

Aber die Abkühlung ist nicht von so großer Bedeutung, wie früher angenommen wurde. Sie beträgt bei tertiären Sanden mit Tonen bei einer Abnahme von 1° etwa 1,5 bis höchstens 3 kg/qcm. Im übrigen lassen sich über die Beziehungen der Temperaturen zur Druckfestigkeit genaue Angaben nicht machen, da ihre Beobachtung große Schwierigkeiten bereitet.

Ausbau der Schächte.

Der sicherste Ausbau ist, da die Wasser ihre natürliche Druckhöhe behalten, der in gußeisernen Tübbings in einer der jeweiligen Teufe entsprechenden Stärke. Die Höhe beträgt meistens 1,5 m. Die Tübbings werden, wenn nicht andere Umstände dazu zwingen, von unten nach oben eingebaut, und der Raum zwischen dem Ausbau und dem Schachtstoß wird sorgfältig mit Stampfbeton oder Zement hinterfüllt. Eine provisorische Verzimmerung erübrigt sich. Unterhängetübbings werden nach neueren Erfahrungen nicht gerne angewandt. Gewöhnlich wird in den oberen Abschnitten in Absätzen bis zu 100 m abgeteuft. Je tiefer man kommt, desto kleiner müssen die Absätze werden. Nach Fertigstellung eines jeden Satzes wird ein Keilkranz gelegt und auf diesem der Ausbau aufgebaut. Ihre Wandstärke steigt von 30 mm bis auf 150 mm. Unterhalb 400 m Teufe verwendet man neuzeitlich Tübbings mit besonders breiten Flanschen, sogenannte Breitflansch-Tübbings. Als zweckmäßigste Tübbingsform verwendet man deutsche oder gewellte Tübbings. Ihr Material besteht aus umgeschmolzenem Roheisen und Alteisen. Beim Einbauen dürfen nur sorgfältig geprüfte, fehlerfreie Stücke Verwendung finden, deren Oberfläche möglichst glatt und frei von Blasen und Schalen ist. Die wagerechten und senkrechten Flanschen werden auf besonderen Maschinen bearbeitet. Nach Bedarf erhält jeder Ring einige Vergußlöcher. Um die inneren Wandflächen vor Rost zu schützen, werden sie mit einem Asphaltanstrich versehen.

Zeit des Abfrierens.

Die Dauer der Gefrierperiode betrug bei Borth I (330 m tief, 6 m lichte Weite) 104 Tage, die Dauer des Abteufens einschließlich Ausbaus in Eisen 379 Tage. Bei Friedrich Heinrich-Schacht II (313 m tief und 6,1 m lichte Weite) waren diese Zeiten 167 bzw. 261 Tage. Beim Schachtabteufen nach dem Gefrierverfahren kostete das laufende Meter einschließlich Ausbau auf Friedrich Heinrich rund 10 000 Mark. Das ist, wenn man bedenkt, daß ein Schachtmeter im Steinkohlengebirge durchschnittlich 1000 Mark kostet, sehr viel Geld. Bei 600 m tiefen Schächten muß man mit einem Meterpreis von rund 15 000 Mark rechnen. Trotzdem ist die Anwendung künstlicher Kälte gegenüber anderen Kunstverfahren die billigste, wenn schwierige Gebirgsverhältnisse vorliegen. Sie führt meist zum Ziel, was bei allen andern Methoden nicht immer der Fall ist.

Auftauen der Frostmauer.

Nachdem der Gefrierschacht bis zur vorgesehenen Teufe fertiggestellt ist, wird er aufgetaut. Der Auftauprozess kann künstlich oder auf natürlichem Wege erfolgen. Letzterer benötigt sehr lange Zeit und wird auch wegen verschiedener Mißerfolge, die sich bei ihm einstellen, nicht gerne angewandt, wenigstens nicht allein. Beim künstlichen Auftauen ist man eher der Besorgnis einer Ungleichmäßigkeit im Auftauen enthoben, die für den Ausbau eine einseitige Belastung und mithin eine zu große Beanspruchung auf Biegung hervorrufen kann. Ein ungleichmäßiges Entziehen der Kälte ist bei der ungleichmäßigen Gestalt der Frostmauer trotz aller Vorsicht nicht ganz zu vermeiden. Dieser Umstand ist in der ungleichen spezifi-

