

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.

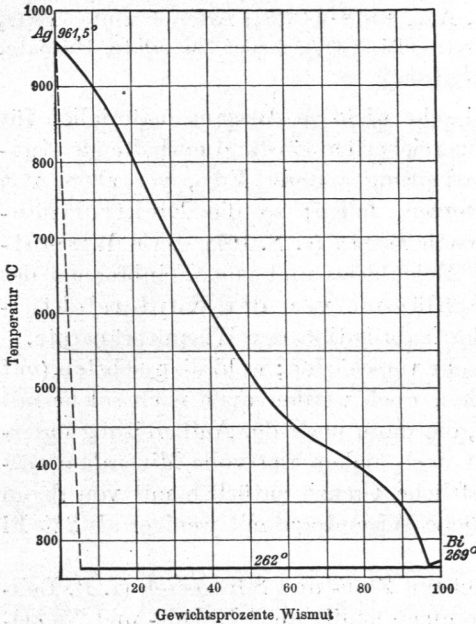


Fig. 1. Erstarrungsschaubild des Systems Silber-Wismut. — Nach Petrenko. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. 1.)

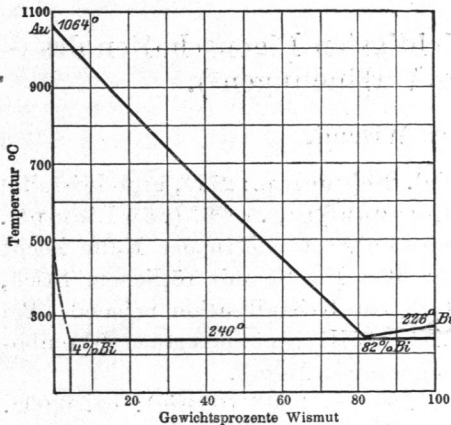


Fig. 2. Erstarrungsschaubild des Systems Gold-Wismut. — Nach Vogel. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. 1.)

tikum mit 56,5% Bi, Schmelzp. 124,6°. Festes 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 mit 56,5% Bi, Schmelzp. 124,6°.

Festes Blei vermag ca. 34% Bi, festes Wismut ca. 4% Pb zu lösen.

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

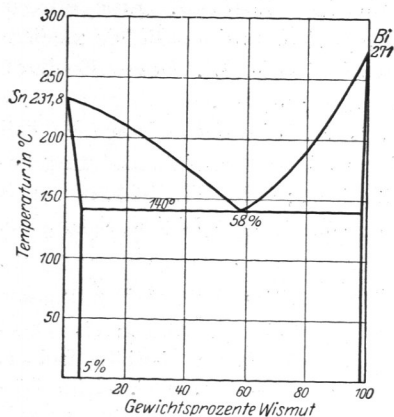


Fig. 3. Erstarrungsschaubild des Systems Wismut-Zinn. — Nach Hikoza Endo. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tabellen, 5. Aufl., Ergänzungsbd.)

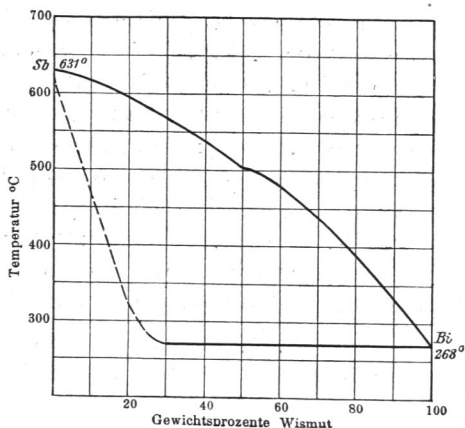


Fig. 4. Erstarrungsschaubild des Systems Wismut-Antimon. — Nach Hüttner & Tammann. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. I.)

sekundäre bei 254,5°. 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°. Festes Zinn vermag bis zu 6 % Bi zu lösen, festes Wismut bis zu 0,9 (oder 2,0) % Sn.

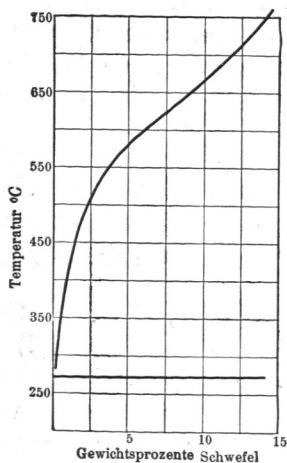


Fig. 5. Erstarrungsschaubild des Systems Wismut-Schwefel. — Nach Aten. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. I.)

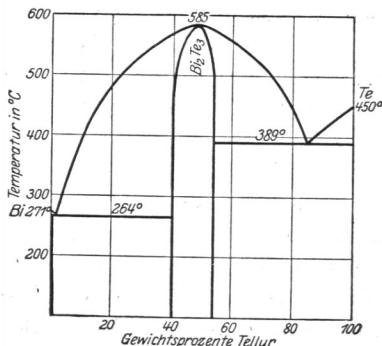


Fig. 6. Erstarrungsschaubild des Systems Wismut-Tellur. — Nach Hikoza Endo. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tabellen, 5. Aufl., Ergänzungsband.)

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.