gespült und dann in 20prozentiger Kalilauge gemessen.

Das Ferrihydroxyd war leider bisher immer mit Sauerstoff überladen und zeigte das Sauerstoffpotential, doch hoffen wir, über diese Schwierigkeit demnächst hinwegzukommen. Entlädt man das Hydrat des Oxyduloxys mit einem nicht zu starken Strom (etwa 6,3 Milliamp.), so steigt während der Entladung das Potential im Anfang schnell auf etwa 0,6 Volt, dann langsamer geradlinig bis nicht ganz auf 0,7 Volt und dann steil herauf, wie bei der negativen Akkumulatorelektrode. Unterbricht man sodann die Entladung, so erholt sich das Potential in einer logarithmischen Kurve auf den Wert 0,683, der dem obigen Ruhewert der Akkumulatorelektrode so nahe kommt, dass man wohl annehmen darf, man habe hier denselben Stoff, wie im Akkumulator vor sich.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine vollständige Entladungs-, Ladungs- und Erholungskurve der Eisenelektrode aufgenommen und dieselbe besprochen.
2. Es wurde festgestellt, dass die wirksame chemische Substanz der ersten Entladungsstufe

okkludierter Wasserstoff, die der zweiten metallisches Eisen ist.

3. Es wurde eine Methode angegeben, um elektrolytisch Eisenhydroxyduloxyd und Eisenhydroxyd darzustellen, und das Potential des ersteren sowie das des Ferrohydroxyds gemessen.

4. Es wurde festgestellt, dass das Eisen bei der weiteren Entladung nicht in das Oxydul oder das Oxyduloxyd, sondern in ein höheres Oxyd, wahrscheinlich Fe_2O_3 , oder ein Hydrat dieses Oxyds übergeht.

Vorliegende Untersuchungen wurden auf die Anregung und unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. Dolezalek ausgeführt. Für die freundlichen Ratschläge und Belehrungen, die er mir jederzeit in der bereitwilligsten Weise hat zuteil werden lassen, möchte ich ihm auch hier meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Die Kölner Akkumulatorenwerke Gottfried Hagen in Kalk bei Köln haben mich durch die Herstellung und Ueberlassung von Elektroden verschiedener Art in liebenswürdigster Weise unterstützt, wofür ich ihnen an dieser Stelle meinen besten Dank sagen möchte.

(Eingegangen: 25. März.)

ZUR KENNTNIS DES SCHEELESCHEN ÄTZNATRONPROZESSES.

Von E. Berl und G. Austerweil.

Es hat seit dem Ende des 18. Jahrhunderts und im Verlaufe des 19. nicht an Versuchen gefehlt, auf chemischem Wege direkt aus Kochsalz Aetznatron darzustellen, ohne erst den Umweg über das Natriumkarbonat und dessen Kaustifizierung machen zu müssen. Heute, nach der Ausbildung der elektrolytischen Aetznatronverfahren haben diese Versuche technisch kaum mehr als historisches Interesse, theoretisch können sie indes reichlich Anlass zu wissenschaftlicher Durchforschung geben.

Einer jener Prozesse, an den in früherer Zeit viel Aufwand an Geld und technischem Scharfsinn verwendet wurde, ist das von Scheele (1773) und unabhängig von diesem von Bergmann (1775) erfundene Verfahren, das im nachfolgenden als Scheelescher Prozess bezeichnet wird, bei welchem mittels Bleioxyds Kochsalz in wässriger Lösung unter Bildung von Aetznatron zerlegt wird¹⁾. Am Ende des 18. und in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts scheinen in der Tat einige, vorzugsweise englische Fabriken nach dem Scheeleschen Verfahren gearbeitet zu haben. In grösserem Maassstabe wurde die

Fabrikation des Aetznatrons mittels Bleioxyd und Kochsalzlösung erst durch Bachet in der Loshschen Sodafabrik in Walker on Tyne aufgenommen. Bachet war der erste, der eine Formulierung des Prozesses gemäss:

$4 PbO + 2 NaCl + H_2O = 3 PbO \cdot PbCl_2 + 2 NaOH$

angab und zur Regenerierung des Bleioxyds aus dem Bleioxychlorid Kalkmilch vorschlug, wobei die Reaktion:

$3 PbO \cdot PbCl_2 + Ca(OH)_2 = 4 PbO + CaCl_2 + H_2O$

verlaufe¹⁾ (neben untergeordneter Bildung von Calciumplumbit). Ueber das von Bachet verfolgte Verfahren haben Clapham²⁾ und Morrison³⁾ berichtet. Durch Anwendung von Aetzkalk und Bleioxyd, bei mehrfacher Wiederholung konnten 47 bis 50% des Kochsalzes in Aetznatron übergeführt und dieses nach dem Ausscheiden von Kochsalz beim Eindampfen als 90prozentiges Produkt gewonnen werden. Nach kostspieligen Versuchen musste Bachet das Verfahren aufgeben, weil die Regenerierung des Bodenkörpers nicht in zufriedenstellender Weise erfolgte und die im grossen unausbleibliche

1) Wagners Jahresber. 1869, 182; Franz. Patent Nr. 98983 (Bull. soc. chim. 19, 187).

