

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 kieselfluorwasserstoffsäurem 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 in folgedessen 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.