

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  $\text{As}_2\text{O}_3$  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 Alkalisulfides<sup>1)</sup> 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.

<sup>1)</sup> 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 ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) 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  $395^\circ$  vollständig verflüchtigt werden und auch die Entfernung von Antimon gelingt so, indem sich bei  $458^\circ$  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  $\text{PbCl}_2$  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  $\text{HNO}_3$  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  $\text{BiOCl}$  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 abzuschcheiden. 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  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ; 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  $\text{Cu}_2\text{S}$  ( $\text{CuS}$  ?),  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  ( $\text{NiS}$  ?) und  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  entstehen. Auch Rhodannatrium,  $\text{NaSCN}$ , das bei Behandlung mit einem Gemisch von S und  $\text{NaCN}$  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  $\text{NaCl}$ , 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  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  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  $\text{BiOCl}$  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  $\text{NaOH}$ -Zusatz schwach basisch gemachten geschmolzenen Schlackendecke, bestehend aus einem äquimolekularen Gemisch von  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  (Schmelzpunktminimum bei  $663^\circ$ ). Unter ständigem Rühren setzt man nun eine berechnete Menge  $\text{NaOCl}$  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  $\text{CaCl}_2$  oder  $\text{MgCl}_2$ .

### 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  $\text{NaOH}$ - (oder  $\text{NaCl}$ -) 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  $\text{NaOH}$  ein (Schmelzp.  $322^\circ$ ) 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  $\text{NaNO}_3$  in der zur Oxydation von As zu  $\text{As}_2\text{O}_5$ , von Sb zu  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  und von Pb zu  $\text{PbO}$  erforderlichen Menge. Die Temperatur soll  $400^\circ$  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  $\text{NaOH}$ . 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,  $\text{Na}_4\text{PbO}_4$ , 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  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  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-

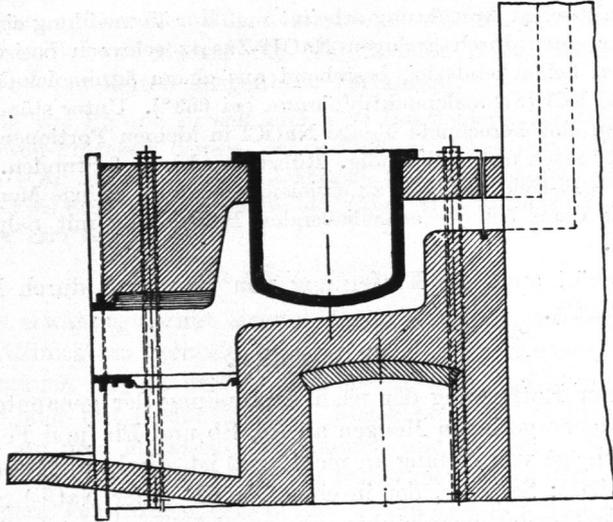


Fig. 9. Schmelzkessel zum Raffinieren von Rohwismut.  
(Aus Borchers, Zinn, Wismut, Antimon.)

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.  $\text{HNO}_3$  darf keine Trübung, die auf As und Sb deutet, entstehen; tritt eine solche nach dem Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Alkohol und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $30^\circ$  Bé eingedampft, mit  $\text{HNO}_3$  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  $\text{HNO}_3$  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  $-10^\circ$  abzukühlen, den sorgfältig mit  $\text{HNO}_3$  ausgewaschenen Krystallbrei zunächst auf  $110^\circ$  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% SiO<sub>2</sub> (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.