

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 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 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-

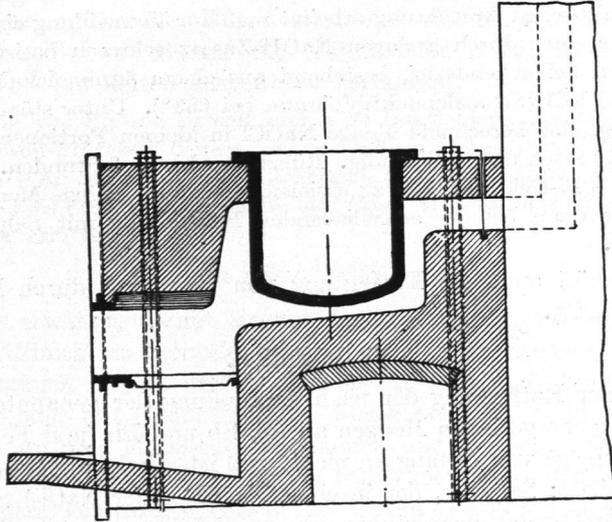


Fig. 9. Schmelzkessel zum Raffinieren von Rohwismut.
(Aus Borchers, Zinn, Wismut, Antimon.)

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