2) Chem. News 21, 148 (1870); Wagners Jahresber. 1870, 182.

3) Journ. Soc. Chem. Ind. 9, 160 (1890).

1) Ausführliches über Geschichte dieses Verfahrens bei Lunge, Soda-Industrie, 2. Aufl., Bd. 3, 164 ff.; siehe auch Chem.-Ztg. 31, 1192 (1906).

in $Pb(OH)_2$ überführen, Versuche ergaben, dass dies bis zu 95prozentigem Umsatz möglich sei.

Es musste demnach ein anderes schwer lösliches Chlorid als Bodenkörper gebildet werden, zu dessen Reindarstellung 4,124 g PbO mit

50 ccm $\frac{n}{2}$ $NaCl$ -Lösung (starker Ueberschuss)

10 Stunden lang geschüttelt wurden. Der resultierende rein weisse Bodenkörper wurde abgesaugt und analysiert. Mit Berücksichtigung des mechanisch anhaftenden $NaCl$ ergab sich das Atomverhältnis: 2,5 Pb auf 1 Cl (der zur Analyse gekommene Körper enthielt 86,8% Pb und 5,97% Cl), also eine Zusammensetzung gemäss $4 PbO \cdot PbCl_2$, die von der von Bachet angegebenen: $3 PbO \cdot PbCl_2$ stark abweicht. Bleioxychloride, die durch Schütteln von PbO mit

überschüssiger $\frac{n}{10}$ und $\frac{n}{5}$ $NaCl$ -Lösung erhalten

wurden, ergaben wiederum die Zusammensetzung $4 PbO \cdot PbCl_2$. Zur genaueren Feststellung des Wassergehaltes wurde der lufttrockene Körper in einem Porzellantiegel über freier Flamme bis zur Gewichtskonstanz erhitzt und als Mittel von vier Bestimmungen ein Gewichtsverlust von 3,5% ermittelt. Berechnet für

Die Löslichkeit in reinem Wasser ergab sich bei 18° zu $5,15 \times 10^{-5}$, bei 48° zu $6,6 \times 10^{-5}$ und bei 74° zu $7,9 \times 10^{-5}$ g-mol/Liter.

Bei den Versuchen, die Löslichkeit des Körpers $4 PbO \cdot PbCl_2 \cdot 2 H_2O$ in $NaCl$ -Lösungen verschiedener Konzentration zu bestimmen, wurde die Beobachtung gemacht, dass nach dem Schütteln mit 2 n. $NaCl$ -Lösung ein kristalliner gelber Körper gebildet wurde, wobei die Lösung alkalisch reagierte, während beim Schütteln mit verdünnteren Lösungen weisse Bodenkörper vorhanden waren und die Lösungen neutral blieben. Demnach musste im ersteren Falle eine weitere Kochsalzumsetzung unter Bildung von $NaOH$ und eines bleioxydärmeren Körpers vor sich gegangen sein. Der entstandene Bodenkörper wurde abgesaugt und ergab einen Gehalt von 66,86% Pb und 5,70% Cl , also ein Atomverhältnis 2 Pb : 1 Cl , demnach die Zusammensetzung $3 PbO \cdot PbCl_2$, die gleiche, die von Bachet angegeben wurde. Dieser Körper wird aber auch gebildet, wenn man Bleioxyd mit 2 n., 5 n. und mit gesättigter $NaCl$ -Lösung schüttelt. Es ergibt sich demnach die Tatsache, dass beim Schütteln verdünnter

$NaCl$ -Lösungen bis $\frac{n}{1}$ normal mit Bleioxyd der Bodenkörper $4 PbO \cdot PbCl_2$ gebildet wird, während bei Anwendung konzentrierterer Lösung $3 PbO \cdot PbCl_2$ entsteht. Da bei allen praktisch ausgeführten Verfahren mit möglichst konzentrierten $NaCl$ -Lösungen gearbeitet wurde, um Eindampfkosten zu ersparen, so musste auch $3 PbO \cdot PbCl_2$

als Bodenkörper gefunden werden. Dessen Löslichkeit im Wasser ergibt sich bei:

$$\left. \begin{array}{l} 18^\circ \text{ zu } 5,9 \times 10^{-5} \\ 48^\circ \text{ „ } 1,4 \times 10^{-4} \\ 74^\circ \text{ „ } 7,4 \times 10^{-4} \end{array} \right\} \text{ g-mol/Liter.}$$

In Kochsalzlösungen ist die Löslichkeit beider Körper jedenfalls geringer als die des PbS , da die angesäuerten Lösungen mit H_2S keinerlei Fällung ergeben.

Lösung des Bleioxydes in Natronlauge.

Durch die beim Bildungsprozesse entstehende Natronlauge wird ein Teil des Bleioxydes als Plumbit in Lösung gebracht werden. Sowohl für die Theorie, als auch für die praktische Ausführung des Prozesses war es von Interesse, zu erfahren, in welcher Form die Lösung des Bleioxydes erfolgt.

Ueber die Frage der Löslichkeit des Bleioxydes in Natronlauge liegen einige Untersuchungen vor¹⁾. Da aber diese keine genaueren Daten über die Löslichkeit in Laugen verschiedener Konzentrationen enthalten, so wurden folgende Versuche durchgeführt, bei denen feingepulvertes PbO in reichlichem Ueberschusse mit je 100 ccm $NaOH$ verschiedener Konzentration bei 18° geschüttelt wurde. Für jede Konzentration der Lauge wurden zwei Versuche ausgeführt. Nach Ablauf von je 3 Stunden wurden aus dem einen der Schüttelgefässe eine Probe gezogen und diese analysiert. Ergab sich zwischen zwei Probeziehungen keine Vermehrung des Bleigehaltes der Lösung, so wurde in das noch ungeöffnete zweite Schüttelgefäss etwas feinst gepulvertes Bleioxyd eingetragen, weitere 2 bis 3 Stunden geschüttelt und nun die endgültige Analyse vorgenommen. Die erhaltenen Daten, ausgedrückt in Molen gelösten PbO in 1000 ccm der Versuchslösung sind folgende:

Konzentration des verwendeten $NaOH$	0,0510	0,1024	0,2035	0,4794	1,0045	1,9872	4,9705
Mole gelöstes PbO	0,0041	0,0067	0,0123	0,0273	0,0560	0,1008	0,2316

Aus diesen Versuchsdaten lassen sich Schlüsse ziehen, in welcher Verbindungsform das Bleioxyd in alkalischer Lösung verschiedener Konzentration vorhanden ist.

Löst sich das Bleioxyd in Natronlauge als Dinatriumplumbit gemäss der Reaktionsgleichung:

so ergibt sich bei Anwendung des Massenwirkungsgesetzes und Berücksichtigung der Tat-

¹⁾ Karsten, siehe Dammer II, 2, 576; W. Herz, Zeitschr. f. anorg. Chemie 28, 474 (1901); Hantzsch, l. c. 30, 289 (1902).

Tabelle I. (Mole pro Liter.)

$A = \text{Gesamt } PbO$	0,0041	0,0067	0,0123	0,0273	0,0560	0,1008	0,2316
$B = \text{Löslichkeit des } PbO \text{ in } H_2O$. .	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010
$C = PbO \text{ als Plumbit} = A - B$. . .	0,0031	0,0057	0,0113	0,0263	0,0550	0,0998	0,2306
$D = \text{Gesamt-} NaOH$	0,0510	0,1024	0,2035	0,4794	1,0045	1,9872	4,9705
$E = NaOH$, nicht als Mononatrium- plumbit gebunden $= D - C$ }	0,0479	0,0967	0,1922	0,4531	0,9495	1,8874	4,7399
$F = NaOH$, nicht als Dinatrium- plumbit gebunden $= D - 2C$ }	0,0448	0,0910	0,1809	0,4268	0,8945	1,7876	4,5093
$G = \text{Dissociationsgrad der } NaOH = \alpha$	0,865	0,838	0,820	0,790	0,733	0,611	0,316
$H = E\alpha$	0,0414	0,0810	0,1576	0,3580	0,6960	1,153	1,430
$J = F \cdot \alpha$	0,0386	0,0763	0,1483	0,3372	0,6557	1,093	1,425
$K_1 = \frac{E\alpha}{C}$	13,37	14,22	13,95	13,61	12,65	11,54	6,20
$K_2 = \frac{(F\alpha)^2}{C}$	0,484	1,020	1,947	4,323	7,817	11,98	8,805

sache, dass die Konzentration des Bleioxydes als Bodenkörper konstant ist, die Beziehung:

$$k = \frac{[NaOH]^2}{\left[Pb \begin{smallmatrix} ONa \\ OH \end{smallmatrix} \right]}$$

- ooo Kurve A (ohne Berücksichtigung des Dissoziationsgrades des $NaOH$).
 xxx Kurve B (mit Berücksichtigung des Dissoziationsgrades des $NaOH$).

Fig. 69.

Die Gleichgewichtsisotherme, $NaOH$ -Konzentration als Abscissenwerte, $Pb(ONa)_2$ als Ordinatenwerte aufgetragen, müsste eine Parabel sein, mit ihrem Scheitelpunkte im Nullpunkte des Koordinatensystems.

Löst sich das Bleioxyd in Natronlauge als Mononatriumplumbit, dann ergibt sich aus der Reaktionsgleichung:

die Relation:

$$k = \frac{[NaOH]}{\left[Pb \begin{smallmatrix} ONa \\ OH \end{smallmatrix} \right]}$$

(unter gleicher Voraussetzung der Konstanz der Konzentration des als Bodenkörper vorhandenen PbO). In diesem Falle ist das Verhältnis der $NaOH$ -Konzentration zur Plumbitkonzentration konstant und als Gleichgewichtsisotherme erscheint eine Gerade.

Werden die beim Versuche sich ergebenden $NaOH$ -Werte auf der Abscissenachse, die als Plumbit in Lösung gegangenen PbO -Werte auf der Ordinatenachse aufgetragen, so resultiert fast eine gerade Linie. Das Bleioxyd geht demnach in Natronlauge bis $\frac{n}{1}$ normal als Mononatriumplumbit in Lösung, bei höheren Konzentrationen ist die teilweise Bildung von Dinatriumplumbit anzunehmen (siehe Fig. 69, Kurve B).

Die genauere Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K unter Berücksichtigung der von Kohlrausch ermittelten Dissoziationsgrade wässriger $NaOH$ -Lösungen ergibt die Zusammenstellung in Tabelle I.

Die Konstanz der Werte für K_1 bis auf den Wert 6,20 für 5n $NaOH$ erweist die Lösung des PbO als Mononatriumplumbit. Die in der letzten Spalte berechneten Konstanten für die Annahme einer Dinatriumplumbitbildung zeigen sehr starken Gang, so dass diese Reaktion für die Lösung des Bleioxydes in Natronlauge 0,05 bis 2fach normal ausser Betracht gelassen werden kann.

Aus den angegebenen Werten lassen sich in gleicher Weise, wie dies Goldschmidt und Eckart¹⁾ für das Zinnhydroxydul getan haben, die Dissoziationskonstanten des Bleihydroxydes als Säure berechnen. Sie ergibt sich zu $1,1 \times 10^{-12}$; Bleihydroxyd ist demnach eine sehr schwache einbasische Säure, deren Affinitäts-

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 56, 385 (1906).

konstante kleiner als die des Phenols und von ungefähr der gleichen Grössenordnung der äusserst schwachen Amidocarbonsäuren (Lysin) ist¹⁾. Der hier angegebene Wert kann nur als orientierender gelten.

Die erhaltenen Ergebnisse bilden eine Bestätigung der Angaben von Hantzsch²⁾. Auf Grund von Leitfähigkeits- und Verseifungsversuchen kommt Hantzsch zum Schlusse, dass Bleihydroxyd als einbasische Säure zu fungieren vermag, die er als konstitutiv geänderte Verbindung, als Bleiameisensäure:

anspricht. Bei den von ihm untersuchten amphoteren Metallhydroxyden stellt Hantzsch folgende Reihenfolge zunehmender Säurestärke auf: *Zn, Be, Pb, Sn, Ge*.

Die von Goldschmidt und Eckardt berechnete Affinitätskonstante des $Sn(OH)_2$ als einbasische Säure beträgt 4×10^{-10} , die hier ermittelte des Bleihydroxydes 1×10^{-12} , so dass in der Tat durch diese neueren Versuche die früheren Untersuchungen von Hantzsch bestätigt werden.

In gleicher Weise wurde die Löslichkeit des Bleioxydes in Natronlauge bei 74° ermittelt, die erhaltenen Versuchsdaten, welche das gleiche Ergebnis liefern, wie die bei 18° gefundenen, sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Konzentration des verwendeten <i>NaOH</i>	0,0510	0,1024	0,2035	0,4794	0,1045	1,9872
Mole gelöstes <i>PbO</i>	0,0034	0,0067	0,0180	0,0362	0,0807	0,1430

Um auch über die Dissociationsverhältnisse des Bleihydroxydes als Base in wässriger Lösung Aufschluss zu erhalten, wurde die gesättigte wässrige Lösung des Bleioxydes II (Löslichkeit $2,62 \times 10^{-4}$ Mole im Liter) nach der Acetonmethode von Koelichen³⁾ untersucht.

Die Versuche ergaben, dass das Bleihydroxyd in gesättigter wässriger Lösung zu 50% dissociert ist gemäss:

$Pb(OH)_2 \rightleftharpoons (Pb[OH])' + OH'$,
während Böttger⁴⁾ den Wert 66% aus Leitfähigkeitsversuchen abgeleitet hat. Bleihydroxyd ist demnach ein amphoterer Körper, der als einbasische Säure, wie als einsäurige Base zu wirken vermag.

Die Hauptreaktion.

Mit Rücksicht auf die verschiedene Zusammensetzung der entstehenden Bleioxychloride muss

die Formulierung für verdünnte *NaCl*-Lösungen bis $\frac{n}{1}$ normal gemäss der Reaktionsgleichung:

und für konzentriertere von zweifach normal aufwärts nach:

erfolgen.

Zum Studium dieser Reaktionen wurde zuerst untersucht, ob bei Ueberschuss von *NaCl* tatsächlich alles eingesetzte Bleioxyd in das entsprechende Bleioxychlorid umgewandelt wird. Bei den verdünnteren Lösungen erfolgt fast quantitativer Umsatz, während bei den konzentrierteren dadurch, dass Umhüllungserscheinungen auftreten, die Umsetzung des eingebrachten *PbO* nur ungenügend erfolgt. Wird es aber in sehr fein verteilter Form angewandt, dann erfolgt auch bei konzentrierteren Lösungen vollständige Umsetzung.

In zweiter Linie wurde die Untersuchung dahin geführt, wie weit das *NaCl* bei einer Umsetzung ausgenutzt wird. Die Versuche wurden mit Anwendung der nach obigen Gleichungen errechenbaren stöchiometrischen Mengen *PbO* und mit Ueberschuss an diesem durchgeführt. In vielen Fällen gesteht dann die Masse zu einem dicken Brei, bevor die einzelnen Stoffe sich völlig umgesetzt haben. Es treten dann Umhüllungserscheinungen auf, welche die Ausbeuten an *NaOH* stark herabdrücken. Die Umsetzung war nach acht- bis zehnstündigem Schütteln beendet, und wurde in jenen Fällen, wo die breiartige Beschaffenheit des Mischproduktes eine Durchmischung durch Schütteln verhinderte, durch Rühren mit einem Glasstabe zu erzielen versucht.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Bei jeder Versuchsreihe ergibt sich ein Optimum des Umsatzes bei einer

Konzentration der <i>Na Cl</i> - Lösung	Günstigster <i>Pb O</i> - Ueberschuss in Prozent	Maximale Ausbeute an <i>Na OH</i> in Prozent der um- setzbaren Menge	Gramm <i>Na OH</i> im Liter	Mole <i>Na OH</i> im Liter	Ver- brauchtes <i>Pb O</i> in Gramm pro 1 g <i>Na OH</i>
			nach dem Umsatz		
$\frac{n}{20}$	33,5 I	48,96	0,98	0,0245	37,9
$\frac{n}{10}$	51,3	51,3	2,05	0,0501	42,1
$\frac{n}{5}$	10,05	57,7	4,62	0,115	26,5
$\frac{n}{2}$	100	48,1	9,63	0,240	37,3
$\frac{n}{1}$	60,04	46,4	18,64	0,465	47,7
2 n	24,78	41,54	33,16	0,829	42,0
5 n	0,0	33,2	66,39	1,66	41,8

1) H. Lunden, Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 532 (1906).
A. Kanitz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **47**, 466 (1906).

2) Zeitschr. f. anorg. Chemie **30**, 289 (1902).

3) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 129 (1900).

4) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 602 (1903).

bestimmten Menge eingebrachten Bleioxydes. Diese Versuche wurden dann der späteren theoretischen Betrachtung zu Grunde gelegt. Bei Anwendung von zweifach und fünffach normaler $NaCl$ -Lösung fällt die Ausbeute, was durch die bereits erwähnte ungenügende Durchmischung erklärt werden muss.

Einfluss der Temperatur auf die Hauptreaktion.

Es wurden zwei Versuchsreihen, eine bei 48° , die andere bei 74° durchgeführt. Statt in Glascylindern wurden die Versuche in verschraubbaren Kupfercylindern ausgeführt, die innen galvanisch versilbert und in einen Schüttelthermostaten eingesetzt waren.

Konzentration der $NaCl$ -Lösung	An-gewandter PbO -Überschuss in Prozent	Maximale Ausbeute an $NaOH$ in Prozent der umsetzbaren Menge	Gramm $NaOH$ im Liter	Mole $NaOH$ im Liter
Versuchsreihe bei 48° .				
$\frac{n}{20}$	33,6	52,3	1,04	0,026
$\frac{n}{10}$	44,3	36,3	1,54	0,038
$\frac{n}{5}$	11,2	38,5	3,08	0,077
$\frac{n}{2}$	53,5	42,6	8,54	0,213
$\frac{n}{1}$	63,0	40,4	16,16	0,404
2 n	34,7	37,5	30,0	0,705
5 n	38	26,7	67,6	1,690
Versuchsreihe bei 74° .				
$\frac{n}{20}$	33,3	39,2	0,787	0,0196
$\frac{n}{10}$	42,3	38,7	1,549	0,0380
$\frac{n}{5}$	13,4	36,7	2,955	0,074
$\frac{n}{2}$	63,7	36,8	7,343	0,183
$\frac{n}{1}$	62,8	32,9	13,081	0,327
2 n	34,7	29,4	23,55	0,590
5 n	0	25,7	51,37	1,284

Theoretische Betrachtungen über die Hauptreaktion.

Erfolgen die Reaktionen:

und

als umkehrbare Reaktionen, so ist die Gleichgewichtskonstante gegeben durch:

$$k = \frac{[OH]^2}{[Cl]^2}, \text{ resp. } K = \sqrt{k} = \frac{[OH]}{[Cl]}.$$

Unter der vereinfachenden, aber nur annähernden Annahme, dass an Stelle der OH - und Cl -Ionenkonzentrationen die Gesamtkonzentration des gebildeten $NaOH$ und des verbleibenden $NaCl$ eingesetzt wird, ergeben sich auf Grund der experimentellen Ergebnisse für K bei 18° folgende Zahlen:

$$\begin{aligned} \text{Bei } \frac{n}{20} NaCl\text{-Lösung: } K &= \frac{0,0245}{0,0255} = 0,961, \\ \text{" } \frac{n}{10} \text{ " } K &= \frac{0,0501}{0,0499} = 1,004, \\ \text{" } \frac{n}{5} \text{ " } K &= \frac{0,115}{0,085} = 1,351, \\ \text{" } \frac{n}{2} \text{ " } K &= \frac{0,240}{0,260} = 0,923, \\ \text{" } \frac{n}{1} \text{ " } K &= \frac{0,465}{0,535} = 0,869, \\ K_{18^{\circ}} (\text{Mittel}) &= 1,022. \end{aligned}$$

Für die höheren Konzentrationen, bei denen nicht das Maximum des möglichen Umsatzes erreicht wurde, ergeben sich folgende Werte:

$$\begin{aligned} 2 n NaCl\text{-Lösung: } K &= \frac{0,829}{1,171} = 0,71, \\ 5 n \text{ " } K &= \frac{1,66}{3,34} = 0,50. \end{aligned}$$

Die bei 18° gewonnenen Resultate führen zu folgendem Schlusse: Bei niedrigeren Konzentrationen bis $\frac{n}{1}$ normal ist die Gleichgewichtskonstante 1, entsprechend einem 50prozentigen Umsatze des angewandten $NaCl$. Allerdings wird durch die Bildung des Bleioxychlorides $4 PbO \cdot PbCl_2$ eine geringere Ausnutzung des eingesetzten PbO erzielt.

Bei höheren Konzentrationen ist die Ausbeute an $NaOH$ kleiner als 50%, bedingt durch die Unmöglichkeit eines vollständigen Umsatzes infolge Auftretens von Umhüllungserscheinungen. Die durch die Bildung der Verbindung $3 PbO \cdot PbCl_2$ ermöglichte bessere Ausnutzung des PbO wird dadurch mehr als kompensiert.

Wird in gleicher Weise, wie bei den Versuchen bei 18° aus den Ergebnissen bei 48° und 74° die Gleichgewichtskonstante berechnet, so ergeben sich folgende Werte:

Bei 74° .

$\frac{n}{20} NaCl$	$\frac{n}{10} NaCl$	$\frac{n}{5} NaCl$	$\frac{n}{2} NaCl$	$\frac{n}{1} NaCl$	
K	K	K	K	K	$K_{74^{\circ}}$
$= 0,0196$	$= 0,038$	$= 0,074$	$= 0,183$	$= 0,327$	(Mittel)
$= 0,0304$	$= 0,062$	$= 0,126$	$= 0,317$	$= 0,673$	$= 0,582$
$= 0,645$	$= 0,610$	$= 0,588$	$= 0,578$	$= 0,488$	

Versuche, Bleioxychlorid mit Aetznatron zu schütteln, also die umgekehrte Reaktion zu realisieren, führten zur Gleichgewichtskonstante $K_{74^{\circ}} = 0,632$.

Bei 48°.

$\frac{n}{20} NaCl$	$\frac{n}{10} NaCl$	$\frac{n}{5} NaCl$	$\frac{n}{2} NaCl$	$\frac{n}{1} NaCl$	
K	K	K	K	K	K_{48°
0,026	0,038	0,077	0,213	0,404	(Mittel)
0,024	0,062	0,123	0,287	0,596	
1,090	0,613	0,629	0,741	0,676	= 0,750

Mittels der van't Hoff'schen Reaktionsisochore lässt sich mit Hilfe der bei zwei Temperaturen ermittelten Gleichgewichtskonstanten die Wärmetönung des Prozesses berechnen. Wird in die Formel:

$$q = - \frac{4,585 (\log k_1 - \log k_2) T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \text{ cal}$$

für k_1 der Wert $K_{180}^2 = 1,026^2$, für k_2 den Wert $K_{740}^2 = 0,582^2$, für $T_1 = 291$ und für $T_2 = 347$ eingesetzt, so ergibt sich $q = + 4073 \text{ cal}$.

Mit Hilfe des rechnerisch ermittelten Wertes für q lässt sich nun die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion bei 48° ermitteln und ergibt sich zu $k_{480} = 0,546$, resp. $K_{480} = \sqrt{k_{480}} = 0,739$, in guter Uebereinstimmung mit dem oben experimentell gefundenen Werte $K_{480} = 0,750$.

Ueber die Regenerierung des Bodenkörpers.

Für die technische Durchführung des Scheele'schen Aetznatronprozesses war es von grösster Bedeutung, den aus Bleioxychloriden bestehenden **Bodenkörper** wieder in Bleioxyd umzuwandeln, das zu neuerlicher Umsetzung von Kochsalz dienen sollte. In Hinsicht auf die beträchtlichen Kosten des Bleioxydes war dessen quantitative Regenerierung geboten, und eine der Hauptursachen, weshalb das Verfahren sich keinen dauernden Platz in der Technik behaupten konnte, war die Schwierigkeit der vollständigen Regenerierung einerseits, die Bildung von $PbCO_3$ und $CaCO_3$ durch Anziehen von Luftkohlenensäure andererseits. In vorliegender Arbeit wurde der Vorschlag von Bachet, das entstehende Bleioxychlorid mit Kalkmilch zu regenerieren, einer genaueren Untersuchung unterworfen.

Es wurde die Umsetzung des Bodenkörpers $4 PbO \cdot PbCl_2$ durch Behandeln mit Kalkwasser in der Kälte und in der Wärme untersucht und folgende Reaktion der theoretischen Betrachtung zu Grunde gelegt:

Auch hier ergibt sich als Gleichgewichtskonstante: $K = \frac{[OH]}{[Cl]}$, und demgemäss wird die Regenerierung um so günstiger verlaufen, je kleiner K ist, im Gegensatz zur praktischen Forderung bei der Hauptreaktion, die ein möglichst grosses K erzielen will.

Die Versuche wurden wie die Löslichkeitsbestimmungen von PbO in $NaOH$ ausgeführt.

Das Bleioxychlorid wurde in Schüttelcylindern mit 50 bis 100 ccm Kalkwasser von bekanntem Titer geschüttelt, absetzen gelassen und ein aliquoter Teil der Flüssigkeit titriert. Der Rückgang der Alkalinität ergab den Grad der Umsetzung. Die Versuche sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt.

Angewandte Menge Kalkwasser in Kubikcentimetern	Angewandte: $4 PbO \cdot PbCl_2$ in Gramm	Verbrauch an $\frac{n}{5} HCl$ ccm	In $CaCl_2$ ungesetztes $Ca(OH)_2$ ausgedrückt in $\frac{n}{5} HCl$ -Kubikcentimetern	$k = \frac{[OH]}{[Cl]}$	Prozent des Bodenkörpers regeneriert	Bemerkungen
vor dem Schütteln	nach dem Schütteln					

Versuch bei 18° C.

50	1,311	10,55	5,05	5,50	0,93	51,1	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Stöchiometrische Mengen} \\ \text{Ueberschuss an } 4 PbO \cdot PbCl_2 \\ \text{Ueberschuss an Kalkwasser} \end{array} \right.$
50	2,696	10,55	5,25	5,30	1,01	24,0	
100	1,301	21,10	11,60	9,50	1,22	89,2	

Versuche bei 74° C.

50	1,310	10,55	3,60	6,95	0,52	64,8	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Stöchiometrische Mengen} \\ \text{Ueberschuss an } 4 PbO \cdot PbCl_2 \\ \text{Ueberschuss an Kalkwasser} \end{array} \right.$
50	2,817	10,55	3,65	6,90	0,53	29,9	
67,5	1,307	14,24	4,90	9,34	0,55	87,3	

Die Diskussion der vorstehenden Ergebnisse zeigt, dass die Regenerierung des Bodenkörpers durch Behandeln mit Kalkmilch entsprechend der Forderung des Massenwirkungsgesetzes verläuft. K_{180} beträgt im Mittel 1,05, während bei der Hauptreaktion K_{180} den Wert 1,026 ergeben hatte. Bei höherer Temperatur verschiebt sich auch hier die Gleichgewichtskonstante und beträgt bei 74° im Mittel 0,55 gegenüber $K_{740} = 0,582$ der Hauptreaktion. Da die Hauptreaktion bei steigender Temperatur eine Verschlechterung der Ausbeute an OH -Ionen ergab, so musste bei der Regenerierung, wo der entgegengesetzte Zweck verfolgt wurde, die Reaktion bei höherer Temperatur günstiger verlaufen. In der Tat zeigen die Werte der vorletzten Spalte der Tabelle den Vorteil höherer Temperatur aufs deutlichste, da die Menge des regenerierten Bleioxydes mit zunehmender Temperatur und Vermehrung der angewandten $Ca(OH)_2$ -Menge beträchtlich steigt. Es erscheint demnach möglich, das Bleioxychlorid praktisch quantitativ in Bleioxyd zurück zu verwandeln, entweder indem es in einer Operation mit Kalkmilch im Ueberschuss bei höherer Temperatur oder mehreremal mit erneuten, ungenügenden Mengen Kalkmilch behandelt wird. Ein aus der Verbindung $4 PbO \cdot PbCl_2$ auf diese Weise regeneriertes PbO zeigte einen Gehalt von 98,86% PbO und 1,03% CaO .

Es war noch von Interesse, darzutun, dass dieses regenerierte Bleioxyd die gleiche Wirksamkeit besitzt, wie das ursprünglich angewandte: 3,782 g regeneriertes und 3,786 g neues

PbO wurden mit je 100 ccm $\frac{n}{10}$ $NaCl$ -Lösung 14 Stunden geschüttelt. Der Umsatz betrug für das regenerierte Bleioxyd 49,9%, für das neue PbO 50,02%, wodurch die gleiche Wirksamkeit beider Körper dargetan ist.

Zusammenfassung.

1. Der als Scheelescher Aetznatronprozess gekannte Vorgang der Bildung von Aetznatron aus gelöstem Kochsalz durch Behandeln mit Bleioxyd geht in Lösungen bis zur Konzentration $\frac{n}{1}$ normal (58,5 g $NaCl$ im Liter) nach der Gleichung:

bei höheren Konzentrationen gemäss:

als umkehrbarer Prozess vor sich.

2. Es wird die Löslichkeit der entstehenden Bleioxychloride in Wasser bei 18, 48 und 74° bestimmt.

3. Bleioxyd geht in wässrigen Lösungen von Natriumhydroxyd bis Normalkonzentration (40 g im Liter) als $NaHPbO_2$, in konzentrierteren Lösungen teilweise als Na_2PbO_2 in Lösung.

4. Es wird die Gleichgewichtsisotherme der Umsetzungsreaktionen sub 1. für 18, 48 und 74° bestimmt. Die Umsetzung wird durch die Beziehung $k = \frac{[OH]}{[Cl]}$ geregelt.

5. Als durchschnittliche Umsetzungsgrade des Natriumchlorides in Natriumhydroxyd ergeben sich:

bei 18° 50%, bei 48° 43%, bei 74° 37%.

Zur Erzielung dieses Umsatzes sind pro Gramm gebildeten $NaOH$ etwa 40 g PbO nötig.

6. Die entstehenden Bleioxychloride lassen sich durch Behandeln mit Kalkwasser in neuerlich verwendbares Bleioxyd umwandeln. Der Regenerierungsprozess ist ebenfalls durch die

Beziehung $k = \frac{[OH]}{[Cl]}$ geregelt.

Zürich, Techn.-Chem. Laboratorium des Eidgenössischen Polytechnikums, März 1907.

(Eingegangen: 27. März.)

TECHNISCHES REPERTORIUM.

PATENTE ÜBER AKKUMULATOREN UND ELEMENTE.

Th. E. Edison. Alkalische Batterie. U. S. Pat. 827297 vom 21. 7. 04, patentiert

Fig. 70.

Akkumulator sehr schädlich ist, und dass der fast stets anzutreffende Sulfidgehalt von dem vulkanisierten Gummi oder Hartgummi herrührt, der zum Aufbau verwendet wird. Der Gummi wird deshalb einer besonderen Behandlung unterworfen. Er wird 48 Stunden lang in einer KOH - oder $NaOH$ -Lösung von 35° Bè. gekocht. Der Schwefel verschwindet dadurch so vollkommen, dass nach monatelangem Stehen in kalter Lauge noch kein Schwefel in ihr zu entdecken ist. Gleichzeitig zeigt die Patentschrift einen neuen Aufbau der Zelle. Die Taschen 1, in denen sich die aktive Masse befindet, sind in einen leitenden Rahmen mit Ansatz 2 eingebaut. Durch den Stab 3 sind sämtliche Rahmen gleicher Polarität verbunden (Fig. 70). Auf dem Boden der Zelle 5, die aus vernickeltem Eisen oder Stahl besteht, stehen isolierende Träger 6, die die Platten unten auseinander halten. Seitlich werden sie durch die ebenfalls aus dem entschwefelten Hartgummi gemachten Streben 7 mit Ansätzen 7a auseinander gehalten. Von der Stange 3 führen die Verbindungsstangen 4 durch den Metalldeckel 8 nach aussen, und zwar ist das Ausgangsloch durch Gummiringe (10, 11, 13, 14 aus hartem, 12 aus weichem Gummi) isoliert und wasserdicht abgedichtet.

31. 7. 06. Erfinder hat gefunden, dass Anwesenheit von Sulfiden für den alkalischen

W. Gardiner. Akkumulator. U. S. Pat. 827861 vom 23. 9. 04, patentiert 7. 8. 06. In