

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.