemisch von Bi und Bi_2O_3 bestehenden, grauen Oxidhaut.

Leicht löslich in HNO_3 (spez. Gew. 1,2, 65°) und Königswasser, in konz. H_2SO_4 erst in der Hitze unter SO_2 -Entwicklung, wird von verd. H_2SO_4 kaum angegriffen, von wäßr. HCl nur bei Gegenwart von Sauerstoff und ohne Wasserstoffentwicklung: $4\text{Bi} + 3\text{O}_2 + 12\text{HCl} = 4\text{BiCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ (vgl. weiter unten BiCl_3).

Reagiert mit trockenem SO_2 -Gas, auch in der Hitze, nicht. Im Chlorstrom findet lebhaftere Vereinigung zu BiCl_3 (daneben auch BiCl_2 ?) statt, wenn das Metall in feiner Verteilung vorliegt. Trockenes HCl-Gas greift auch in der Hitze nur sehr wenig an.

Gegen Cu, Hg, Au und Ag ist Bi elektronegativer und vermag diese daher aus Lösungen, in denen sie sich als Ionen befinden, auszufällen.

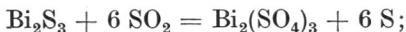
b) Verbindungen des Wismuts.

1) Mit Schwefel.

Wismuttrisulfid, Bi_2S_3 (nat. Wismutglanz, Bismutin, wichtigstes Wismutmineral). Farbe: schwarz- bis bleigrau, kristallisiert rhombisch.

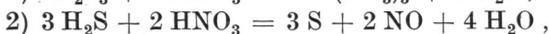
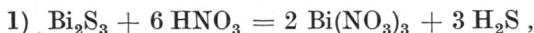
Schmelzp. 718° ; schmilzt unter starker Ausdehnung und teilweiser Dissoziation (von ca. 300° ab), so daß man beim Umschmelzen stets ein Gemisch von Bi_2S_3 und met. Bi erhält. Siedepunkt nicht ermittelt.

Fein gemahlenes Bi_2S_3 oxydiert, an der Luft erhitzt, bei beginnender Rotglut unter Aufglühen zu einem hellgrauen Gemisch von Bi_2O_3 und $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ unter Abgabe von SO_2 . Beim Erhitzen im SO_2 -Strom entsteht ebenfalls Sulfat schon von Temperaturen unterhalb 300° ab (Maximum der Sulfatbildung: ca. 400° mit 62%):

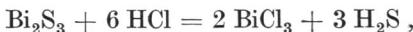


daneben entsteht von ca. 300° an in steigendem Maße met. Bi (bei 800° 87,4%) infolge Dissoziation des Bi_2S_3 . Bei sehr hohen Temperaturen (elektr. Ofen) ist die Dissoziation vollständig.

In verd. HNO_3 schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von S leicht löslich:



HCl wirkt in der Wärme in allen Konzentrationen (bis 1 : 16 H_2O) nach

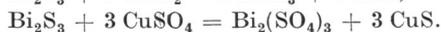


doch muß zur Erzielung gleicher Umsetzungsgeschwindigkeit um so höher erhitzt werden, je verdünnter die Säure ist. Konz. H_2SO_4 zersetzt beim Erwärmen unter SO_2 -Entwicklung:



Alkalihydroxyd- und Ammonsalzlösungen wirken nicht ein; auch Cyanide sind in wässriger Lösung ohne Einfluß. In konz. K_2S -Lösung in der Kälte leicht löslich, in Na_2S -Lösung erst beim Erhitzen in stärkerem Maße.

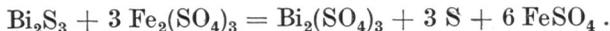
Mit Lösungen von Cu-Verbindungen findet in der Hitze Umsetzung statt:



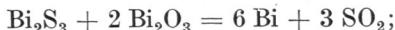
Durch Ferrisalzlösungen erfolgt, schon in der Kälte beginnend, vollständige Auflösung unter S-Abscheidung:



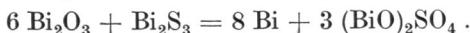
und



Eine Reaktion mit Bi_2O_3 unter Abscheidung von met. Bi findet leicht und bei verhältnismäßig niedriger Temperatur statt:



doch ist die erforderliche Temperatur schon so hoch, daß gleichzeitige Wiederoxydation des erzeugten Metalles erfolgt, wenn nicht in reduzierender bzw. neutraler Atmosphäre (CO_2) oder unter einer Salzdecke gearbeitet wird; daneben entsteht wenig bas. Sulfat:



Ausbeute an met. Bi: ca. 90% der theoretischen.

Mit den Sulfiden anderer Metalle entstehen sog. Sulfobismutite, zu denen auch einige in der Natur vorkommende Mineralien gehören.

Durch längeres Schmelzen mit KCN erfolgt vollständige Umwandlung in Bi.

2. Mit Sauerstoff.

2a. **Wismut(tri)oxyd**, Bi_2O_3 (nat. Wismutocker, Bismut, s. d.).

Farbe hellgelb, wird beim Erhitzen vorübergehend orange gelb und rotbraun (Umwandlung in eine andere Modifikation bei ca. 685°).

Schmelzp. 817° (860°). Sublimiert bei 1010° . Erleidet bei 1750° noch keine Zersetzung. Spez. Gew. 8,28 (25°) bis 8,9 (geschmolzen).

Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom findet bei 300° nur zu ca. $\frac{1}{3}$ Reduktion statt, der Rest des Sauerstoffes wird erst bei bedeutend höherer Temperatur und schwer vollständig entzogen. Die Reduktion durch CO beginnt bereits bei 200° und erreicht bald 100%; außerdem reduzieren leicht: C, CH_4 , KCN (beim Schmelzen), trockenes NH_3 . Beim Schmelzen mit S entsteht zum Teil Bi_2S_3 , beim Erhitzen im H_2S -Strom ein Bi-reicheres Produkt (bzw. ein Gemenge von 2 Bi und 1 Bi_2S_3). Im Chlorstrom bildet sich neben wenig Oxychlorid BiCl_3 . In Berührung mit Wasser unverändert. Leicht löslich in konz. Säuren zu den entsprechenden Bi^{+++} -Verbindungen. In verdünnten Säuren entstehen daneben unlösliche Oxysalze, z. B. nach $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2 \text{HCl} = 2 \text{BiOCl} + \text{H}_2\text{O}$.

In Alkalilaugen auch beim Kochen kaum löslich. Beim Erhitzen im SO_2 -Strom entsteht bei beginnender Rotglut ein schwarzes Pulver, das neben Sulfat wahrscheinlich auch metallisches Bi enthält und bei längerem Erhitzen bei heller Rotglut ein weißes kristallines Produkt, $4\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_2$, ergibt.

Verhalten gegenüber Bi_2S_3 vgl. oben unter Bi_2S_3 .

Porzellan wird von schmelzendem Bi_2O_3 angegriffen (Bildung eines Silikates?).

Al, Cr^{+++} und Fe^{+++} werden durch Bi_2O_3 aus ihren Lösungen als Hydroxyde gefällt, nicht aber Cu, Zn, Fe^{++} , Ni, Co, Mn und Pb (ältere Angabe).

2b. **Wismuthydroxyd**, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Gegen Luft sehr unbeständig, geht unter Wasserabgabe schon bei 100 bis 105° in gelbweißes BiOOH , $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, über. In Säuren löslich; durch H_2S schon bei 140° in Bi_2S_3 übergeführt. Durch wäßr. NH_3 nicht verändert; durch Alkalilösungen beim Kochen in Bi_2O_3 übergeführt.

Andere Oxyde, wie das noch sehr problematische Oxydul, BiO , das Tetroxyd, Bi_2O_4 , und das Pentoxyd, Bi_2O_5 , spielen keine oder nur eine sehr untergeordnete Rolle; letzteres geht schon bei 250° in Bi_2O_4 , dieses bei 305° in Bi_2O_3 über.

e) Salze des Wismuts.

Die meisten Bi-Salze sind zwar in Wasser löslich, doch werden sie in Berührung mit diesem sofort hydrolysiert, und zwar mit steigendem Wasserzusatz in zunehmendem Maße; sie bilden dann in Wasser nicht oder sehr schwer lösliche basische (Oxy-) Salze, die in den betreffenden Säuren mehr oder weniger leicht löslich sind. Man kann die Bi-Salze daher nur in stark

sauren Lösungen in Lösung halten, andererseits ist es möglich, sie aus solchen durch Verdünnen mit Wasser fast quantitativ auszufällen, z. B.:



Ausfällung des Bi aus seinen Lösungen kann auch durch den elektrischen Strom und elektronegativerer Metalle, wie Mg, Zn, Cd, Sn, Fe und Pb, erfolgen. Ferner durch H_2S als Bi_2S_3 , durch Alkali- und Erdalkalicarbonate und durch Hydroxyde als Hydroxyd bzw. bas. Salz.

1. Wismuttrichlorid, BiCl_3 .

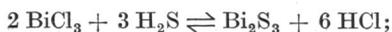
Farbe schneeweiß (gelbe Farbe rührt von Verunreinigungen). Schmelzpt. $232,5^\circ$. Siedep.: 447° , verdampft ohne Dissoziation.

Schmilzt zu einer klaren Flüssigkeit, aus der durch Elektrolyse kein Regulus, sondern nur eine schwarze Suspension von metallischem Bi in BiCl_3 gewonnen wird.

Sehr hygroskopisch. Beim längeren Erhitzen an der Luft auf 120° entsteht BiOCl , mit Schwefel BiSCl . Mit SO_2 keine Wirkung. Im H_2S -Strom erhält man bei mäßiger Temperatur BiSCl , in Rotglut Bi_2S_3 .

Durch Wasser sehr stark hydrolysiert (s. oben), so daß es in der Kälte fast quantitativ ausgefällt werden kann; doch nimmt die hydrolytische Spaltung mit steigender Temperatur ab.

Infolge der Löslichkeit von BiOCl in konz. HCl und der Bildung komplexer wasserlöslicher Doppelsalze von BiCl_3 mit Alkalichloriden und NH_4Cl verhindern solche Zusätze die Ausfällung von unlöslichem BiOCl . Na_2SO_4 hat keinen Einfluß. Durch konz. H_2SO_4 wird BiCl_3 in Sulfat verwandelt. Beim Einleiten von H_2S in eine salzsaure BiCl_3 -Lösung erfolgt vollständige Fällung bis zu einer Konzentration von 14% HCl nach



von ca. 16,4% HCl ab tritt überhaupt keine Fällung mehr ein.

2. Wismutoxychlorid, BiOCl .

Weißes amorphes Pulver, wenn durch Hydrolyse von BiCl_3 entstanden; lichtempfindlich. Färbt sich beim Erhitzen gelb unter teilweiser Zersetzung in Bi_2O_3 und BiCl_3 . Schmilzt bei heller Rotglut unter Abgabe von BiCl_3 -Dämpfen. Die Zersetzung erfolgt nach:



Wird durch Erhitzen im H_2 -Strom zu Bi reduziert:

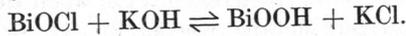


Da (u. a. auch nach Maßgabe der Bildungswärmen) die Alkali- und Erdalkalimetalle größere Affinität zu Cl_2 besitzen als Bi, so ist eine Zerlegung von BiOCl durch deren Oxyde oder Karbonate, also z. B. durch Kalkstein, möglich:



d. h. man kann durch Erhitzen von BiOCl mit einem Alkali- oder Erdalkalikonat oder -oxyd und einem Reduktionsmittel met. Bi erzeugen.

Unlöslich in H_2O , auch in der Hitze, löslich in konz. HCl und HNO_3 (unverändert?), schwerer löslich in H_2SO_4 unter Bildung von Sulfat. Durch verd. KOH nicht angegriffen, durch heiße konz. KOH -Lösung unter Abscheidung von Bi_2O_3 bzw. Bi-Hydroxyd zersetzt:

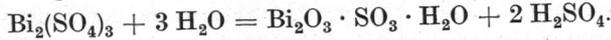


Durch Schmelzen mit KCN vollständig reduziert.

Andere Chlorverbindungen spielen keine Rolle, doch entstehen mit Alkalichlorid- und NH_4Cl -Lösungen wasserlösliche Doppelsalze (s. oben).

3. Wismutsulfat, $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$.

Farbe weiß; kristallin. Ziemlich luftbeständig. Beginn der Zersetzung beim Erhitzen im Luftstrom auf 570° ; unter SO_3 -Abgabe bildet sich zunächst $5 \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4 (\text{SO}_3)_3$, oberhalb 870° zerfällt es weiter in Bi_2O_3 und SO_3 . Mit Wasser bilden sich zunächst lockere pulverförmige Hydrate verschiedener Zusammensetzung, bei längerer Einwirkung entsteht ein basisches Sulfat:



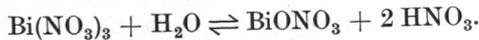
Starkes Erhitzen im H_2 - und NH_3 -Strom führt zur Reduktion zu Metall. Beim Zusammenschmelzen mit S im geschlossenen Tiegel entsteht Bi_2S_3 bzw. ein Gemenge des Sulfides mit met. Bi.

In konz. H_2SO_4 löslich; aus der Lösung kristallisieren je nach Temperatur und Konzentration saure oder basische Sulfate aus. Die sauren Sulfate gehen beim Erhitzen auf 170° in normales Sulfat über; sie sind in verdünnter Säure in der Kälte löslich (Trennung von PbSO_4), Erwärmen der Lösung auf 60° verursacht deren Wiederausscheidung.

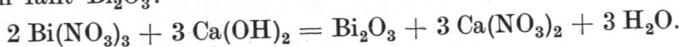
4. Wismutnitrat, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

Farblos, kristallisiert triklin.

Geht schon beim Trocknen unter Abspaltung von H_2O und HNO_3 in bas. Salz über. Auch beim Erhitzen entweicht von 30° ab HNO_3 , bei 75° zerfällt es in eine Flüssigkeit und $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, der Rest des Kristallwassers entweicht bei 150° . Durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zum Teil zu bas. Nitrat zersetzt, und zwar mit steigender Wassermenge in zunehmendem Maße. In verd. HNO_3 mit 8,3% freies N_2O_5 ohne Zersetzung löslich, bei weiterer Verdünnung Trübung. Beim Erhitzen der Lösung Ausscheidung von bas. Salz, das sich beim Abkühlen wieder löst:



Kalkmilch fällt Bi_2O_3 :



5. Wismutsilikate (nat. Eulytin, $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ u. a.).

Über Eigenschaften der natürlichen Silikate ist nichts bekannt. Durch Zusammenschmelzen von Bi_2O_3 und SiO_2 in verschiedenen Verhältnissen zwischen 800 und 1000° erzeugte Silikate lassen sich durch CO und H_2 zu Metall und SiO_2 reduzieren; sie sind löslich in HCl und HNO_3 unter Abscheidung von SiO_2 .

5. Die Gewinnungsmethoden.

Bei reichen Erzen beschränkt sich die Aufbereitung im allgemeinen zunächst auf Handscheidung, zumal gediegen Wismut und Wismutglanz leicht zu erkennen sind. Bei ärmeren komplexen, vor allem Wismut-Zinn-Wolframerzen, ist eine naßmechanische Aufbereitung in Verbindung mit Magnetseparation angezeigt; man erhält dann ein Zinn-Wismut-Konzentrat, aus dem die wertvollen Metalle auf hüttenmännischem Wege gewonnen werden (s. später S. 21); daneben entstehen allerdings meist noch recht unangenehme Mittelprodukte, deren Aufarbeitung häufig Schwierigkeiten bereitet.

Wie schon erwähnt, bilden außer den eigentlichen Wismuterzen verschiedene von der Verhüttung anderer Bi-haltiger Erze stammende Zwischen- und Abfallprodukte, in denen sich das Bi angereichert hat, ein außerordentlich wichtiges Ausgangsmaterial, auf das bei Besprechung der Gewinnungsmethoden weitgehend Rücksicht zu nehmen ist. Da das Metall einen verhältnismäßig hohen Wert besitzt, so dürften auch solche Verfahren noch als ausführbar erscheinen, die sich bei weniger wertvollen Metallen nicht mehr lohnen; außerdem liegt die untere Grenze des Wismutgehaltes, bei der eine Verarbeitung noch wirtschaftliche Vorteile bietet, verhältnismäßig tief, so daß man i. a. solche Produkte, die in anderen Betrieben als Abfälle betrachtet werden, noch einer Weiterverarbeitung unterzieht. Sein hoher Wert hindert allerdings nicht, daß mit Rücksicht auf die geringe Aufnahmefähigkeit des Weltmarktes für Wismut an manchen Erzeugungstätten, wie z. B. in Bolivien, noch ein rechter Raubbau getrieben wird.

Ganz prinzipiell verarbeitet man die eigentlichen Wismuterze trotz der großen Flüchtigkeit des Bi als Metall und mehr noch als Oxyd auf trockenem Wege. Dies hängt mit der geringen Löslichkeit des Metalles und seiner Verbindungen in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, in erster Linie also in verdünnten Säuren, zusammen. Ein Arbeiten mit den sonst erforderlichen konzentrierten Säuren ist mit Rücksicht auf die schwierige Materialfrage, zumal wenn es sich um reichere Erze und damit um bedeutendere Mengen des Lösungsmittels handelt, das größere Übel, während sich die Verdampfungsverluste bei vorsichtigem Arbeiten und guter Kondensation weitgehend herabsetzen lassen. Für sehr arme Produkte und häufig auch zur Trennung von anderen Metallen läßt sich allerdings der nasse Weg kaum vermeiden; dabei findet die Abscheidung des Bi aus seinen Lösungen meist in Form von Oxychlorid statt, das schließlich durch einen Schmelzprozeß auf Metall verarbeitet werden muß, so daß man dann auch von einem kombinierten naß-trockenen Weg sprechen kann.

Schwefelerze können nach vorhergehender Abröstung reduzierend verschmolzen oder durch ein anderes Metall („Niederschlagsarbeit“) zerlegt werden. Aus reichen, gediegen Wismut enthaltenden Erzen wurde früher das Metall, wenigstens zum Teil, ausgeseigert; heute erfolgt ihre Verarbeitung wohl ausschließlich zusammen mit den Schwefelerzen. Dasselbe gilt von den oxydischen Erzen, soweit sie nicht, wie z. B. manche reiche, Wismutocker führende Vorkommen des sächsischen Erzgebirges, für sich reduziert werden können.

Bei Verarbeitung wismuthaltiger Erze anderer Metalle, in denen also das Bi, wenigstens der Menge nach, eine untergeordnete Rolle spielt, richtet sich die anzuwendende Methode natürlich nach deren Zusammensetzung. Dasselbe gilt von der Weiterverarbeitung der das Bi in angereichertem Zustande enthaltenden Zwischenprodukte. Häufig bildet allerdings das Bi eine unangenehme Verunreinigung und es handelt sich dann weniger um die Gewinnung als um die Unschädlichmachung bzw. Entfernung dieses Metalles.

Bei den trockenen Prozessen gewinnt man fast immer ein unreines Rohwismut, das je nach Reinheit auf nassem Wege oder unmittelbar anschließend trocken raffiniert werden muß. Die elektrolytische Raffination kommt wohl nur für die Trennung von den Edelmetallen in Betracht.

Aus dem Gesagten ergibt sich für die Gewinnungsmethoden des Wismuts folgende Einteilung:

- A. Die Erzeugung von Rohwismut
 - I. aus eigentlichen Wismuterzen;
 - II. aus wismuthaltigen Erzen und Zwischenprodukten.
- B. Die Erzeugung von Reinwismut

A. DIE ERZEUGUNG VON ROHWISMUT.

I. Die Verarbeitung von Wismuterzen.

a) Der trockene Weg.

Wie bereits erwähnt, spielt dabei die große Flüchtigkeit des Bi_2O_3 und des met. Bi, die ja bereits unterhalb des Siedepunktes einsetzt, eine besonders wichtige Rolle. Es ist daher, vor allem so lange noch Bi_2O_3 vorliegt, nicht angezeigt, bei so hohen Temperaturen zu arbeiten, wie sie für die Gewinnung weniger flüchtiger Metalle angewendet werden können. Außerdem ist es wichtig, sowohl die Beschickung, als auch das erzeugte Metall weitgehend vor allen Einflüssen zu bewahren, welche eine Verdampfung bewirken bzw. begünstigen. Aus diesem Grunde erscheint die Verwendung des Schachtofens, der ja sonst als Reduktionsapparat in erster Linie in Betracht kommt, unzweckmäßig, da in ihm wegen der hohen und nur schwer kontrollierbaren Temperatur und wegen des ständigen Abtransportes der Dämpfe die Bedingungen für eine Verdampfung besonders günstig sind. Ferner ist man gezwungen, mit Schlacken zu arbeiten, die einen wesentlich niedrigeren Schmelzpunkt besitzen, als die sonst üblichen FeO-CaO-Silikate; dies erreicht man durch Erzeugung von Alkalisilikatschlacken bzw. durch Zuschlag von Soda oder Flußspat. Bei Verwendung eines Flammofens erreicht man dadurch gleichzeitig, daß die an der Oberfläche zuerst schmelzende Beschickung sich rasch mit einer Schicht geschmolzener Schlacke bedeckt, welche sie vor Verstäubung und Verdampfungsverlusten bewahrt. Die hohen Kosten für den Sodazuschlag werden durch die geringeren Verluste mehr als ausgeglichen.

Reine Alkalisilikatschlacken besitzen zwar einen sehr niedrigen Erweichungspunkt, werden aber infolge des bei ihnen in besonders starkem Maße auftretenden

Glascharakters erst bei verhältnismäßig hohen Temperaturen dünnflüssig; es ist daher stets zweckmäßig, auf gemischte Silikate hinarbeiten und, wenn genügende Mengen FeO oder CaO in der Gangart fehlen, noch etwas Kalkstein zuzuschlagen.

Ein besonderer Unterschied zwischen der Verarbeitung von sulfidischen und oxydischen Erzen bzw. solchen, die gediegen Wismut enthalten, wird praktisch kaum gemacht, da die eigentlichen Wismuterze fast stets Bi_2S_3 enthalten und die Verarbeitung reiner Oxyderze sich in nichts von der der abgerösteten Schwefelerze unterscheidet. Es mag daher genügen, wenn im folgenden die Verarbeitung der Sulfiderze allein ausführlich behandelt wird, die ja außerdem gegenüber den anderen eine überragende Bedeutung besitzen.

Die heute gebräuchlichste Verarbeitungsmethode besteht in der Reduktion nach Abröstung, also dem Röst-Reduktionsverfahren, das ja auch für die Bleierze, mit denen die Wismuterze ihrem Verhalten nach die größte Ähnlichkeit besitzen, fast allein in Betracht kommt. Daneben spielt die Zersetzung von Bi_2S_3 durch met. Eisen nach dem Prinzip der Niederschlagsarbeit eine mehr untergeordnete Rolle. Die Röstreaktionsarbeit scheint nirgends ausgeführt zu werden; der Grund ist ohne weiteres ersichtlich, wenn man bedenkt, wie große Verdampfungsverluste schon bei der Gewinnung des Bleies nach dieser Methode entstehen; außerdem sind Wismuterze, die so reich sind, daß sie sich dafür eignen, sehr selten, es sei denn, daß man durch Ausseigern des Wismutglanzes eine Anreicherung vorausschiekt. Auch die Ausnutzung der Dissoziation des Bi_2S_3 , an die man denken könnte, scheint wenig erfolgversprechend, da sie vollständig ja erst bei einer Temperatur oberhalb des Siedepunktes des Wismuts erfolgt und außerdem eine Rückschwefelung beim Abkühlen des Bi-S-Dampfes zu befürchten ist, soweit man nicht in Gegenwart von Luft arbeitet und dann nicht nur den S, sondern auch das erzeugte Bi oxydiert.

Wegen der auch bei vorsichtigstem Betrieb nicht zu vermeidenden Verdampfungsverluste ist bei allen trockenen Verfahren eine gute Kondensationseinrichtung für die Ofengase unbedingtes Erfordernis.

Über Einzelheiten der Verfahren sind leider in der Literatur nur äußerst dürftige Angaben zu finden; so ist z. B. über die heutige Arbeitsmethode der bolivianischen Hütten so gut wie nichts bekannt¹⁾.

1. Die Röstreduktionsarbeit.

Sie kommt ohne weiteres in Betracht für gemischte sulfidisch-oxydische Erze; aber auch bei Verarbeitung reiner Sulfiderze besitzt sie gegenüber der Niederschlagsarbeit gewisse Vorzüge, so vor allem den geringeren Steinfall und die Möglichkeit, mit verhältnismäßig niedriger Temperatur auszukommen. Andererseits ist die Röstung, vor allem eines sehr reichen Erzes, wegen des niedrigen Schmelzpunktes des Bi_2S_3 nicht leicht und daher auch nicht

¹⁾ Vor kurzem brachte Frick (M. & E. 25, 1928, S. 550) eine Beschreibung der in den achtziger Jahren des vorigen Jahrhunderts üblichen Arbeitsweise, die jedoch inzwischen überholt sein dürfte.

billig, weshalb anzunehmen ist, daß die Niederschlagsarbeit unter Umständen zur Verarbeitung sehr reicher Erze auch heute noch in Betracht kommt; ferner gestattet diese, Arsen und Antimon, die beim reduzierenden Schmelzen leicht ins Metall gehen, in Gestalt einer Speise abzuscheiden und so aus dem Betrieb zu entfernen, weshalb sie bei Anwesenheit dieser Verunreinigungen bevorzugt werden dürfte.

Über

die Röstung

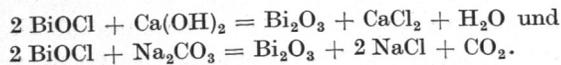
und die dabei verwendeten Öfen ist so gut wie nichts bekannt. Wegen der leichten Schmelzbarkeit des Bi_2S_3 und vor allem der bei dessen Dissoziation entstehenden oder bereits im Erz vorhandenen $\text{Bi}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Gemenge sowie wegen der gegen Ende des Prozesses mit steigendem Bi_2O_3 -Gehalt der Beschickung zunehmenden Verflüchtigungsgefahr muß die Röstung, zumal wenn es sich um sehr reiche Erze handelt, außerordentlich langsam und vorsichtig ausgeführt werden; die Temperatur soll möglichst niedrig sein, so daß bei Anwesenheit anderer Sulfide, die eine höhere Rösttemperatur erfordern, von einer Totröstung wohl kaum die Rede sein kann und man daher dann stets mit Steinfall beim Verschmelzen des Röstgutes rechnen muß. Um eine Zerlegung von die Steinmenge unnötig erhöhenden Sulfaten zu bewirken, wird während der Röstung von Zeit zu Zeit etwas Kohle beigemischt. Ein häufiges Durchkrählen zur Vermeidung des Zusammenbackens ist ebenfalls erforderlich.

Aus den angeführten Gründen scheidet die Abröstung nach dem Prinzip der Sinterröstung (s. S. 51 und Bd. I, S. 205ff.) ganz aus und auch die Verwendung mechanischer Drehtrommel- und Telleröfen kommt kaum in Betracht; man ist also auf Handfortschaufler (s. Bd. I, S. 191) angewiesen, die häufig zur besseren Kondensation der Verdampfungsprodukte als Muffelöfen ausgebildet sind; die Arbeit wird dadurch natürlich recht teuer. Als Röstdauer wird z. B. 24 Stunden angegeben.

Die Schmelzarbeit.

Dieser Arbeit kann man natürlich auch etwa vorhandene Oxyderze sowie alle im eigenen Betrieb fallenden oder gekauften oxydischen Zwischenprodukte zusetzen. Hierher gehört vor allem das bei der nassen Verarbeitung von Rückständen usw. fallende Oxychlorid; es muß, da es in der Hitze z. T. in das stark flüchtige BiCl_3 übergeht, vorher von Chlor befreit werden.

Dies geschieht am besten durch Anrühren mit Kalkmilch oder Soda und wenig Wasser zu einem steifen Brei, der anschließend in einer flachen eisernen Pfanne kalziniert wird:



Als Schlackentyp wählt man ein Sesqui- bis Bisilikat, in dem ein Teil der Basen Na_2O ist; es gelingt so, Schlacken zu erzielen, die schon bei 1000° sehr dünnflüssig sind. Sie sollen zur Gewinnung eines reinen Metalles schwach sauer sein und sich dem Bisilikat nähern. Außer Soda, Kalk und Flußspat wird häufig noch etwas met. Eisen zugesetzt, d. h. eine gemischte Reduktions-Niederschlagsarbeit ausgeführt, um noch vorhandenes oder durch Reduktion von Sulfat entstehendes Bi_2S_3 zu zerlegen; man erreicht dadurch

gleichzeitig bei Anwesenheit von As und Sb deren Ausscheidung in Form von Speise.

Wie bereits erwähnt, ist der Schachtofen als Schmelzapparat unzweckmäßig; abgesehen von den großen bei seiner Verwendung unvermeidlichen Verdampfungsverlusten ist er für das feine im Fortschaufler erzeugte Röstgut nicht geeignet und liefert, wie die Erfahrung gelehrt hat, eine reiche Schlacke. Je nach der Menge des zu verarbeitenden Röstgutes wählt man daher den Flamm- oder den Tiegelofen. Jener ist zwar billiger im Betrieb und daher für großen Durchsatz geeigneter, doch sind wegen der großen Oberfläche der Beschickung die Verdampfungsverluste größer, die sich bei richtiger Arbeit im Tiegel weitgehend vermeiden lassen. Immerhin läßt sich die Hauptmenge des verdampften Bi in einer guten Kondensation auffangen. Bei kleinen Betrieben, die nicht so viel Material zur Verfügung haben, um dauernd einen Flammofen in Betrieb zu halten, ist jedoch mit Rücksicht auf den durch die Aufstapelung von Röstgut bedingten Zinsverlust und die gesteigerten Kosten eines nur gelegentlichen Ofenbetriebes das Verschmelzen im Tiegel sicher vorzuziehen.

Das feinkörnige Röstgut wird mit den ebenfalls gemahlene Zuschlägen und 3 bis 6% Reduktionskohle gut gemischt und (bei Verwendung eines Flammofens in schwach angefeuchtetem Zustande) eingetragen. Die Reduktionskohle soll möglichst rein, aschearm und schwefelfrei sein.

Beispiel einer Beschickung.

Röstgut (mit 22,5% Bi)	100,0	Gew.-Tle.
Soda	92,7	„
Eigene Schlacke	38,6	„
Kohle	5,5	„

Bei Verwendung von Flammöfen muß berücksichtigt werden, daß das erzeugte Rohwismut äußerst dünnflüssig ist und infolgedessen ein gestampfter Herd sich rasch mit Metall vollsaugt, das sich so für lange Zeit der Realisierung entzieht und wegen seines Wertes einen erheblichen Zinsverlust bedingt; es empfiehlt sich daher, den Herd auszumauern, da dann die aufgenommene Metallmenge bedeutend geringer ist. Um ein Durchsickern von Metall durch die Feuerbrücke zu verhindern, muß diese noch besonders, am besten durch einen Wasserkasten, gekühlt werden. Wegen der stark korrodierenden Eigenschaft der Alkalischlacke ist die Haltbarkeit des Herdmaterials sehr gering; am besten eignet sich eine hochbasische Auskleidung.

Um die genannten Nachteile auf ein Minimum herabzusetzen hat Borchers einen kleinen Flammofen gebaut, der einen nach Art eines englischen Treibofens leicht auswechselbaren Herd besitzt (s. Fig. 7) und sich gut bewährt haben soll.

Vor Inbetriebnahme eines neuen Herdes empfiehlt es sich, in diesem ein Schlackenbad einzuschmelzen, damit die eingetragene Beschickung sofort von flüssiger Schlacke bedeckt wird; während des Betriebes läßt man dann stets eine gewisse Schlackenmenge im Ofen. Nach Eintragen der Charge wird zunächst ca. 2 Std. bei Rotglut mit reduzierender Flamme geschmolzen

und erst gegen Schluß, wenn alles Bi_2O_3 reduziert ist, die Temperatur zur Erzielung einer dünnflüssigen armen Schlacke weiter gesteigert.

Das Abstechen erfolgt in konische eiserne Töpfe am tiefsten Punkt der Sohle; es findet dann eine Trennung der Schmelzprodukte nach dem spezifischen Gewicht statt. Nach dem Erkalten werden die Töpfe durch Kippen entleert und die Produkte auseinandergeschlagen; oder man sticht vor Entleeren das länger flüssig bleibende Wismut durch ein mit Ton verschlossenes Loch am Boden des Topfes ab.

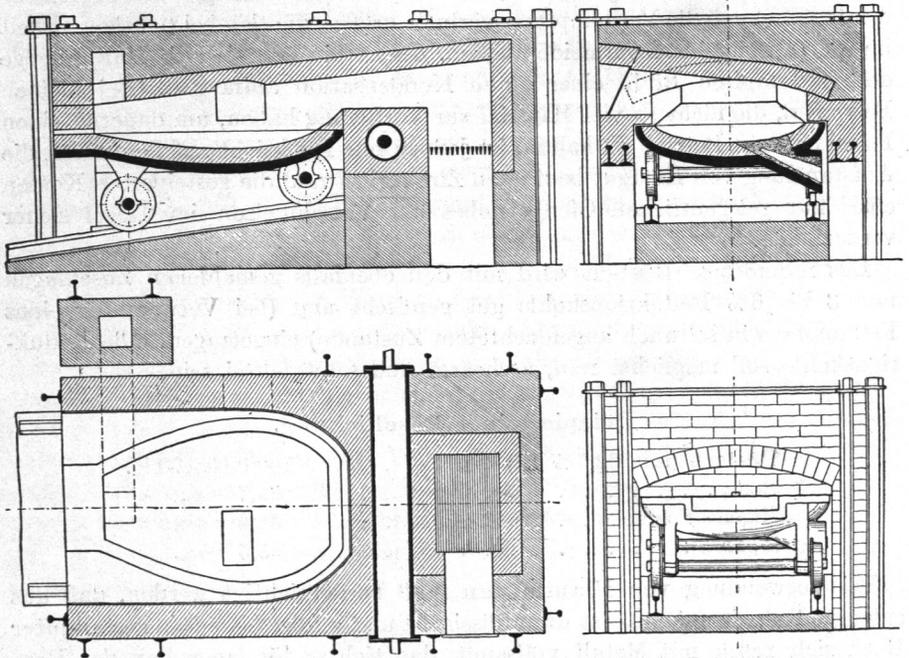


Fig. 7. Flammofen nach Borchers zum reduzierenden Verschmelzen von Wismuterzen. (Aus Borchers, Zinn, Wismut, Antimon.)

Die benutzten Tiegel bestehen am besten aus Schamotte mit 60 bis 70% SiO_2 , der noch 20 bis 26% Tonerde und zur Erhöhung der Feuerfestigkeit häufig bis zu 20% Graphit oder Holzkohle beigemischt werden.

Eigentliche Graphittiegel eignen sich weniger, da ihre Haltbarkeit infolge des stark korrodierenden Einflusses der Alkalischlacke auf den als Bindemittel dienenden Ton kaum höher ist und jedenfalls in keinem Verhältnis zu dem hohen Preis steht; außerdem wird der erzeugte Regulus durch Graphit stark verunreinigt. Die ebenfalls sehr teuren Eisentiegel halten zwar der Schlacke stand, werden aber durch den fast stets fallenden Stein rasch zerstört.

Die früher und wohl auch heute noch an manchen Orten beliebte Aufstellung der Tiegel in Windöfen ist unzweckmäßig, weil sie bei nicht sehr sorgfältigem Anheizen und beim Nachsetzen kalten Brennstoffes leicht springen, was große Verluste zur Folge hat. Besser ist daher die Verwendung eines Ring-

ofens mit Gasheizung nach Art der Porzellanbrennöfen, etwa in der von Borchers vorgeschlagenen Ausführung (Fig. 8), die auch in die Praxis Eingang gefunden hat. Außer einer weitgehenden Schonung der mit dem Brennstoff nicht direkt in Berührung kommenden Tiegel besitzt er den Vorteil einer besseren Ausnutzung des Heizmaterials, dessen Verbrauch dadurch herabgesetzt wird; außerdem läßt sich so jeglicher Austritt von Dämpfen in den Arbeitsraum vermeiden.

Der Ofen besitzt 6 Abteilungen, von denen jede 12 bis 16 Tiegel (300 mm hoch, oben 300 mm, unten 150 mm äußerer Durchmesser) aufnimmt. Beschicken und

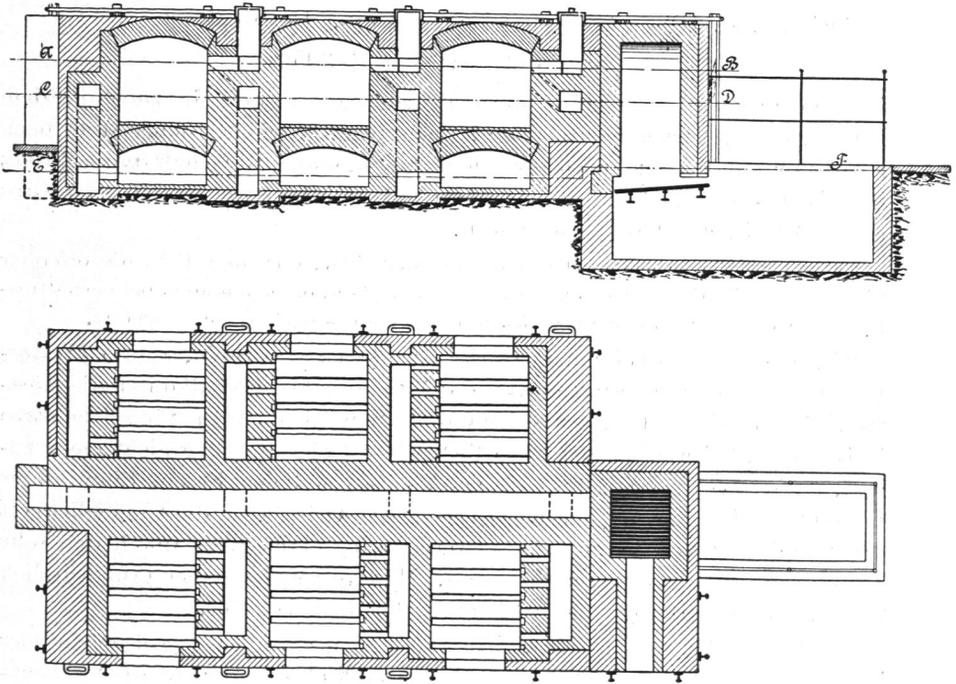


Fig. 8. Ringofen nach Borchers zum reduzierenden Verschmelzen von Wismuterzen in Tiegel. (Aus Borchers, Zinn, Wismut, Antimon.)

Entleeren der Abteilungen in zyklischer Reihenfolge. Heizung durch einen gemeinsamen kleinen Generator; Vorwärmung der Sekundärluft dadurch, daß man sie durch eine zur Abkühlung bestimmte Abteilung führt; Vorwärmung der frisch besetzten Abteilungen durch die Abhitze der in Betrieb stehenden.

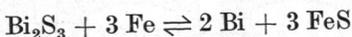
Natürlich lassen sich auch andere Schmelzöfen verwenden, so z. B. die sonst zur Smaltegewinnung dienenden Hafenoöfen.

Die Produkte des Schmelzprozesses sind: Rohwismut, stets unrein, muß noch einen besonderen Raffinationsprozeß durchmachen (s. unten S. 23). Stein mit 5 bis 8% Bi; wird gemahlen, geröstet und für sich (oder mit einer der nächsten Chargen) nochmals verschmolzen, bis sein Bi-Gehalt nur noch 1 bis 2% beträgt; Weiterverarbeitung erfolgt dann auf nassem Wege. Speise;

wegen ihrer Weiterverarbeitung s. unten S. 22. Schlacke wird zum Teil ständig repetiert; über eine etwaige Weiterbehandlung sowie über den Bi-Gehalt der abgesetzten Schlacke ist nichts bekannt. —

2. Die Niederschlagsarbeit.

Sie beruht auf der Umsetzung von Bi_2S_3 mit einem Metall, das eine größere Affinität zum Schwefel besitzt als Wismut. Am geeignetsten, da am billigsten, ist Eisen, das meist in Form von Feil- oder Drehspänen Verwendung findet und dort, wo solche nicht zur Verfügung stehen, auch während des Schmelzprozesses selbst durch Reduktion von zugesetztem oxydischem Material, z. B. Eisenerz, erzeugt werden kann. Die Reaktion



ist umkehrbar und verläuft mit steigender Temperatur in zunehmendem Maße von links nach rechts. Der so gewonnene Stein ist daher stets noch ziemlich wismutreih; doch soll es möglich sein, seinen Bi-Gehalt durch Zusatz von Alkali- oder Erdalkalisulfiden (durch Reduktion von Na_2SO_4 oder Gips erzeugt) weitgehend herabzudrücken.

Es entstehen dann Doppelsulfide von Na_2S bzw. CaS und FeS , die offenbar nicht mehr mit Bi zu reagieren vermögen, so daß die Reaktion auch bei verhältnismäßig niedriger Temperatur vollständig von links nach rechts verläuft.

Wegen des unvermeidlichen starken Entfalles von Stein, dessen Weiterverarbeitung Kosten verursacht, ist das Verfahren fast überall durch die Röstreduktionsarbeit verdrängt und kommt heute wohl nur noch für solche Erze in Betracht, bei welchen der hohe Bi_2S_3 -Gehalt eine Röstung nicht mehr zuläßt, sowie in Verbindung mit jener bei As- und Sb-reichen Erzen. Ein weiterer Grund für seine Abschaffung mag an manchen Orten auch die Unmöglichkeit der Benutzung von Flammöfen gewesen sein, deren Herd durch den sehr FeS-reichen Stein rasch zerstört wird. Man verwendet daher grundsätzlich Tiegel, was den Betrieb natürlich ebenfalls stark belastet.

Handelt es sich um eine Hütte, der eine Schmelzbasis von gleichbleibender Zusammensetzung nicht zur Verfügung steht, die also gezwungen ist, viele und oft sehr kleine Erzposten von wechselnder Zusammensetzung zu verhütten, so wartet man mit Rücksicht auf die bei längerer Lagerung entstehenden Zinsverluste meist die Fertigstellung einer Gesamtanalyse nicht ab, sondern ermittelt die erforderliche Zuschlagsmenge rein empirisch durch einen Schmelzversuch im Kleinen. Dabei wird die auf Grund des Bi-Gehaltes geschätzte Menge der Gangart als SiO_2 angenommen und durch je eine Probeschmelze von 50 bis 100 kg auf ein Singulo-, ein Sesqui- und ein Bisilikat hingearbeitet. Man kann dann gleichzeitig das voraussichtliche Ausbringen an Metall bzw. die Verschlackungsverluste beurteilen. Auch die beim trockenen Probieren, das ja den praktischen Verhältnissen nachgebildet ist, gemachten Beobachtungen geben häufig wertvolle Fingerzeige für die Ausführung des Prozesses.

Bezüglich der Zuschläge gilt das oben bei der Reduktionsarbeit Gesagte mit dem Unterschied, daß außerdem noch die dem Bi_2S_3 -Gehalt entsprechende Eisenmenge in Gestalt von Metall oder in oxydischer Form (mit der nötigen Menge an Reduktionsmittel) zugesetzt wird. Ferner ist zur Erzeugung eines

Bi-armen Steines ein Zuschlag von Glaubersalz, Gips oder Soda (das mit Schwermetallsulfiden ebenfalls Na_2S bildet) mit der erforderlichen Menge an Reduktionskohle zweckmäßig.

Zur praktischen Ausführung eignet sich der oben (S. 17) beschriebene Ringofen, sowie, in kleineren Betrieben, jeder Tiegelofen.

3. Die Seigerarbeit.

Das älteste, früher im Erzgebirge ausgeführte Verfahren, das in einem Ausseigern des im Erz vorhandenen gediegenen Wismuts bestand und so auf die einfachste und rascheste Weise Metall lieferte; es wird heute kaum mehr angewendet, da die Rückstände stets noch so reich sind, daß sie noch wie ein rohes Erz weiter verarbeitet werden müssen. Natürlich kam das Verfahren nur für sehr reiche, met. Bi enthaltende Erze in Betracht.

Ausführung in schräg liegenden Röhren oder Muffeln, die von außen geheizt werden; auch Tiegel kamen zur Verwendung. Beschreibung und Abbildung der verwendeten Röhrenöfen s. Schnabel, Handbuch Bd. II, S. 461 ff.

b) Der nasse Weg.

Die direkte Behandlung von Wismuterzen mit Lösungsmitteln erfolgt sehr selten und ist im allgemeinen beschränkt auf armes oxydisches (Wismutocker und Wismutspat enthaltendes) Material. Als Lösungsmittel dient meist HCl .

Verfahren von Darling: Verarbeitung chinesischer Erze mit 58 % Bi_2O_3 , 5 % Sb und 0,14 % As; Bi + Sb + As durch Behandeln mit warmer HCl gelöst, Bi + Sb durch met. Fe gefällt, As bleibt in Lösung, die evtl. nochmals zum Behandeln frischen Erzes verwendet werden kann. Der (Bi + Sb)-Niederschlag enthält Bi als $\text{Bi}(\text{OH})_3$, in 15proz. HCl gelöst, wobei Sb nicht angegriffen wird; aus der Lösung Bi durch Verdünnen mit Wasser als BiOCl gefällt. Dieses nach dem Waschen und Trocknen mit Holzkohle, Kalk und Flußspat in Eisentiegeln reduziert.

Ein ähnliches Verfahren diente nach Cornat zur Verarbeitung französischer Erze, die Bi als Wismutspat enthalten, daneben As, Sb, Pb und Fe; die neutrale HCl -Lösung wurde mit met. Fe behandelt, der Niederschlag direkt in Graphittiegeln unter Kohledecke verschmolzen.

Das Verfahren der Hydro-Elektrisk Kvaelstof A. B. bedient sich zur Laugung von armen Erzen mit 0,5 bis 0,75 % Bi verdünnter HNO_3 , wobei ein Gehalt an Bi_2S_3 nicht schadet; Ausfällung durch Zusatz von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ unter Gewinnung von Kalksalpeter als Nebenprodukt.

II. Die Verarbeitung wismuthaltiger Erze und Zwischenprodukte.

Die Wismut als Nebenbestandteil enthaltenden Erze anderer wertvoller Metalle werden prinzipiell zunächst ohne Rücksicht auf den Bi-Gehalt verarbeitet (eine Ausnahme machen die Zinnerze, bei denen aus den S. 184 auseinander gesetzten Gründen vor der Verhüttung auf trockenem Wege eine möglichst weitgehende Entfernung von Verunreinigungen erfolgt). Es handelt sich also im folgenden hauptsächlich um die Verarbeitungsmöglichkeiten von Zwischenprodukten, in denen sich das Bi so weit angereichert hat, daß es sich verlohnt, sie zur Gewinnung dieses Metalles einem besonderen Arbeitsgang zu unterwerfen.

a) Bleierze.

Das Bi sammelt sich infolge seiner denen des Pb sehr ähnlichen Eigenschaften im Werkblei an, aus dem es nur sehr schwer zu entfernen ist. Handelt es sich um höhere Bi-Gehalte (ca. 1% und darüber), so verlohnt sich die elektrolytische Raffination des Werkbleies nach Betts (s. S. 167). Dabei gewinnt man neben reinem Elektrolytblei einen die Verunreinigungen, also auch das Bi und die Edelmetalle, enthaltenden Elektrolytschlamm. Dieser wird (s. S. 170) nach dem Auswaschen und Trocknen in einem kleinen Flammofen reduzierend eingeschmolzen, die gewonnene Legierung sehr vorsichtig oxydierend raffiniert (s. S. 123), wobei As, Sb und Pb einen Abzug bilden, der praktisch frei von Bi ist und flüssig abgezogen werden kann. Zurück bleibt eine das Bi, Cu, Te und die Edelmetalle enthaltende Legierung. Durch eine Art Treibeprozess gelingt es, die unedleren Metalle Bi und Cu sowie das Te zu oxydieren und von den Edelmetallen zu trennen, die als Blicksilber zurückbleiben und weiter geschieden werden (s. Bd. I, S. 133ff.). Die Weiterverarbeitung der zerkleinerten Oxydschlacke erfolgt durch ein reduzierendes Verschmelzen unter Zuschlag von Glaubersalz und Feinkohle oder -koks in einem kleinen Flammofen; man gewinnt ein unreines Wismut, während Cu und Te einen Na_2S -haltigen Stein bilden, der zusammen mit der Alkalischlacke zur Gewinnung des noch darin enthaltenen Bi sowie des Cu und Te weiter verarbeitet wird. Das Rohwismut geht in die Wismutraffination.

Ist der Bi-Gehalt des Werkbleies so niedrig (unter 1%), daß sich die Bleielektrolyse nicht lohnt, so kann Trennung in eine Bi- und Ag-reiche und in eine Bi- und Ag-arme Legierung durch das Pattinson-Verfahren (siehe Bd. I, S. 96) erfolgen, das allerdings heute nur noch in Halsbrücke ausgeführt wird; die dort gewonnene Bi-reiche Mutterlauge wird abgetrieben und ergibt schließlich eine laugefähige Wismutglätte (s. unten). Überall dort, wo, wie ja fast stets der Fall, die Entsilberung des Werkbleies nach Parkes, also ohne Trennung von Pb und Bi, erfolgt, sucht man alles Bi-haltige Bleimaterial der eigentlichen Bleiarbeit fern zu halten und gibt es in eine Arbeit, die direkt ein treibewürdiges Reichblei liefert (s. Bd. I, S. 75), welches das Bi aufnimmt. Beim Abtreiben dieses Produktes findet gegen Ende des Prozesses in zunehmendem Maße Oxydation des Bi statt, und man erhält schließlich vor Auftreten des Blicksilbers eine schwarze, sehr Bi-reiche Wismutglätte, die auf nassem Wege auf Bi verarbeitet werden kann.

Die beim Treiben fallende Glätte reichert sich nur allmählich an Bi an, so daß zwischen der zuerst fallenden Bi-freien und der eigentlichen Wismutglätte alle Übergänge im Bi-Gehalt bestehen; diese auch Ag in steigendem Maße enthaltenden Zwischenprodukte können wegen ihres Bi-Gehaltes nicht mehr auf Weichblei verarbeitet werden und müssen daher in die Reichbleiarbeit zurückgehen. Bei welchem Bi-Gehalt eine Glätte laugewürdig wird, hängt von den örtlichen Verhältnissen ab; die Angaben schwanken zwischen 5 und 20% Bi.

Die Weiterverarbeitung der stets Ag-reichen Wismutglätte erfolgt auf nassem Wege: Man trägt das gemahlene Produkt unter ständigem Rühren allmählich in schwach angewärmte Salzsäure von 28 bis 31 Gew.%

HCl ein (auf 100 kg Glätte kommen 100 bis 150 kg roher HCl von 20 bis 24° Bé¹⁾ und 20 l Wasser). Lösegefäße aus Steinzeug, z. B. 78 cm hoch, 90 cm Durchmesser; Heizung durch Dampfschlange; Fassungsvermögen 50 kg. Nach 4- bis 6stündigem Rühren ist alles Pb, Bi und Ag chloriert, und zwar scheiden sich PbCl₂ und AgCl nach 6- bis 8stündigem Stehenlassen in der Hauptsache ungelöst ab, während BiCl₃ gelöst ist. Man hebert die klare BiCl₃-Lösung in ein Holzgefäß (z. B. 1,85 m hoch, 1,57 m Durchmesser) ab, gibt mindestens die 5fache Menge Wasser zu, um das Bi als Oxychlorid zu fällen, läßt wieder (1 bis 2 Tage) absitzen, hebert ab und fällt etwa gelöstes Cu in einem Gerinne durch Eisenschrott. Aus den Lösungen und Waschwässern kann etwa noch vorhandenes Bi durch sehr vorsichtigen Zusatz von stark verdünnter Kalkmilch in kleinen Portionen und unter starkem Rühren ausgefällt werden. Das Oxychlorid geht in die Arbeit auf Rohwismut (siehe oben S. 14).

Will man reines Wismut erzeugen, so wäscht man den Oxychloridniederschlag mit heißem Wasser aus, wobei noch etwas PbCl₂ in Lösung geht, löst wieder in konz. HCl (auf 100 kg 80 kg Säure), fällt nochmals durch Verdünnen mit Wasser und wiederholt dies falls erforderlich; das abfiltrierte, gut ausgewaschene und getrocknete Produkt wird mit 16% CaO und 6% Holzkohlepulver gemischt und in eisernen oder Tontiegeln verschmolzen. Nach Abschöpfen der Schlacke gießt man den Regulus aus und schmilzt ihn noch zweimal um; ein Teil der Verunreinigungen (vor allem Pb und Ag) sammelt sich dabei in den beim Erstarren hervorquellenden, aus einer eutektischen Legierung bestehenden „Knöpfen“ an, die daher abgeschlagen und für sich weiter behandelt werden müssen.

Das so gewonnene Metall enthält noch 0,3 bis 0,4% Pb, 0,025% Ag und manchmal noch etwa Te; eine weitere Raffination kann auf nassem bzw. elektrolytischem Wege erfolgen. Die Schlacken gehen in die Laugerei zurück.

Die Behandlung der Knöpfe besteht in einem Oxydieren („pudern“) bei niedriger Temperatur; das dabei erzeugte Bi₂O₃ wird in HCl gelöst und wie oben behandelt; enthält es Te, so ist dieses vorher durch Glühen mit 5 bis 15% Salpeter und Laugen mit Wasser zu entfernen.

Der Bi-Verlust wird bei diesem Verfahren mit 1% angegeben.

Den das Pb und Ag enthaltenden Rückstand von der HCl-Behandlung der Wismutglätte verschmilzt man nach 2- bis 6maligem Auswaschen mit 20gradiger HCl (spez. Gewicht 1,163) und Trocknen zusammen mit CaO und Soda zu Reichblei, das in den Treibofen wandert.

Nach einem Vorschlag von Mrazek kann man auch sehr reiche Wismutglätte zu einer Pb-Bi-Legierung mit ca. 50 bis 60% Bi reduzieren; diese wird granuliert und mit heißer konz. H₂SO₄ behandelt; es lösen sich Bi und Ag, während Pb als unlösliches PbSO₄ zurückbleibt; Ag wird aus der Lösung durch NaCl, Bi anschließend durch met. Fe ausgefällt, der Metallschwamm gewaschen, getrocknet, gepreßt und verschmolzen.

b) Zinnerze.

Sie werden, wie S. 186 beschrieben, vor der Verarbeitung auf trockenem Wege mit starker HCl behandelt; ist das Bi als Sulfid vorhanden, so muß

¹⁾ Spez. Gewicht 1,163 bis 1,2 entspricht 32,1 bis 39,1% HCl.

eine Röstung unter Innehaltung der erforderlichen Vorsichtsmaßregeln vor-hergehen. Ist der Bi-Gehalt hoch genug, um dessen Gewinnung lohnend erscheinen zu lassen, so erfolgt seine Ausfällung aus der salzsauren Lösung als Oxychlorid, das wie oben beschrieben weiterbehandelt wird.

c) Nickel-Kobalterze.

Hier handelt es sich im wesentlichen um Arsenerze, die zunächst auf eine Speise, die auch das Bi aufnimmt, verschmolzen werden (s. S. 552). Hierbei und bei deren Weiterverarbeitung verdampft zweifellos ein Teil des Bi und kann evtl. aus dem bei Verarbeitung der Flugstäube auf As_2O_3 sich ergebenden Rückstand auf nassem Wege gewonnen werden. Der in der Speise verbleibende Rest geht schließlich in das daraus erzeugte rohe Nickeloxydul, bei dessen Weiterbehandlung auf nassem Wege Bi wie S. 562ff. beschrieben gewonnen wird. Fällt bei der Verarbeitung der Erze ein Stein, so kann die Gewinnung des Bi daraus wie unter d) angegeben erfolgen.

Nach einem Vorschlag von Forstner röstet man solche Erze chlorierend, wobei Bi z. T. zusammen mit As und Sb als flüchtiges Chlorid entweicht, während der Rest durch saure Laugung in Lösung übergeführt wird, Ni, Co und Fe aber ungelöst zurückbleiben.

d) Kupfererze.

Bei ihrer Verarbeitung sammelt sich Bi, soweit es nicht verdampft, im Stein und in dem daraus erzeugten Anodenkupfer an und geht bei dessen elektrolytischer Raffination in die Elektrolyschlämme; werden diese eingetränkt (s. Bd. I, S. 76), so gewinnt man das restliche Bi in der Glätte, deren Verarbeitung bereits oben behandelt wurde.

Trennung von Cu kann nach einem Patent von Thum auch durch reduzierendes Verschmelzen mit einer berechneten Menge eines Alkalisulfides¹⁾ erfolgen, wobei das Cu sich als Stein neben Rohwismut ausscheidet.

Die Gewinnung des Bi aus anderen Erzen und Zwischenprodukten ergibt sich sinngemäß aus dem Gesagten bzw. aus den Eigenschaften des Bi und seiner Verbindungen. Die Einzelheiten werden leider meist von den Werken streng geheimgehalten.

B. DIE ERZEUGUNG VON REINWISMUT.

Die Raffination von Rohwismut geschieht meistens durch trockene Methoden und nur dann, wenn ein besonders reines Metall (z. B. für medizinische Zwecke mit unter 0,0005% Te) erzeugt werden oder eine Trennung von Edelmetallen erfolgen soll, auf nassem, meist elektrolytischem Wege. Jene sind zwar bedeutend billiger, aber mit größeren Metallverlusten verknüpft. — Die in Betracht kommenden Verunreinigungen sind Pb, Cu, Ni, Fe, As, Sb, Te, S und außerdem Au und Ag; die anzuwendenden Verfahren richten sich nach ihrer Art und Menge.

¹⁾ Es handelt sich wohl um ein Polysulfid.

Analysenbeispiele von Rohwismut (aus Liddell, Non Ferrous Metallurgy).

		Peru	Australien	Ver. Staaten	
				a)	b)
Bi	%	93,37	94,10	90,45	95,03
Sb	%	4,57	2,62	0,91	Sp.
As	%	—	0,29	0,26	Sp.
Cu	%	2,06	1,94	3,71	2,97
Pb	%	—	—	1,32	0,87
S	%	—	0,43	0,99	0,21
Te	%	—	—	1,31	0,45
Ag	g/t	—	—	5300	4123
Au	g/t	—	—	1084	1232

I. Die Raffination des Rohwismuts auf trockenem Wege.

Von den vielen Vorschlägen seien hier nur solche behandelt, die Eingang in die Praxis gefunden haben.

Eine oberflächliche Trennung von der Hauptmenge des Kupfers und Nickels sowie von Sulfiden (Cu_2S , Bi_2S_3) kann durch ein Seigerverfahren erfolgen, doch erfordert die weitergehende Reinigung i. a. die Anwendung chemischer Reagentien; allerdings kann (nach Méhu und Matthey) Arsen durch längeres Flüssighalten des Metalles unter Durchrühren bei 395° vollständig verflüchtigt werden und auch die Entfernung von Antimon gelingt so, indem sich bei 458° und gleichzeitigem Polen mit frischem Holz ein flüssiger Abstrich mit 30% Sb, 10% Bi bildet. (Verfahren von Johnson, Matthey & Co.; zur Verarbeitung eines Einsatzes von z. B. 317,5 kg Rohwismut mit 96,2% Bi, 0,8% Sb, 0,4% Fe, 2,1% Pb, 0,5% Cu, Sp. As sind 4 Std. erforderlich). Die Entfernung von Kupfer erfolgt auf Grund seiner größeren Affinität zu S, die des Bleies durch Bildung von PbCl_2 oder, wie die von Tellur, Arsen und Antimon, durch Oxydation und Erzeugung einer flüssigen, auf dem Bade schwimmenden (meist Alkali-) Verbindung. Schließlich können Edelmetalle nach Matthey durch mehrmaliges Behandeln mit 2% Zink nach Art des Parkes-Prozesses (s. Bd. I, S. 77ff.) bei dunkler Rotglut herausgeholt werden, da sich dieses Metall gegenüber Bi ähnlich wie zu Pb verhält. Die Schäume werden z. B. mit HNO_3 behandelt, wobei Zn, Cu und die Hauptmenge des Bi in Lösung gehen; den Bi-armen Rückstand schmilzt man zur Gewinnung der Edelmetalle mit Borax.

Die praktische Ausführung erfolgt bei Anwesenheit größerer Mengen an Kupfer, ferner von Nickel und Sulfiden, indem man das Metall zunächst einem Seigerprozeß unterwirft, der jedoch unterbleiben kann, wenn es sich um ein schon verhältnismäßig reines Produkt handelt. Den Rest des Kupfers und einen Teil des Antimons holt man dann anschließend durch ein Schwefelungsmittel heraus. Darauf folgt meist die Entfernung der Hauptmenge des Pb durch Behandeln mit BiOCl und schließlich die des Restes an Pb, Sb, As und evtl. Te durch ein zugesetztes Oxydationsmittel. Sind nur geringe Bleimengen vorhanden, so schließt sich die zuletzt genannte Methode direkt an den Schwefelungsprozeß an.

a) Seigerung (Verfahren der sächs. Blaufarbenwerke).

Sie beruht auf der Tatsache, daß beim langsamen Erhitzen einer Bi-Cu- bzw. Bi-Ni-Legierung bis zum Schmelzpunkt des Bi ein Eutektikum ausseigert, dessen Zusammensetzung theoretisch der des reinen Bi sehr nahe kommt. Je nach der angewendeten Temperatur bleibt als Rückstand eine an Cu bzw. Ni mehr oder weniger angereicherte Legierung zurück, die natürlich stets noch etwas Bi enthält. (Siehe Bd. I, Fig. 121, S. 299 und dieser Band, S. 4.) Da das ausgeseigerte Wismut, das natürlich noch alles Pb, Sb und As enthalten kann, bei seiner Schmelztemperatur so gut wie kein Lösungsvermögen für S bzw. Sulfide besitzt, so gelingt es so, auch den S weitgehend abzuscheiden. Dabei verdampft natürlich auch ein Teil des As. Die Ausführung erfolgt in derselben Weise, wie S. 206 für Zinn beschrieben, auf offenen, schrägen, gußeisernen Seigerrinnen oder -platten, auf welche zunächst glühende Holzkohle und darauf die Metallbarren gelegt werden (uraltet, schon zu Agricolas Zeiten ausgeübtes Verfahren).

Zur Trennung von Pb und Bi soll auch eine fraktionierte Kristallisation nach Art des Pattinson-Prozesses dienen, bei der sich zunächst reines Bi ausscheidet und ein an Pb + Ag angereichertes Eutektikum flüssig abgegossen wird; indessen kann nach Ausweis des Zustandsschaubildes (Fig. 14, S. 36) das so gewonnene Bi unmöglich sehr rein sein.

b) Schwefelung.

Wie bereits erwähnt, beruht sie auf der Möglichkeit, solche Metalle, die eine größere Affinität zu Schwefel besitzen als Bi, also in erster Linie Cu, Ni und Ag, aber auch Pb, Sb und As (wenigstens zum Teil) durch Schmelzen mit Schwefel oder mit einem Schwefel abgebenden Mittel in Sulfide überzuführen, die auf dem Metallbad schwimmen und so leicht entfernt werden können. Als Schwefelungsmittel diente früher Schwefel oder Bi_2S_3 ; besser, da eine geringere Temperatur erfordernd, ist ein Gemisch von Soda und bis zu 50% seines Gewichtes an Schwefel (zur Entfernung von As empfiehlt Werther auf 100 Tl. Rohwismut 12,5 Tl. Soda und 1,6 Tl. S), das sich in der Hitze zu Natriumsulfid umsetzt; zur Herabsetzung des Schmelzpunktes gibt man häufig noch Kochsalz zu; die Menge entspricht dem Cu-, Ni- und Sb-Gehalt des Rohmetalles unter Berücksichtigung eines gewissen Abbrandes und des Umstandes, daß die Verbindungen Cu_2S (CuS ?), Ni_3S_2 (NiS ?) und Sb_2S_5 entstehen. Auch Rhodannatrium, NaSCN , das bei Behandlung mit einem Gemisch von S und NaCN entsteht, wird empfohlen.

Ausführungsbeispiel: Nach dem raschen Einschmelzen in einem Kessel (s. unten) entfernt man die Krätzen und trägt auf die blanke Metalloberfläche ein Gemisch von 5 Gew.-Tl. calcinierte Soda, 2 Tle. trockenes NaCl , 2 Tle. reines S-Pulver und 1 Tl. Holzkohlenmehl auf; 10 Tle. Rohwismut erfordern 1 Tl. Mischung. Nun wird mit einem eisernen Rührer kräftig bei starkem Feuer gerührt, die dünnflüssige Schlacke abgeschöpft und eine Probe gezogen, die man erkalten läßt; zeigt sie noch körnigen Bruch, so muß neue Mischung zugesetzt werden, ist der Bruch grobkristallin bzw. glatt, so ist die Arbeit beendet. Der Regulus wird dann in Formen ausgegossen und evtl. in einem besonderen Kessel weiter raffiniert.

Die Schlacken behandelt man mit heißem Wasser, wobei sich die As- und Sb-Sulfide in überschüssigem Alkalisulfid lösen; die Rückstände, die noch erhebliche Mengen an Bi_2S_3 enthalten, werden nach dem Prinzip der Niederschlagsarbeit auf Rohwismut und Stein verschmolzen (Beschickungsbeispiel: auf 100 kg Rückstände 30 kg kalzinierte Soda, 40 kg basische Schlacke, 12 kg Flußspat, 12 kg Kalkstein, 20 kg Eisenspäne).

c) Chlorierung.

Zur Entfernung größerer Bleimengen scheint die von Borchers ausgearbeitete Methode der Chlorierung mit BiOCl besonders geeignet zu sein; die Umsetzung erfolgt wohl nach der Gleichung



Bei der praktischen Ausführung arbeitet man zur Vermeidung einer Oxydation von Bi unter einer durch geringen NaOH -Zusatz schwach basisch gemachten geschmolzenen Schlackendecke, bestehend aus einem äquimolekularen Gemisch von NaCl und KCl (Schmelzpunktminimum bei 663°). Unter ständigem Rühren setzt man nun eine berechnete Menge NaOCl in kleinen Portionen zu; die Umsetzung erfolgt rasch und vollständig. Rührdauer bis zu 3 Stunden. Zweckmäßig ist es, um eine Bi-freie Schlacke zu erzielen, noch eine geringe Menge Blei darin zu lassen, die dann bei der anschließenden Behandlung mit Salpeter entfernt werden kann.

Hierher gehört auch die Entfernung von Te und S durch Erhitzen mit CaCl_2 oder MgCl_2 .

d) Oxydation.

Sie dient zur Entfernung der nach Anwendung der genannten Methoden noch vorhandenen geringen Mengen an As, Sb und Pb (und Fe) bzw. kann, wenn deren Menge von Anfang an nicht groß ist, direkt angewendet werden. Oxydationsmittel: Salpeter, der in einer NaOH - (oder NaCl -) Schmelze zur Aufnahme der Oxydationsprodukte sehr vorsichtig zugesetzt wird, um Verschlackung von Bi zu vermeiden, das sich nach Entfernung dieser Verunreinigungen ebenfalls oxydiert. Nach Thürach kann auch Natriumchlorat mit einem Zusatze von 2 bis 5% Soda verwendet werden.

Zunächst schmilzt man das NaOH ein (Schmelzp. 322°) und führt nun (zur Vermeidung vorzeitiger Oxydation) durch einen Kupfertrichter unter das Salzbad das vorher auf Erbsengröße zerkleinerte Metall ein; darauf erfolgt unter ständigem Rühren und in kleinen Portionen der Zusatz von NaNO_3 in der zur Oxydation von As zu As_2O_5 , von Sb zu Sb_2O_5 und von Pb zu PbO erforderlichen Menge. Die Temperatur soll 400° nicht übersteigen, da sonst auch Bi oxydiert. Man erkennt die richtige Temperatur durch Aufwerfen eines Strohhalmes, der nicht sofort aufflammen, sondern erst nach einigen Sekunden Feuer fangen darf.

An Stelle des Salpeterzusatzes kann man auch überhitzten Dampf als Oxydationsmittel verwenden; zur Aufnahme der Oxyde dient hierbei ebenfalls eine Decke von geschmolzenem NaOH . Es gelingt so die Entfernung von Te, Se, As, Sb, Zn (z. B. von der Entsilberung), Sn und S.

Größere Bleimengen sind beim Arbeiten mit Salpeter schädlich, da sich leicht Na-Plumbat, Na_4PbO_4 , bildet, das selbst wieder als Sauer-

stoffüberträger für Bi wirkt und so große Mengen dieses Metalles in die Schlacke treibt. Aus diesem Grunde sind größere Bleimengen vorher durch das unter c) genannte Verfahren zu entfernen.

Auf 50 kg Rohwismut braucht man ungefähr $2\frac{1}{2}$ kg reines festes Ätznatron und 1 kg Salpeter. Gesamtdauer: ca. 2 bis $2\frac{1}{2}$ Std.

Auch durch Verschmelzen mit Bi_2O_3 in Tontiegeln lassen sich Sb und As entfernen.

Zur Entfernung von Tellur schmilzt man das gepulverte Metall mit 6 bis 7% seines Gewichtes Salpeter und Soda oder „Fluß“ (Pottasche und Mehl). Aus der so erzeugten Schlacke kann das Te gewonnen werden.

Probe auf Reinheit des fertig raffinierten Metalles erfolgt durch Ausschöpfen und Zerschlagen einer kleinen Metallmenge; der Bruch muß grob-

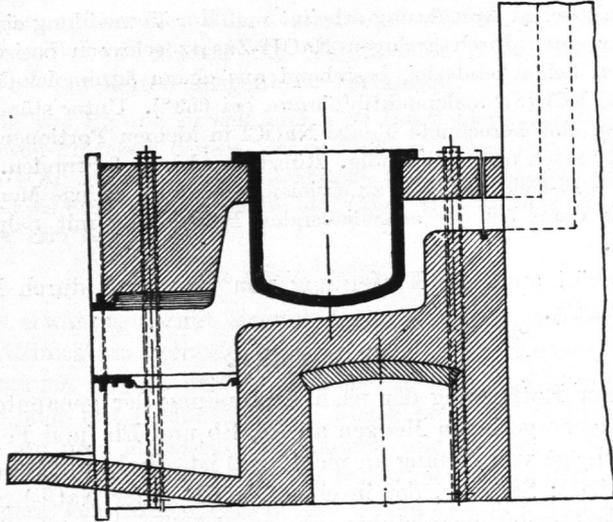


Fig. 9. Schmelzkessel zum Raffinieren von Rohwismut.
(Aus Borchers, Zinn, Wismut, Antimon.)

kristallin und darf nicht mehr körnig sein. Die Probe soll grüne oder goldgelbe Anlauffarbe zeigen; unreines Metall färbt sich an der Luft rot, violett oder blau. Beim Auflösen in reiner konz. HNO_3 darf keine Trübung, die auf As und Sb deutet, entstehen; tritt eine solche nach dem Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Alkohol und H_2SO_4 auf, so ist noch Pb vorhanden.

Ist die Raffination beendet, so hängt man einen S-förmig gekrümmten blanken Eisenhaken in die Schmelze, läßt erkalten und gießt etwas Wasser auf; es gelingt so leicht, den Regulus herauszulösen, der dann noch sorgfältig von anhaftender Schlacke gereinigt wird. Man kann auch die gesamte Schlacke vor dem Herausnehmen des Regulus in heißem Wasser lösen, die Lösung abschöpfen und die letzten Reste mittels eines alten Lappens entfernen.

Die so gewonnene Salzlösung wird von darin suspendierten Oxyden abfiltriert, in einem Emailkessel auf 30° Bé eingedampft, mit HNO_3 neutralisiert und zur Kristallisation gebracht; die nach dieser Methode regenerierten Salze können wieder verwendet werden, die Oxyde gehen in den Schmelzprozeß zurück.

Zur Ausführung der verschiedenen der Raffination dienenden Schmelzprozesse bedient man sich am besten kleiner gußeiserner, sehr tiefer Eisenkessel, die wegen des Angriffes der Schmelzen sehr starkwandig sein müssen; sie sind nach unten schwach konisch verengert, um ein leichtes Herausheben des Regulus zu gestatten. Maße z. B.: oberer Durchmesser 400 mm, Tiefe 400 mm, Fassungsvermögen ca. 50 kg. Sie werden durch eine besondere Feuerung geheizt (s. Fig. 9). Auch Tiegel und selbst kleine Flammöfen können verwendet werden.

II. Die Raffination auf nassem Wege.

Für Rohwismut kommt hier nur die elektrolytische Raffination in Betracht, während alle anderen nassen Methoden dann anzuwenden sind, wenn es sich um die Herstellung von Reinwismut zu Spezialzwecken und von dessen Verbindungen zur Erzeugung von medizinischen Präparaten handelt; als Ausgangsmaterial dient dann bereits auf trockenem Wege raffiniertes Metall, das in HNO_3 gelöst wird.

Die dabei angewendeten Methoden beruhen ganz allgemein auf der Tatsache, daß Bi allein (mit Ausnahme des Sn) die Fähigkeit besitzt, beim Verdünnen einer Lösung mit Wasser als basisches Salz auszufallen, während die gelösten Verunreinigungen in Lösung bleiben. Der Niederschlag hält allerdings stets noch Verunreinigungen mechanisch fest, weshalb er mehrere Male gelöst und wieder ausgefällt werden muß. Doch kann der Ausfällung des Bi auch eine solche von Verunreinigungen vorhergehen. Da die Ausfällung durch Verdünnen nie quantitativ ist, so entsteht meist eine große Menge von Endlaugen und Waschwässern, die zu Verlusten führen, wenn man sie weglaufen läßt, oder zu Kosten, will man sie aufarbeiten.

Eine andere Methode besteht darin, die salpetersaure Nitratlösung auf -10° abzukühlen, den sorgfältig mit HNO_3 ausgewaschenen Krystallbrei zunächst auf 110° zu erhitzen, anschließend schwach zu glühen und schließlich das so gewonnene Oxychlorid mit Wasserstoff zu reduzieren.

Neben reinem Wismutmetall gewinnt man durch die nassen Methoden auch reine Wismutverbindungen, so in erster Linie Oxychlorid, die selbst als Ausgangsmaterial für die Erzeugung von Wismutpräparaten dienen (siehe auch oben S. 21).

Ein näheres Eingehen auf die einzelnen Methoden würde den Rahmen dieses Buches überschreiten, zumal es sich um solche handelt, welche zumeist nicht mehr in Metallhütten, sondern in chemischen Fabriken ausgeführt werden.

Die elektrolytische Raffination des Wismuts.

(Von Dr. H. Wohlwill.)

Die Raffination des Wismuts auf elektrolytischem Wege wird seit Jahrzehnten an verschiedenen Stellen laufend ausgeführt, ohne daß Näheres über die Art der Arbeit an die Öffentlichkeit gelangt ist. Andererseits ist mehrfach über die Wismutelektrolyse in den verschiedensten Elektrolyten berichtet worden.

So erhielt Zschorski 1895 ein Patent auf eine Wismutelektrolyse in salpetersaurer Lösung, aus der er bei verhältnismäßig sehr hoher Stromdichte von 160

bis 320 A/qm pulverförmiges Wismut gewinnen wollte. Betts empfahl eine Wismutraffination in methylschwefelsaurer Lösung. Foerster und Schwabe untersuchten die Wismutelektrolyse in kieselflußsaurer Lösung. In einem Elektrolyten mit 60 bis 80 g Wismut im Liter in Form des kieselfluorwasserstoffsauren Salzes gewannen sie aus käuflichem Wismut bei Stromdichten von 40 bis 80 A/qm bleifreies Wismut. Das Silber blieb im Anodenschlamm zurück, das Blei in der Lösung.

Dieses Verhalten entspricht der Stellung der Metalle in der Spannungsreihe. Nach Messungen der genannten Autoren kommt in den kieselflußsauren Elektrolyten bei $n/2$ Pb resp. 0,65 n Bi-Gehalt dem Wismut das Potential + 0,295, dem Blei das Potential - 0,144 zu. Dem Silber dürfte gemäß Feststellungen in seinen Nitratlösungen ein Potential von ca. + 0,77 V zukommen. Bei Erwärmung des Elektrolyten auf 60 bis 70° wurden auch bei 150 A/qm ebene feinkörnige und dichte Bi-Niederschläge erzielt.

Praktische Anwendung hat nur die Wismutraffination in salzsaurer Lösung gefunden. Sie ist seit Jahrzehnten bei G. Throm in Gießen und von der Norddeutschen Affinerie in Hamburg ausgeübt worden. Auch in den Vereinigten Staaten steht diese Methode noch heute in Anwendung.

Arnold Mohn berichtet im Jahre 1907 über die Raffination eines mexikanischen Wismutwerkbleies von folgender Zusammensetzung: 81,1% Pb, 14,5% Bi, 1,58% Sb, 1,46% Fe, 0,43% Zn, 0,29% As, 0,4% Edelmetall.

Dieses Blei wurde nach dem Bettsverfahren raffiniert. Die Anodenschlämme von dieser Elektrolyse enthielten 83,92% Bi, 6,8% Sb, 4,5% Pb, 2,48% Ag, 1,7% Cu, 0,5% SiO₂ (goldhaltig). Sie wurden im Flammofen mit Ätznatron und Soda sowie Schwefelzuschlag verschmolzen und ergaben ein Metall mit 94% Bi, 2,2% Pb, 3,13% Ag, 0,48% Cu, 0,11% Sb, 0,07% Au.

Die aus diesem Metall gegossenen Anoden wurden in einer Lösung von 70 g/l Bi und 90 bis 100 g/l HCl bei gewöhnlicher Temperatur elektrolysiert. Die Einrichtung der Bäder entsprach dem Balbach-Thum-System, wie es in Amerika für die Silberelektrolyse angewandt wird (s. Bd. I, S. 143). Als Kathode diente auch hier eine Graphitplatte. Die kathodische Stromdichte betrug 220 A/qm, die anodische 3 mal so viel, die Badspannung 1,2 V. Bei dieser Stromdichte gehen natürlich alle Metalle zusammen mit dem Bi in Lösung, auch das Silber bis zur Grenze der Löslichkeit seines Chlorids. Auch war die Lösung natürlich stets gesättigt mit Bleichlorid. Demgemäß konnte auch kein reines Wismut erzielt werden. Das Wismut schied sich in Form loser Krystalle ab, die laufend aus dem Bade entfernt wurden. Durch Schmelzen mit Soda und Salpeter gewann man ein Metall mit 99,8% Bi. Doch stieg der Silbergehalt bis 0,3%.

Bei dem sehr viel geringeren Wert des Wismuts gegenüber dem Silber überwiegen die Nachteile des Balbach-Thum-Systems seine Vorteile, die ausschließlich in einer Zinsersparnis liegen, erheblich. Die Wismutelektrolyse läßt sich bei normaler vertikaler Elektrodenanordnung trotz geringerer Stromdichte auf viel kleinerem Raum durchführen.

Nach neueren Feststellungen (Prior, Dissertation), die sich mit den Erfahrungen der Praxis decken, lassen sich bei Stromdichten bis zu 200 A/qm

aus Lösungen mit ca. 100 g Bi und 90 bis 100 g freier HCl im Liter bei Zimmertemperatur dichte Wismutniederschläge erzielen. Mit Rücksicht auf eine vollständige Entfernung von Silber und Blei empfiehlt sich jedoch eine geringere Stromdichte, um die Mitlösung von Ag und Pb, deren Chloride beide in dem Elektrolyten eine begrenzte Löslichkeit besitzen, nach Möglichkeit einzuschränken. Auch die Gefahr einer mechanischen Verunreinigung der Kathode durch Bestandteile des Anodenschlammes besteht, wenn nicht entweder mit Diaphragma oder mit sehr mäßiger Rührung gearbeitet wird. Unter Beobachtung dieser Vorsicht wird beispielsweise bei 40 A/qm aus einem Rohwismut mit 0,42% Ag ein Kathodenwismut mit 0,007% Ag, aus einem Material mit 1,98% Ag ein solches mit 0,016% Ag erzielt. Aus hochbleihaltigen Anoden wird unter gleichen Bedingungen ein Raffinad mit 0,03% Pb erzielt. In der Praxis der Norddeutschen Affinerie, die seit Jahrzehnten die elektrolytische Wismutraffination betreibt, wird bei höherer Stromdichte von etwa 100 A/qm und einer Spannung von maximal 0,15 V aus Anoden mit 96 bis 98% Bi und sehr wechselnden Silbergehalten (von 0,2 bis 1%) ein Reinwismut mit 0,002 bis 0,005% Ag gewonnen.

DIE HANDELSORTEN DES WISMUTS.

Das auf trockenem Wege hergestellte und raffinierte Wismut enthält 99,0 bis 99,8% Bi, das auf nassem bzw. elektrolytischem Wege gewonnene „Bismutum purissimum“ 99,90 bis 99,98% Bi. Während jenes für die Herstellung von Legierungen vollkommen rein genug ist, dient dieses zur Erzeugung pharmazeutischer Präparate sowie für Laboratoriumszwecke. Elektrolytwismut ist im allgemeinen, soweit es technisch erzeugt wurde, nicht so rein wie das auf chemischem Wege auf dem Umweg über reine Verbindungen hergestellte.

Analysenbeispiele

(nach Schneider, J. pr. Ch. 44, 1891, S. 33).

	sächs. Blaufarbenwerke			bolivianisches Wismut		böhmisches Wismut	Bismutum purissimum		
	a %	b %	c %	a %	b %		a %	b %	c %
Bi	99,791	99,745	99,90	99,053	99,069	99,32	99,922	99,849	99,892
Ag	0,070	0,066	0,065	0,083	0,621	0,38	—	0,047	—
Pb	0,084	0,108	0,035	—	—	0,30	—	0,049	0,065
Cu	0,027	0,019	Sp.	0,258	0,156	Sp.	0,016	0,019	0,032
Fe	0,017	Sp.	—	—	—	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
Sb	—	—	—	0,559	—	—	—	—	—
As	—	0,011	—	—	—	—	0,025	0,024	Sp.
Te	—	—	—	—	0,014	—	—	—	—
Se	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S	Sp.	0,042	Sp.	—	—	—	—	—	—

6. Literatur.

- W. Borchers, Zinn, Wismut, Antimon. Halle a. d. S. 1924, Wilh. Knapp.
 P. Müller in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie Bd. XII. Berlin-Wien 1923, Urban & Schwarzenberg.
 Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. Wismut. Berlin 1927, Verlag Chemie.