

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 lohnt, 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.