schen Wärme und in dem ungleichen Wärmeleitungsvermögen der einzelnen Schichten begründet. Der Vorgang beim Auftauen ist der, daß man in den Gefrierrohren anstatt der kalten, warme Lauge umlaufen läßt, deren Temperatur allmählich gesteigert wird. Am besten eignet sich zwecks Entfernung von Kälte aus dem Gebirge eine Kombination von künstlichem und natürlichem Auftauen, bei welcher der Schachtausbau am wenigsten zu leiden hat. Im Verlaufe des Tauprozesses muß die Temperatur in den Gefrierlöchern sowie diejenige im Schachte dauernd beobachtet werden. Ferner wird während dieser Zeit der Ausbau des Schachtes sorgfältig nachgedichtet. Beim Schacht I Borth sollte der Schacht so dicht verstemmt sein, daß nicht mehr als 20 l/min. Wasserzuflüsse vorhanden waren. [A. 70.]

V 2 A-Stahl bei elektroanalytischen Fällungen.

Von A. SCHLEICHER und L. TOUSSAINT.

Anorgan. u. elektrochem. Laborat. d. Techn. Hochschule Aachen.

(Eingeg. 9. April 1926.)

Die technisch längst verwertete Eigenschaft des V 2 A-Stahls, seine Beständigkeit gegenüber bestimmten namentlich schwachen Säuren, dann aber auch gegenüber Salpetersäure, haben uns veranlaßt, dieses Material auch auf seine Eignung für elektroanalytische Zwecke zu prüfen. Bei diesen Arbeiten kommen bekanntlich nicht nur starke Säuren, wie Salpetersäure, Schwefelsäure und auch Salzsäure, sondern auch schwache organische Säuren, wie Oxalsäure, Essigsäure und andere, sowie schwach und stark alkalische Bäder zur Anwendung. Es schien deshalb von vornherein nicht ausgeschlossen, daß eine ganze Reihe von Fällungen auf das genannte Material möglich sein könnte. Da nun bei elektrolytischen Prozessen sich die beiden Elektroden selbst bei starker Bewegung des Bades in zwei ganz verschiedenen Medien befinden, je nachdem, ob sie Anode oder Kathode sind, und erstere hauptsächlich unter der Einwirkung von elementar in Freiheit gesetztem Sauerstoff steht, an letzterer dagegen Wasserstoff in statu nascendi entwickelt wird, beschränkten wir uns bezüglich der Verwendung der V 2 A-Elektrode lediglich auf die Kathode.

Bezüglich der Form der Elektrode entschlossen wir uns von vornherein nur zu derjenigen des Netzes, da sich dieses immer mehr bewährt hat, und da die Schale hauptsächlich dann in Frage kommt, wenn der in ihr gebildete Niederschlag durch Erhitzen von außen in die Wägeform überzuführen ist (Blei, Mangan, Molybdän). Hierbei hat sich jedoch V 2 A-Stahl als ungeeignet erwiesen, da er selbst oxydiert wird.

Wir verwendeten ferner das Netz in der Anordnung als Doppelnetz nach A. Fischer¹⁾, da wir damit gute Erfahrungen gemacht hatten, wählten aber als Anode das entsprechende Platinnetz. Das uns liebenswürdigerweise von der Firma Friedrich Krupp, A.-G. in Essen gelieferte Netz paßte als Kathode in die Doppelnetzanordnung und konnte auch in die Klemmen des Fischerschen Rührstativs eingespannt werden. Es entsprach in seiner Ausführung, Maschenzahl und Drahtstärke, nicht ganz der Platin Kathode. Es besitzt 17,6 Maschen pro qcm, eine Drahtstärke von 0,2 mm und bei 4,6 cm Länge und 11 cm Breite nach der Formel von A. Sieverts und W. Wippelmann²⁾

¹⁾ „Elektroanalyt. Schnellmethoden“, 1908, S. 79; Neuaufl. im Druck.

²⁾ Z. anorg. Ch. 87, 169 [1914].

eine Oberfläche von etwa 36 qcm während die Platin-kathode etwa 60 qcm Oberfläche hat. Es war also zu berücksichtigen, daß bei Benutzung der von Fischer angegebenen Stromverhältnisse mit einer wesentlich höheren kathodischen Stromdichte gearbeitet wurde. Was die Beschaffenheit der Oberfläche des V 2 A-Netzes anbetraf, so schien sie mit ihrem silberähnlichen matten Glanz für das Haften der Metallniederschläge geeignet zu sein. Das Netz wurde daher auch ohne besondere Bearbeitung nach Waschen in konz. Salpetersäure und Wasser und Trocknen mit Methylalkohol ohne weiteres verwendet.

Praktischer Teil.

Die mit dem Netz ausgeführten Metallfällungen sind im folgenden beschrieben und umfaßten: Kupfer, Silber, Quecksilber, Wismut, Cadmium, Antimon, Zinn, Zink, Nickel und Eisen.

1. Kupfer.

a) Salpetersäure Lösung (1 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 auf 125 ccm). Die Versuchsbedingungen waren die folgenden: 2,8 Volt, 5 Amp.; Temp. 60–80°. Dauer der Elektrolyse: 15 Minuten. Zu erwartendes Cu: 0,3530 g (durch Bestimmung auf Pt-Kathode mit 9 Amp. bei 2,8 Volt in 10 Min. ermittelt). Cu gef.: 0,3528 g. Ausgangssubstanz: $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Das Metall ist hell und von guter Beschaffenheit. Im Elektrolyt lassen sich mit Schwefelwasserstoff noch Spuren von Kupfer nachweisen.

b) Schwefelsäure Lösung. Dieser Elektrolyt (1 ccm konz. Schwefelsäure auf 120 ccm) ist vollkommen ungeeignet, da Eisen von der Elektrode in Lösung geht. Dagegen läßt sich der Fehlbetrag durch gleichzeitigen Zusatz von 1 ccm konz. Salpetersäure auf wenige Zehntel Milligramm herunterdrücken.

Erhalten wurde auf einer Platin-Kathode aus 120 ccm Volumen, enthaltend 1 ccm konz. Schwefelsäure, bei 75 bis 80°, 2,2 bis 2,6 Volt mit 3 Amp. in 15 Min. 0,3528 g Cu. Aus dem gleichen Volumen, enthaltend 1 ccm konz. Schwefelsäure und 1 ccm konz. Salpetersäure, unter sonst gleichen Bedingungen 0,3525 g Cu. Der Elektrolyt weist noch Spuren von Kupfer auf. Zur Prüfung auf dieses ist hier unbedingt Schwefelwasserstoff dem Eisen(II)cyanalkalium vorzuziehen, da dieses mit eventuell gelöstem Eisen eine Färbung erzeugt, welche den Kupfernachweis stört.

Eine weitere Versuchsreihe diente dem Verhalten der V 2 A-Elektrode bei Kupferfällungen aus schwefelsaurer Lösung unter Beobachtung des Kathodenpotentials. Diese Versuche wurden angestellt, ausgehend von der Annahme, es könne durch zeitliche Beschränkung der Elektrolyse auf die Kupferfällung der Verlust der Kathode an Eisen auf ein unmerkliches Maß heruntergesetzt werden. Die Versuche zeigten jedoch, daß, wenn auch die Kupferfällung vollständig ist, so doch dieser Niederschlag so locker haftet, daß seine Auswägung nicht mehr sicher wird und Eisen gleichwohl in Lösung geht.

Elektrolysiert man eine schwefelsäure, eine salpetersäure, sowie eine salzsaure Lösung (bei letzterer unter Zusatz eines geeigneten anodischen Depolarisators) einige Minuten lang an der oben beschriebenen Anordnung, so geht Eisen in Lösung.

c) Kupfer aus oxalsaurer Lösung. Die Fällung erfolgte aus einem Elektrolyten, der wie folgt zusammengesetzt war. Zu 50 ccm Kupfersulfatlösung gibt man eine Lösung von 5 g Ammonoxalat, erhitzt zum Sieden und setzt etwa 3 g Oxalsäure zu. