

B. DIE NASSEN VERFAHREN.

I. Die Verarbeitung von Erzen und bleihaltigen Zwischen- und Abfallprodukten.

Die Anwendung nasser Verfahren bei der Gewinnung des Bleies ist verhältnismäßig neuen Ursprungs. Noch in der 1901 erschienenen 2. Auflage des Handbuchs von Schnabel ist nichts davon erwähnt. Es liegt dies daran, daß die Verbindungen des Bleies in den sonst in der Naßmetallurgie angewandten Lösungsmitteln (in erster Linie verdünnte Schwefelsäure) nicht oder kaum löslich sind. Erst die Erkenntnis, daß $PbCl_2$ in konzentrierten Chloridlösungen unter Bildung von komplexen Doppelsalzen erhöhte Löslichkeit besitzt, hat zur Ausarbeitung einiger Verfahren geführt, welche jedoch auch heute noch nicht über das Versuchsstadium, allerdings in größtem Ausmaße, hinausgelangt sind.

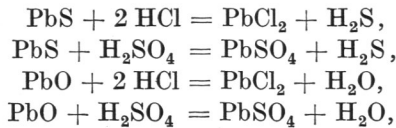
Wenn auch die trockenen Verarbeitungsmethoden prinzipiell auch bei armen Bleierzen vorzuziehen sind, so gibt es doch eine große Anzahl von Erzvorkommen komplexer Natur und Mittelprodukten von der Aufbereitung komplexer Erze, bei denen auf trockenem Wege nicht viel auszurichten ist; behandelt man sie als Zinkerze, d. h. überwiegt der Zinkgehalt, so ist ein erheblicher Bleigehalt bei der (Röstung und) Reduktion wegen der Neigung zum Sintern schädlich; überwiegt der Bleigehalt, behandelt man sie also als Bleierze, so geht der Zinkinhalt, wie wir gesehen haben, in die Schlacke und somit in den meisten Fällen verloren, erschwert und verteuert außerdem den Betrieb in unverhältnismäßig hohem Maße. Auch ein gleichzeitiger Kupfergehalt bewirkt unangenehme Komplikationen, da er die Erzeugung eines Bleisteines bedingt, dessen Verarbeitung mit hohen Kosten und Bleiverlusten verknüpft ist, und da die damit im Zusammenhang stehende Forderung einer nur teilweisen Abröstung der Erze in diametralem Gegensatz zu der bei Anwesenheit von Zink erforderlichen Totröstung steht.

Das Problem der Verarbeitung komplexer Blei-Zink- und Blei-Zink-Kupfererze, die außerdem fast stets silberhaltig sind, ist daher zugleich von 2 Seiten aus in Angriff genommen worden: Durch Verbesserung der Aufbereitungsverfahren und durch Ausarbeitung nasser Methoden, speziell zur Verarbeitung der bei der üblichen Aufbereitung fallenden sog. Mittelprodukte (engl. middlings); es gelingt nämlich verhältnismäßig leicht, durch Aufbereitung reiche Zink- und Bleikonzentrate zu erzielen, die ohne Schwierigkeit als Zink- und Bleierze verarbeitet werden können; doch ergeben sich dabei fast stets in der Mitte zwischen beiden liegende Produkte, welche im Zink- und Bleigehalt nur wenig differieren und für die trockene Verarbeitung unbrauchbar sind. Allerdings ist es neuerdings gelungen, das Aufbereitungsverfahren der selektiven Flotation so zu verbessern, daß in vielen Fällen die Bildung solcher Mittelprodukte vermieden bzw. deren weitere Aufspaltung in Zink- und Bleikonzentrate möglich wird, und es ist noch fraglich, ob die naßmetallurgischen Verfahren, welche also hauptsächlich die Verarbeitung solcher Mittelprodukte ins Auge fassen, mit jenem konkurrieren können.

Die nasse Verarbeitung solcher Erze und Aufbereitungsprodukte kann entweder ein Herauslösen der Zink- und Kupferkomponente oder ein solches des Bleibestandteiles zum Zweck haben; im ersteren Falle erhält man ein an Blei angereichertes Material, das auf trockenem Wege wie ein Bleierz verarbeitet werden kann¹⁾, im letzteren ein angereichertes Zinkerz²⁾. Beide Wege sind eingeschlagen worden, doch interessiert uns hier nur der zweite, während der erste im Kap. „Zink“ näher behandelt werden soll.

Die chemischen Grundlagen.

PbS und PbO (bzw. PbCO₃) werden durch Behandeln mit verd. HCl oder H₂SO₄ in PbCl₂ bzw. PbSO₄ verwandelt:



außerdem PbO durch konz. Chloridlösungen:



Ebenso wirkt FeCl₃ auf PbS:



Analog verhalten sich Ag₂S und Cu-Verbindungen (s. Bd. I, S. 332ff.), während ZnS nur durch konzentrierte Säuren in stärkerem Maße angegriffen wird.

PbCl₂ (s. auch Fig. 19 und 20, S. 45) ist in Wasser nur sehr wenig löslich; die Löslichkeit in 1000 Gew.-Tln. Wasser beträgt:

bei 0°	8,0 Gew.-Tle.
„ 20°	11,8 Gew.-Tle.
„ 86°	31,0 Gew.-Tle.

Durch Zusatz von Chlorionen, sei es in Form von HCl, sei es als verdünnte Chloridlösung, nimmt zunächst die Löslichkeit stark ab und sinkt z. B. bei 0° auf 1,2 Gew.-Tl. in 1000 Gew.-Tln. einer 10proz. HCl; auch andere Anionen, wie z. B. SO₄²⁻, besitzen eine, die Löslichkeit von PbCl₂ herabsetzende Wirkung. Bei weiterer Steigerung des Chloridzusatzes (bzw. bei Abnahme des Dissoziationsgrades des zugesetzten Chlorides) bilden sich komplexe Verbindungen, die eine wesentlich größere Wasserlöslichkeit besitzen als PbCl₂; beim Verdünnen der Lösung zerfallen sie wieder und PbCl₂ fällt seiner verminderten Löslichkeit entsprechend wieder aus. In einer 46proz. HCl-Lösung lösen sich bei 0° bereits 29,8 Gew.-Tle. PbCl₂ in 1000 Gew.-Tln. der Säure.

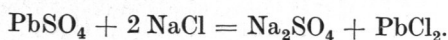
Die Steigerung der Löslichkeit mit zunehmendem Chloridgehalt ist bis zu einer n/1-Konzentration des Zusatzes unabhängig von dessen Kation; darüber hinaus ergeben sich Unterschiede, und zwar steigt die Löslichkeit bis zu einer 3,6 n-Konzentration in der Reihenfolge K, Ca, Na, Sr, Ba, darüber hinaus findet ein Platz-

¹⁾ Als untere Grenze des Pb-Gehaltes wird hierfür ein solcher von 12% genannt.

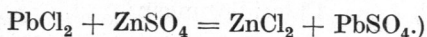
²⁾ Erschwert wird dessen Verarbeitung durch den oft hohen Fe-Gehalt, welcher bei der Abröstung zur Bildung von Zinkferrit führt, das sowohl bei der trockenen, als auch besonders bei der nassen Weiterverarbeitung auf Zink große Schwierigkeiten verursachen kann.

wechsel von Na und Sr statt. Auch durch Erhöhung der Temperatur erreicht man starke Steigerung der Löslichkeit; diese beträgt (nach Parsons) z. B. in einer gesättigten NaCl-Lösung bei 30° 1 %, bei 90° 8 bis 10 % Pb. Durch Abkühlen einer gesättigten PbCl₂-Lösung kann also ein großer Teil davon zum Auskristallisieren gebracht werden. Da eine konz. CaCl₂-Lösung eine wesentlich höhere Normalität als eine konz. NaCl-Lösung besitzt, so vermag diese weniger Pb zu lösen als jene.

PbSO₄ ist in Wasser noch viel schwerer löslich als PbCl₂: 1 l Wasser löst davon bei 18° 34 mg, bei 30° 44 mg. Auch hier findet bei Zusatz von SO₄-Ionen eine weitere Verminderung der Löslichkeit statt, bei stärkerem Sulfatzusatz (ausgenommen K₂SO₄) infolge Bildung von komplexen Molekülen eine Steigerung, die jedoch von keiner praktischen Bedeutung ist. Mit HCl und Chloriden der Alkali- und Erdalkalimetalle erfolgt Umsetzung zu PbCl₂, z. B.:



(Dagegen findet die Umsetzung mit ZnSO₄ in umgekehrter Richtung statt:



Auf diesem Umstand beruht die Möglichkeit, auch PbSO₄ in einer konzentrierten Salzlösung zu lösen.

Die Verfahren.

Sie bezwecken also ganz allgemein die Überführung des Pb in PbCl₂, welches anschließend in einer konz. Salzlösung (engl. brine), die im allgemeinen CaCl₂ oder NaCl enthält, gelöst wird. Die verschiedenen Vorschläge für die praktische Ausführung unterscheiden sich in erster Linie durch die Verschiedenheit in der Erzeugung von PbCl₂, sei es, daß das fein gemahlene Ausgangsmaterial direkt mit HCl oder FeCl₃ behandelt oder chlorierend geröstet wird, sei es, daß PbCl₂ indirekt auf dem Umwege über PbSO₄ (durch Behandeln mit H₂SO₄ oder sulfatisierendes Rösten erzeugt) entsteht.

Eine teilweise Ausfällung des Bleies erfolgt beim Abkühlen und Verdünnen der Lösung; das abgeschiedene Bleichlorid muß noch weiter auf Blei verarbeitet werden, möglichst unter Rückgewinnung des Chlors in wieder verwendbarer Form. Den Rest kann man durch ein elektronegativeres Metall, z. B. Fe, oder elektrolytisch als Metall niederschlagen. Auch Zn(OH)₂, Na₂CO₃, CaCO₃ und Na₂S kommen als Fällmittel in Betracht.

Die Fällung durch Eisen erfolgt, auch bei Verwendung von Eisenschwamm, in der Kälte sehr langsam, mit wirtschaftlicher Geschwindigkeit erst von ca. 60° ab, mit Eisenschrott von ca. 75° ab; es ist daher möglich, zunächst Cu in der Kälte für sich und anschließend Pb in der Hitze durch Eisenschrott oder -schwamm zu fällen. Durch Rühren wird die Ausfällung beschleunigt; doch ballt sich bei allzu intensiver Rührung der Bleischlamm an der Oberfläche des Eisenschwammes zusammen und schützt diesen vor weiterer Einwirkung. Der Niederschlag enthält bestenfalls 80% Pb.

Silber und Kupfer lösen sich im allgemeinen zugleich mit dem Blei (AgCl und CuCl sind in konz. Chloridlösungen ebenfalls löslich, CuCl₂ in Wasser). Zur vollständigen Lösung des Goldes ist Zusatz eines Chlorgas erzeugenden

Mittels oder von Chlorwasser oder Einleiten von Chlorgas erforderlich¹). Ausfällung von Ag und Au kann bei Anwesenheit von Cu durch met. Kupfer, sonst, wie die von Cu, durch Bleischwamm erfolgen, will man nicht (s. oben) mit met. Eisen arbeiten.

Der Holt-Dern-Christensen-Prozeß (auch Knight-Christensen-Prozeß genannt) arbeitet mit vorhergehender chlorierender Röstung. Die fein gemahlene oxydische oder sulfidische Erze (75% auf 20 Maschen/par. Zoll) werden z. B. mit 3% Kohle als Brennstoff und 7% NaCl bei 400 bis 600° geröstet. Bei dieser Temperatur erfolgt Chlorierung von Pb, Cu, Ag und Au, nicht aber von Zn; die Chloride verflüchtigen sich zum Teil und müssen daher sorgfältig in einer elektrischen Gasreinigungsanlage aufgefangen und wieder der Laugung zugeführt werden (Näheres über chlorierende Röstung s. Bd. I, S. 359ff.).

Der angewendete Holt-Dern-Ofen²) ist eine Art niedriger Röstschachtofen (Querschnitt z. B. 2,50 × 2,50 m) mit einem Schüttelrost am Boden, durch den das fertige, lockere Röstgut in einen darunter befindlichen Behälter fällt. Fassungsvermögen bei den angegebenen Maßen 4 bis 4,5 t. Seitenwände aus Beton, an den durch die Hitze besonders beanspruchten Stellen durch Eisenplatten geschützt. Das Gut wird feucht auf eine entzündete Brennstoffschicht aufgegeben und durch zwei dicht unter dem Rost befindliche Düsen vorsichtig Luft eingeblasen (35 cm W.-S.). Es bildet sich in der heißesten Zone, in der die Umsetzungen vor sich gehen, ein zusammengebackener Kuchen, der nach Beendigung des Prozesses wieder zerfällt, so daß zum Schluß nur die oberste Schicht fest ist; wird nun der Rost geschüttelt, so fällt das fertige Röstgut hindurch und es bleibt nur dieser noch heiße Kuchen zurück, auf den nun sofort weiter chargiert werden kann. Die Temperatur der Abgase soll, um starke Verdampfung zu vermeiden, 35 bis 55° betragen.

Das Röstgut wird noch heiß durch Endlaugen von der Bleiausfällung in die Laugegefäße gespült, die zur beinahe vollständigen Sättigung noch erforderliche Menge an NaCl oder CaCl₂ hier zugesetzt. Um deren Menge niedrig zu halten und trotzdem gutes Bleiausbringen zu erzielen, achte man auf geringe Sulfatbildung im Röstgut. Den erforderlichen Säuregehalt erzielt man durch Einspritzen eines Teiles der Endlaugen in den Abgaskanal des Ofens. Die Laugung muß mehrmals hintereinander erfolgen; in die erste Lösung, die deshalb gesondert zu halten ist, geht die Hauptmenge des Cu, Au und Ag. Gesamtdauer der Laugung 5 Tage.

Ausfällung des Ag + Au durch met. Cu, des Cu aus der kalten Lösung durch Eisenschrott, des Pb nach Wiedererhitzen auf 85° durch entzinnte Weißblechabfälle oder Eisenschwamm. Ausbringen an Ag, Cu und Pb 80 bis 90%; der Niederschlag enthält verhältnismäßig wenig andere Verunreinigungen. Die Rückstände enthalten das gesamte Zn in unveränderter Form.

Will man die Verflüchtigung von PbCl₂ ganz vermeiden, so muß bei 400 bis 500° geröstet werden; dazu ist ein Krählofen zu verwenden.

Bei dem ähnlichen Verfahren der Amalgamated Zinc Co. (de Bavay's), Ltd. werden Schwefelerze unter Zusatz von ZnCl₂ (die Menge entspricht einem theoretischen Chlorüberschuß von 33%) bei Luftabschluß unter häufigem Krählen in einem Fortschaufler auf 400 bis 500° erhitzt. Es gelingt so, das gesamte Pb,

¹) Doch genügt häufig Überführung von AuCl in lösliches AuCl₃ durch Zusatz eines Oxydationsmittels zum Lösungsmittel.

²) Diese Darstellung ergänzt die in Bd. I, S. 364 gegebene; die Arbeitsweise ist bei Kupfererzen identisch.

Cu, Sn, Sb und As in Chloride, $ZnCl_2$ in ZnS überzuführen; Sn-, Sb- und As-Chlorid werden verflüchtigt und so entfernt. Nach Auswaschen des Röstgutes mit angesäuertem Wasser zur Entfernung von überschüssigem $ZnCl_2$ erfolgt Laugung mit heißer $NaCl$ -Lösung, welche (zur Vermeidung einer Wiederausfällung von Ag durch ZnS) HCl , $FeCl_3$ oder $CuCl_2$ enthalten muß.

Nach dem Snyder-Christensen-Prozeß erfolgt Behandlung der sehr fein gemahlene rohen oxydischen oder sulfidischen Erze durch Rührlaugung mit einer heißen, schwach angesäuerten oder $FeCl_3$ -haltigen konz. $NaCl$ - oder $CaCl_2$ -Lösung. Zur Entfernung des der Lösung von $PbCl_2$ entgegenwirkenden H_2S wird nach einem Vorschlag von Christensen gleichzeitig Luft eingeblasen. Aus der durch $CaCO_3$ neutralisierten Lösung fällt beim Abkühlen in einer besonders konstruierten Kühlkammer $\frac{1}{3}$ des $PbCl_2$ aus, während $AgCl$ in Lösung bleibt und durch Bleischwamm ausgefällt werden kann. Die Endlaugung wird darauf entweder durch met. Fe entbleit oder geht nach Erhitzen in einer Heizkammer und Ansäuern oder Einleiten von Chlor zur Regenerierung von $FeCl_3$ in die Laugung zurück. Das erforderliche Chlorgas kann durch Elektrolyse des ausgeschiedenen $PbCl_2$ im Schmelzfluß gewonnen werden. Der Rest des $PbCl_2$ wird mit Kalk und Feinkohle in einem Flammofen reduzierend verschmolzen; dabei entstehendes $CaCl_2$ dient zur Verbesserung der Lauge. Etwa in Lösung gegangenes Zink kann durch $Ca(SH)_2$ (durch Einleiten von H_2S in $CaCl_2$ -Lösung erzeugt) ausgefällt werden. Menge des Lösungsmittels: $2\frac{1}{2}$ Tle. auf 1 Tl. Erz.

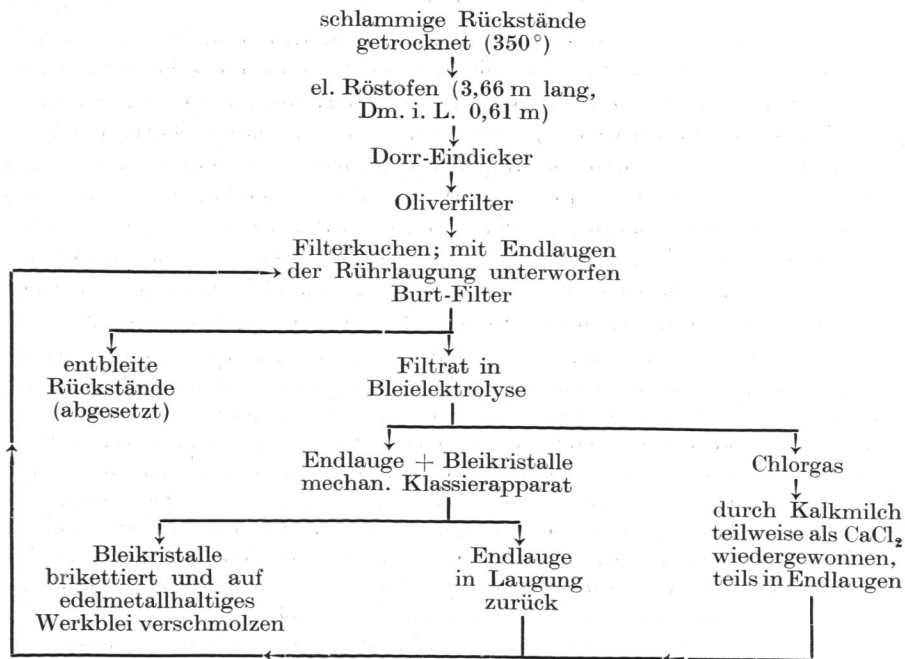
Das Tainton-Verfahren wurde zunächst auf die das Blei als Oxyd, Sulfat und Sulfid enthaltenden schlammigen Laugerückstände vom „high acid“-Verfahren (s. S. 428) angewandt. Diese werden getrocknet und bei 350° in einem elektrisch geheizten Drehtrommelofen sulfatisierend geröstet, ausgewaschen (zur Entfernung löslicher Sulfate), filtriert und in mechanischen Rührbottichen mit Endlaugen von der Bleielektrolyse behandelt. Diese enthalten Chloride des Na, Ca und Fe, daneben etwas freies Chlor, welches die Lösung von Ag anregt und Au löst, und unterchlorige Säure. Nach Filtrieren und Auswaschen in einem Bürt-Filter (s. S. 429) werden die Rückstände abgesetzt. Sie enthalten das gesamte As und Sb, weshalb das Verfahren auch zur Behandlung As- und Sb-haltiger Flugstäube angewandt werden kann. Ag und Cu werden aus der Lösung durch Bleischwamm (von der Bleielektrolyse) ausgefällt, Pb elektrolytisch (s. unten); hierbei im Anodenraum entwickeltes Chlorgas wird zum Teil gelöst; es unterstützt die lösende Wirkung der Endlaugen auf frisches Material, zum Teil findet es zur Erzeugung von $CaCl_2$ Verwendung (durch Einleiten in mit Kalkmilch besetzte Waschtürme). Ausbringen an Ag: 85 bis 95%, an Pb 95 bis 98%.

Erhebliche Schwierigkeiten verursacht die Materialfrage, da nur Gummi, Bakelit oder Beton mit den Cl -haltigen Bleilaugen in Berührung kommen darf.

Natürlich ist das Verfahren auch auf Roherze anwendbar; es bietet den Vorteil, daß lediglich $NaCl$ (oder ein anderes Chlorid) und elektrischer Strom zu seiner Ausführung erforderlich sind, so daß es in erster Linie für Erze in Betracht kommt, die weder Kosten für Aufbereitung, noch für das Verschmelzen oder weiten Transport vertragen können.

Die Elektrolysierereinrichtung besitzt getrennten Anoden- und Kathodenraum, durch ein Diaphragma getrennt. Anoden: Graphit; Kathoden: eiserne, runde Scheiben von 56 cm Durchmesser, die mit 125 Umdrehungen je Minute rotieren. Die daran in lockerer Form abgeschiedenen Bleikristalle werden abgeschleudert, durch den Katholyten ständig abtransportiert, ausgewaschen, brikettiert und auf reiches Werkblei verschmolzen. Gelingt es, vor der Elektrolyse Cu und Edelmetalle abzuscheiden, so gewinnt man sofort verkaufsfähiges Weichblei.

Stammbaum für die Verarbeitung von Bleirückständen nach dem Tainton-Verfahren.



Das Hennes-Cuprum-Verfahren (Sociedad Metalurgica Chilena „Cuprum“, Santjago de Chile; s. auch S. 290) bewirkt durch Röstung bleihaltiger Zinkerze unter Zusatz von etwas Salpeter (1%) vollkommene Totröstung von PbS und ZnS; durch anschließende Behandlung mit konz. NaCl-Lösung, der evtl. ebenfalls etwas Salpeter zugesetzt wird, gelingt es, Pb und Ag restlos zu lösen, während Zn im Rückstand verbleibt.

Andere Vorschläge betreffen die Behandlung von oxydierend oder sulfatierend gerösteten Erzen mit Salzlauge. Eine wesentlich andere Grundlage besitzt das Verfahren von Nathanson (Konsortium für Naßmetallurgie-Hirschkonzern). Es beruht auf der Tatsache, daß beim Einleiten von Chlor in eine schwach erwärmte Suspension von PbS in einer MgCl₂- oder NaCl-Lösung unter Ausschluß von O₂ wasserlösliches PbCl₄ bzw. eine Doppelverbindung des Bleitetrachlorides mit HCl entsteht, die durch Einblasen von Luft wieder zerlegt wird; hierbei fällt Pb als PbCl₂ aus, während die anderen in Lösung gegangenen Metalle (auch Zn und Mo) in Lösung bleiben und so von Pb getrennt werden können. Bei Zusatz von HCl läßt sich nach diesem Verfahren auch PbO in Lösung bringen.

Das Verfahren ist für die Verarbeitung der Erze des Rammelsberges, die bis heute noch nicht in zufriedenstellender Weise gelungen ist, in Vorschlag gebracht worden, scheint aber, vielleicht wegen der unangenehmen Eigenschaften des Bleitetrachlorides, noch nicht im Großen ausgeführt zu werden.

II. Die Bleiraffination durch Elektrolyse.

(Von Dr. H. Wohlwill.)

In der Reihe der Potentialsprünge (s. Bd. I, S. 375) steht das Blei so weit entfernt von denjenigen Metallen, die in erster Linie in seiner Begleitung vorkommen, wie Cu, As, Sn, Sb, Ag, daß der Gedanke, zu seiner Raffination die Elektrolyse zu verwenden, naheliegt. Auch das hohe elektrochemische Äquivalent des Bleies (3,86 g je Amperestunde) bietet Aussicht auf wirtschaftlichen Erfolg der elektrolytischen Methode. Tatsächlich brachte schon 1878 Keith ein Verfahren heraus, das der technischen Raffination des Bleies dienen sollte und auch in einer kleineren Anlage in Rome, New York, praktische Anwendung fand. Als Elektrolyt verwandte Keith eine Lösung von 180 g Natriumacetat im Liter, in der 18 bis 22 g Bleisulfat gelöst waren.

Die Anlage in Rome bestand aus 30 Betongefäßen von kreisförmigem Querschnitt (1,80 m Durchmesser und 1 m tief). Als Kathoden dienten Messingzylinder, die, in Abständen von etwa 50 mm hängend, das ganze Bad ausfüllten. Dazwischen hingen 270 Anoden (150 × 600 mm) an einem rotierenden Rahmen. Dieser Rahmen trug zugleich die Schaber, mit denen laufend das in losen Kristallen sich niederschlagende Blei abgekratzt werden mußte. Es wurde mit 2000 Amp. und einer Stromdichte von 34 bis 35 Amp./qm gearbeitet. Etwa 3 sh.ts. Blei wurden in 24 Stunden ausgebracht. Es läßt sich leicht errechnen, daß die Ausbeute eine recht beschränkte war. Trotz mechanischer Entfernung der losen Kristalle waren Kurzschlüsse nicht zu vermeiden. Hinzu kam als Nachteil die geringe Leitfähigkeit des angewandten Elektrolyten, komplizierte und empfindliche Apparatur, verhältnismäßig hohe Bedienungskosten. Alle diese Nachteile, die bei einem wertvollen Metall wie Silber nicht ins Gewicht fallen, standen einem wirtschaftlichen Erfolg hemmend entgegen. So erklärt es sich, daß das Verfahren niemals in größerem Umfange Anwendung gefunden hat.

Ebensowenig praktischer Erfolg war anderen Erfindern beschieden, die, wie z. B. Tommasi (1896), gleichfalls in Acetatlösungen Blei zu raffinieren versuchten. Auch aus Nitratlösungen und sonstigen Lösungen von Bleisalzen anorganischer Säuren gewann man stets nur Blei in Form von losen Kristallen oder Schwamm. Die Ursache dieser Schwammbildung scheint nach den Untersuchungen von Glaser, ähnlich wie beim Zink, in der Gegenwart basischer Bleisalze zu liegen. Es gelang Glaser auch, bei Aufrechterhaltung eines gewissen sehr begrenzten Säuregehalts schwammfreie, ziemlich dichte Niederschläge zu erzielen. Das Wesentliche für die Praxis ist aber, daß die Niederschläge nicht nur dicht, sondern auch fest und hart sind, so daß sie sich ohne Verluste im Großbetrieb ausnehmen und umschmelzen lassen. Das beste Kennzeichen für die Brauchbarkeit des Kathodenmetalls ist sein spezifisches Gewicht, das möglichst demjenigen des gegossenen Bleis nahekommen muß (11,34). Ein Blei von dieser Dichte elektrolytisch herzustellen gelang zum ersten Male dem Amerikaner Betts.

Der erste Fortschritt, den Betts erzielte und der im Jahre 1901 zu dem ersten ihm in Amerika geschützten Verfahren führte, lag in der Anwendung eines Elektrolyten, bestehend aus kieselfluorwasserstoffsauerm Blei und überschüssiger Kieselfluorwasserstoffsäure. Der Vorteil dieses Elektrolyten liegt

in der hohen Löslichkeit des Bleisalzes, in der hohen Leitfähigkeit bei entsprechendem Säuregehalt und der großen Beständigkeit der Lösungen, namentlich gegenüber Reduktionsmitteln. Betts arbeitete zunächst mit einem Elektrolyten, der im Liter 40 bis 200 g Pb und 120 bis 250 g H_2SiF_6 enthielt. Aus diesen Lösungen wurden mit Stromdichten von 75 bis 95 Amp./qm Niederschläge erzielt, die, durch Stahlwalzen gepreßt, scheinbar feste Platten ergaben, deren spez. Gewicht aber nur 10,28 betrug, also bei weitem nicht dasjenige des gegossenen Bleis erreichte. Wirklich dichtes und festes Blei herzustellen, gelang Betts durch Zusatz gewisser organischer Substanzen.

In erster Linie wirkt Gelatine in einer Menge von 1 Tl. auf 5000 Tle. Elektrolyt. Daneben wurden auch günstige Wirkungen erzielt bei Zusatz von Pyrogallol, Saligenin und Resorcin. Praktische Anwendung hat als das billigste Mittel wohl nur Gelatine gefunden. Späterhin ist allerdings ein sehr umfangreiches Material, namentlich in Amerika, zusammengetragen worden in bezug auf die Wirkung der verschiedensten Zusatzmittel, und zwar hat man mit solchen „addition agents“ nicht nur bei der Bleielektrolyse, sondern bei allen elektrolytischen Metallausscheidungen sehr bemerkenswerte Erfolge in bezug auf die Struktur und sonstige Beschaffenheit des Kathodenmetalls erzielt.

Die Wirkung besteht durchweg in einer wesentlichen Verkleinerung des Kristallkorns des abgeschiedenen Metalls. Indirekt äußert sich diese Wirkung darin, daß einmal gebildete Kristallansätze nicht zu langen Kristallgebilden auswachsen. Wirksam sind vor allem Kolloidstoffe, in abgeschwächtem Maße aber auch eine Reihe von anderen organischen Stoffen. Gemeinsam ist ihnen allen, daß sie unter der Einwirkung des Stroms mit dem Metall zur Kathode wandern, in der sich stets Beimengungen des Zusatzstoffes nachweisen lassen.

In keiner Weise aufgeklärt ist die Ursache der Unterschiedlichkeit in dem Grad der Wirksamkeit verschiedener Kolloide, die spezifische Wirkung einzelner Kolloide in Abhängigkeit von der Natur des Metalls und des Elektrolyten. Insbesondere die Amerikaner Mathers und Kern haben Hunderte von verschiedenen Zusatzstoffen in bezug auf ihre Wirkung auf die Abscheidungsform, besonders des Bleis und Zinns, untersucht und dabei für jedes Metall und jeden Elektrolyten einige wenige Stoffe als spezifisch wirksam festgestellt, ohne daß eine Erklärung für die besondere Wirkung im Einzelfall gegeben werden konnte.

Für den von Betts in erster Linie angewandten kieselflußsauren Elektrolyten bewährt sich, wie bereits erwähnt, in erster Linie Gelatine, während der gleiche Zusatz in anderen Elektrolyten, wie Acetat- oder Nitratlösungen, gar nicht oder jedenfalls für die praktische Anwendung nicht in ausreichendem Maße wirkt. Für den Erfolg des Betts'schen Verfahrens ist also außer dem Gelatinezusatz die Wahl des Elektrolyten durchaus wesentlich gewesen, wenn auch die Idee der Verwendung von Kieselflußsäure als Elektrolyt bereits von anderer Seite (Lencks D. R. P. 38 193, 1886) und viel früher geäußert und durch Patente geschützt war. Die wesentlichen Vorzüge dieses

Elektrolyten sind bereits im vorausgegangenen gekennzeichnet. Die gleichen Vorzüge, d. h. starke Löslichkeit der Bleisalze, hohe Leitfähigkeit und große Beständigkeit, kommen noch einigen anderen Elektrolyten zu, auf deren Verwendbarkeit Betts zuerst aufmerksam machte. Vor allem läßt sich die Kieselflußsäure ohne weiteres durch die Borflußsäure ersetzen, deren leicht lösliches Bleisalz, in überschüssiger Borflußsäure gelöst, als Elektrolyt gleichfalls Anwendung findet. Gute Bleiniederschläge lassen sich nach Betts ebenfalls erzielen aus den gelösten Bleisalzen der Dithionsäure, $H_2S_2O_6$, einiger organischer Schwefelsäuren der Fettsäurereihe, z. B. Äthylschwefelsäure, ferner Phenolsulfonsäure und Benzolsulfonsäure. Doch haben alle diese Elektrolyten eine praktische Anwendung bisher nicht gefunden.

Über eine praktische Anwendung des sowohl in Amerika (Mathers, U. S. P. 931944, 1909) als auch in Deutschland (Siemens & Halske, D. R. P. 223668, 1910) geschützten Verfahrens der elektrolytischen Bleiraffination in Perchloratlösung ist gleichfalls nichts bekannt geworden.

In einem Elektrolyten, der 5 % Blei als Perchlorat und 2 bis 5 % freie Überchlorsäure enthält, hat Mathers bei einer Stromdichte von 200 bis 300 Amp./qm offenbar recht befriedigende Resultate erzielt. Als Zusatzstoffe untersuchte er eine große Zahl von Kolloiden. Als wirksamstes stellte er anfänglich Pepton in einer Menge von 0,3 bis 0,5 g je Liter fest. Später fand er, daß Nelkenöl noch wirksamer sei. Mathers dehnte seine Untersuchungen auch auf Acetatlösungen aus, mit denen er — allerdings nur bei geringen Stromdichten von 40 Amp./qm bei Zusatz von 4 % Ammoniumperchlorat — dichtes aber brüchiges Metall erzielte. Als Kolloidzusatz bewährte sich bei diesem Elektrolyten am besten der Rückstand von einem wässrigen Aloëextrakt, in Eisessig gelöst.

In der Praxis der elektrolytischen Bleiraffination haben wir es also nur mit einem kieselflußsauren oder borflußsauren Elektrolyten zu tun. Die theoretischen Grundlagen des Prozesses, wie er sich in diesen Elektrolyten abspielt, sind die gleichen, die schon im Kap. „Elektrolytische Kupferraffination“, Bd. I, S. 374, dargelegt wurden. Die nach ihrer Stellung in der Potentialreihe (Bd. I, S. 375) weniger edlen Metalle, Zn, Fe, Ni, die mit dem Blei in Lösung gehen würden, kommen nur selten und in geringfügigen Mengen als Begleiter des Bleis vor. Dies ist von großem Vorteil für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens, da eine Verunreinigung des Elektrolyten infolgedessen kaum eintritt. Die hauptsächlich im Werkblei vorkommenden Fremdmetalle, wie Sb, As, Ag, Au, Bi, Se, sind alle positiver, also edler als das Blei und bleiben daher praktisch ungelöst im Schlamm zurück. Nur das Zinn, das dem Blei sehr nahesteht, geht ziemlich vollständig mit dem Blei in Lösung und wird auch mit ihm abgeschieden. Auf Grund dieser Stellung der beiden Metalle zueinander gelingt es sogar, legierungsartige Niederschläge von bestimmter Zusammensetzung, z. B. 50 % Sn und 50 % Pb, zu erzeugen. Für die Raffination von zinnhaltigem Werkblei kommt also das elektrolytische Verfahren nicht in Frage. Vor allen anderen Verfahren der Bleiraffination hat es dagegen einen unbedingten Vorzug, wenn es sich um wismuthaltiges Blei handelt.

Das Betts-Verfahren.

Normale Arbeitsbedingungen. Für ein Ausgangsmaterial normaler Zusammensetzung, also ein Werkblei mit in der Regel mindestens 95% Blei, haben sich folgende Arbeitsbedingungen als normal und zweckmäßig herausgestellt:

System. Obwohl theoretisch das Seriensystem in gleicher Weise wie bei der Kupferelektrolyse anwendbar wäre, arbeiten alle Anlagen, die die elektrolytische Bleiraffination betreiben, nach dem Multiplesystem.

Elektrolyt. Die größeren Anlagen arbeiten alle mit dem von Betts empfohlenen kieselflußsauren Elektrolyten, und zwar mit einem Gehalt von 60 bis 80 g Blei im Liter als Fluosilikat und 8 bis 10% freier Kieselflußsäure. Letztere wird in der Regel im eigenen Betrieb hergestellt. Man stellt zunächst Flußsäure her durch Destillation von Flußspat mit konz. Schwefelsäure (500 kg Flußspat + 500 bis 600 kg 66grad. Schwefelsäure) in gußeisernen Gefäßen. In Rührwerken oder durch einen einfachen Perkolationsprozeß wird sodann unter Kühlung mit Wasser in Bleigefäßen Kieselsäure mit Flußsäure behandelt. Durch Auflösen von Bleioxyd oder besser Bleikarbonat in Kieselflußsäure wird der Elektrolyt hergestellt. Auch hierbei ist jede Erwärmung tunlichst zu vermeiden, da sonst Zersetzung der Kieselflußsäure unter Ausscheidung von SiO_2 und PbF_2 eintritt.

Eine Verunreinigung des Elektrolyten während der Arbeit tritt, wie schon ausgeführt, kaum ein, so daß dessen Erneuerung aus diesem Grunde nicht in Frage kommt. Wohl aber treten gewisse unvermeidliche Verluste an Elektrolyt auf. Zum Teil liegen sie in einer unter der Einwirkung des Stroms eintretenden, nicht sehr erheblichen Zersetzung der Säure unter Ausscheidung von SiO_2 begründet. Außerdem aber sind mechanische Verluste durch Einschluß von Elektrolyt in den ausgenommenen Kathoden sowie im Anodenschlamm nicht vollkommen zu vermeiden. Der Anodenschlamm der Bleielektrolyse hat die Eigentümlichkeit, einen sehr dichten Überzug auf der Anode zu bilden, so daß am Schlusse der Arbeit die Anode meist noch wie unverändert aussieht, während sie tatsächlich nur noch aus einer dünnen Metallseele besteht, umgeben von einer dicken, aber weichen Schlammschicht, die sich mit dem Anodenrest ausnehmen und außerhalb des Bades leicht abkratzen läßt. Durch dieses Verhalten des Schlammes wird die Kathode vor mechanischer Verunreinigung durch Schlammbestandteile geschützt. Die dichte Schlammdecke schließt aber erhebliche Mengen von mit Blei angereicherter und an Säure verarmerter Lösung ein. Der Schlamm muß infolgedessen sorgfältigst ausgewaschen werden, damit die Elektrolytverluste auf ein Minimum beschränkt bleiben.

Im praktischen Betrieb muß man jedoch immer mit einem Verluste von ca. 3 kg Kieselflußsäure je Tonne Blei rechnen.

In einzelnen, insbesondere kleineren Anlagen wird mit Borflußsäure statt mit Kieselflußsäure gearbeitet. Die mechanischen Verluste sind dabei natürlich die gleichen wie bei der Kieselflußsäure, jedoch unterliegt sie weniger leicht der Zersetzung.

Außer diesen Hauptbestandteilen müssen dem Elektrolyten stets gewisse Mengen Kolloidstoffe zugesetzt werden. Wie erwähnt, kommt hierfür in erster Linie Gelatine in Frage, und zwar genügt für die momentane Wirkung eine Menge von 0,2 g je Liter. Die Gelatine unterliegt jedoch einem Verbrauch; ein Teil scheidet sich mit dem kathodischen Niederschlag aus, ein Teil wird durch Zersetzung zerstört. Es muß also laufend Gelatine dem Bade zugesetzt werden. Der Verbrauch beträgt 200 bis 300 g/t Blei. Die Gelatine kann übrigens durch den billigeren Leim ersetzt werden, der nach der Angabe einzelner Autoren sogar besser wirken soll als die reine Gelatine.

Anoden und Kathoden. Die Anoden kommen in ähnlicher Form und ähnlichen Dimensionen wie bei der Kupferelektrolyse zur Anwendung, ihr Gewicht beträgt in der Regel 200 bis 250 kg. Aus denselben Gründen wie bei der Kupferelektrolyse, werden die Kathoden im Verlauf einer Lösungsperiode der Anode 2- oder auch 3mal gewechselt. Bei gleicher Anodenstärke wie bei der Kupferelektrolyse, also etwa 30 mm, geht jedoch der Auflösungsprozeß entsprechend dem höheren elektrochemischen Äquivalent (3,86 g je Amperestunde, statt 1,18 g für Kupfer) schneller vor sich, so daß bei einer Stromdichte von beispielsweise 160 Amp./qm eine Anode von 30 mm Stärke in etwa 10 Tagen bis auf 15% ihres Gewichts aufgezehrt sein würde. Die Perioden sind daher bei der technischen Bleielektrolyse entsprechend kürzer und betragen für die Anoden 9 bis 11 Tage, für die Kathoden 4 bis 6 Tage, bei stärkeren Anoden (bis zu 50 mm) entsprechend länger.

Als Unterlagen für das Kathodenblei dienen aus Elektrolytblei hergestellte Bleche in einer Stärke von etwa 1 mm. Diese Bleche werden hergestellt, indem man flüssiges Elektrolytblei mit Schöpfkellen in einen kippbaren Trog von einer Länge, die der gewünschten Breite des Bleches entspricht, gießt. Den noch flüssigen Inhalt dieses Trogs entleert man durch Kippen über eine um etwa 30° gegen die Horizontale geneigte Gußeisenplatte, auf der das Blei augenblicklich in Form eines zusammenhängenden Blechs von etwa 1 mm Stärke erstarrt.

Stromdichte und Kraftverbrauch. Bei dem erheblichen Abstand zwischen den Potentialen des Bleis und denjenigen seiner Begleitmetalle läßt das Verfahren vom technischen Standpunkt aus recht hohe Stromdichten zu. Die Wahl der Stromdichte ist also wesentlich bedingt durch wirtschaftliche Gesichtspunkte, d. h. durch die Rücksicht auf den Kraftverbrauch. Je nach Zusammensetzung des Rohbleis und nach den Kosten der Kraft liegen die in der Praxis angewandten Stromdichten zwischen 100 und 200 Amp./qm. Bei ca. 160 Amp./qm, einem Elektrodenabstand von ca. 60 mm und einem Elektrolyten von der angegebenen normalen Zusammensetzung beträgt die Badspannung etwa 0,4 V. Der Kraftverbrauch würde demgemäß bei einer Stromausbeute von 98% ca. 106 kWstd. gleichstromseitig je Tonne Blei betragen. Bei höherer bzw. geringerer Stromdichte erhöht bzw. ermäßigt sich der Kraftverbrauch entsprechend. Im übrigen entspricht die Arbeitsweise durchaus derjenigen bei den anderen, bereits beschriebenen Elektrolyseverfahren. Was beim Kupfer in bezug auf Überwachung des Betriebes, Spanningskontrolle, Kurzschlußbeseitigung usw. gesagt wurde, gilt in gleicher Weise

für die Bleielektrolyse. Bei sorgfältiger Überwachung lassen sich Stromausbeuten bis etwa 98% erzielen.

Eine gute Laugenzirkulation ist bei der Bleielektrolyse von besonderer Wichtigkeit, damit die durch die dichte Schlammdecke verursachten Konzentrationsverschiebungen an der Anode nach Möglichkeit ausgeglichen werden.

Schlammverarbeitung. Einer besonderen Betrachtung bedarf das Verhalten des Schlammes und seiner Verarbeitung. Die Anwendung der elektrolytischen Raffinationsmethode ist, rein technisch betrachtet, nicht annähernd in dem Maße, wie beispielsweise die Kupferelektrolyse, beschränkt auf bereits weitgehend vorraffiniertes Metall. Es lassen sich vielmehr recht komplexe Legierungen unter Erzielung eines durchaus guten Weichbleies elektrolysieren. Betts berichtet über Legierungen etwa folgender Zusammensetzung, aus denen durch Elektrolyse vollkommen reines Elektrolytblei gewonnen wurde:

	1.	2.
Pb	65,37 %	82,79 %
Bi	7,32 %	3,42 %
Sb	19,51 %	9,12 %
As	5,85 %	2,73 %
Ag	1,95 %	0,97 %
Cu	—	0,97 %

Bei der Legierung 1 mußte allerdings die Stromdichte auf ca. 45 Amp./qm ermäßigt werden. Wie Senn feststellte, lassen sich Cu-Pb-Legierungen in allen existenzfähigen Zusammensetzungen vollständig trennen. Bi-Legierungen mit Gehalten bis zu 26% werden bei Stromdichten von 50 bis 100 Amp./qm noch vollständig raffiniert, Sb-Legierungen bis zu 10% Sb gleichfalls. Größere Anlagen, die nach dem Betts-Verfahren arbeiten, existieren vor allem in Amerika, und zwar:

U. S. Smelting Lead Refinery Inc., East Chicago.

Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada, Trail B. C.

American Smelting & Refining Co., Omaha, Neb.

Ferner eine Anlage in Newcastle in England.

Von dem an erster Stelle genannten Werk werden von Liddell (Handbook of the Non Ferrous Metallurgy) folgende Angaben über Zusammensetzung von Anoden, Kathoden und Schlämmen aus einer Periode von 15 Monaten gemacht:

	Anoden	Kathoden	Schlämme
Pb	97,33 bis 97,83 %	99,97 bis 99,99 %	12,19 bis 21,6 %
Ag	3660 „ 5000 g/t	18 „ 6 g/t	8,25 „ 14,0 %
Au	60 „ 36 g/t	Sp.	0,098 „ 1,55 %
Bi	0,219 „ 0,370 %	0,0019 bis 0,0040 %	5,33 „ 20,34 %
Cu	0,039 „ 0,07 %	0,0019 „ 0,0027 %	1,03 „ 1,8 %
As	0,14 „ 0,68 %	0,0012 „ 0,0022 %	3,95 „ 15,65 %
Sb	0,76 „ 1,25 %	Sp. „ 0,0019 %	24,24 „ 33,0 %
Te	0,009 „ 0,029 %	—	0,44 „ 1,39 %
Fe	—	0,002 „ 0,004 %	—
Sn	—	0,0016 „ 0,0052 %	—

Ein Blick auf diese Zahlen zeigt, daß das elektrolytische Verfahren in seinem technischen Erfolge den rein hüttenmännischen Verfahren der Raffination vollkommen konkurrenzfähig gegenübersteht, vor denen es — wie gleichfalls aus diesen Zahlen hervorgeht — den nicht zu unterschätzenden Vorteil der vollständigen Wismutentfernung hat. Es geht aber weiter aus dieser Angabe hervor, daß der wirtschaftliche Erfolg des Verfahrens ganz wesentlich beeinflusst werden muß von der Art der Verarbeitung der Schlämme, aus denen, wenn das Verfahren mit den hüttenmännischen Raffinationsprozessen konkurrieren soll, außer dem Blei und Edelmetall jedenfalls ein erheblicher Teil des Kupfer- und Antimonwertes herausgebracht werden muß, wenn möglich natürlich auch das Wismut. Die Schwierigkeit dieses Problems neben den sicherlich relativ hohen Betriebs- und Anlagekosten, die das Verfahren nur dort existenzfähig machen, wo es sich um Anlagen größten Umfangs handelt, ist sicherlich in erster Linie verantwortlich für die Tatsache, daß von einer Verdrängung der trockenen Raffinationsverfahren durch die Elektrolyse keine Rede ist, daß seine Anwendung in der Praxis vielmehr auf die wenigen genannten großen Anlagen beschränkt geblieben ist. Daneben existieren allerdings vereinzelt kleinere Anlagen auch in Europa, in denen das Verfahren ausschließlich zur Entfernung und Gewinnung von Wismut benutzt wird. Eine solche Anlage besteht z. B. in Hamburg bei der Norddeutschen Affinerie. In dieser wird, ebenso wie übrigens auch in Omaha, das Bi-haltige Werkblei meist zunächst raffiniert, d. h. von Cu, As, Sn und Sb befreit, sei es im Raffinierofen oder auch nach dem Harris-Verfahren, meist auch entsilbert und sodann erst elektrolysiert. Die Verarbeitung der bei der Elektrolyse solchen Bi-haltigen Bleies entfallenden Schlämme, die beispielsweise 3 bis 5% Blei und 85 bis 90% Wismut enthalten, macht natürlich keine Schwierigkeiten. Es wird durch Schmelzen der gründlich gewaschenen Schlämme ein Wismutmetall gewonnen, das direkt der weiteren Raffination durch Elektrolyse zugänglich ist.

Für die Verarbeitung der komplexen Anodenschlämme, wie sie bei der Raffination des gewöhnlichen Werkbleis entfallen, sind eine ganze Reihe von Verfahren in Vorschlag gebracht worden. Die große Zahl der Vorschläge spricht dafür, daß kein Verfahren so ganz befriedigend arbeitet. In Trail ist nach Angaben von Liddell¹⁾ nach einem Verfahren gearbeitet worden, das in großen Zügen wie folgt verläuft. Der getrocknete Schlamm wird bei mäßiger Temperatur in basisch gefütterten Flammöfen verschmolzen, wobei zunächst ein Teil des Pb, Sb und As, in einer zweiten Schmelzung der Rest dieser Metalle verschlackt wird. In einem zweiten Flammofen werden sodann Cu und Bi verschlackt, so daß ein güldisch Silber zurückbleibt. Die Pb-Schlacken werden im Schachtofen auf Hartblei verarbeitet, die Bi-haltigen Cu-Schlacken auf Kupfer (s. auch S. 20).

Aussichtsreicher erscheinen nasse Verfahren, die verschiedentlich vorgeschlagen werden. Nach Angaben von McNab, Trail, die von Liddell¹⁾ wiedergegeben werden, sollen die Schlämme mit NaOH neutralisiert, mit

¹⁾ a. a. O.

$\text{Na}_2\text{S} + \text{S}$ 80% des Antimons extrahiert werden; die Lösung wird mit unlöslichen Bleianoden und Eisenkathoden elektrolysiert, aus dem Restschlamm wird mit Schwefelsäure das Kupfer und ein Teil des Silbers gelöst, letzteres mit Kupfer ausgefällt.

Verschiedene Vorschläge laufen darauf hinaus, daß man entweder mit Schwefelsäure röstet und mit Wasser laugt oder mit Ferrisulfat laugt und auf diese Weise den Hauptteil des Kupfers in Lösung bringt, aus dem Rückstand das Antimon mit Flußsäure auslaugt. Aus diesen Lösungen läßt sich das Antimon, wie von Betts nachgewiesen, elektrolytisch gewinnen.

Über diese Andeutungen hinaus kann an dieser Stelle über die Verarbeitung der Schlämme nichts gesagt werden, da die Angaben der Literatur sich meist auf aufgegebenen Verfahren beziehen und nähere Angaben über die zur Zeit angewandten Verfahren nicht vorliegen.

Es erübrigt nur noch ein kurzer Hinweis auf die Anlagen. In ihrem Prinzip ähneln sie, wie bereits erwähnt, durchaus den Anlagen einer elektrolytischen Kupferraffinerie. Unterschieden sind sie von dieser hauptsächlich nur durch das Material der Bäder, da natürlich ein Elektrolyt mit einem leichtlöslichen Bleisalz nicht in verbleiten Apparaturen behandelt werden kann. Man verwendet daher Holzbäder, die mit einer ca. 6 mm starken Schicht einer Asphaltmischung überzogen sind, oder auch Betonbäder mit Asphaltüberzug. Laugenleitungen und Armaturen werden aus Hartgummi hergestellt. In Hamburg verwendet man mit gutem Erfolg mit Hartgummi verkleidete Eisenbäder, deren Lebensdauer voraussichtlich eine sehr erhebliche sein wird.

6. Literatur über Bleigewinnung.

Allgemeines.

- Bahlsen-Hoffmann in Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. II. — Berlin und Wien 1928, Urban & Schwarzenberg.
 Hofman, Metallurgy of Lead. — New York 1918, McGraw-Hill Book Co.
 Collins, The Metallurgy of Lead. — London 1910, Griffin & Co.
 Ingalls, Lead Smelting and Refining. — New York 1906, The Engineering & Mining Journal.

Bleielektrolyse.

- Betts, Bleiraffination durch Elektrolyse, deutsch von Engelhardt. — Halle a. S. 1911, W. Knapp.
 Billiter, Technische Elektrochemie. — Halle a. S. 1923, W. Knapp.

Verarbeitung von Bleiaschen usw.

- R. Thews, Moderne Verhüttung von Altmetallen und Rückständen. — Berlin, Dr. Joachim Stern Verlag.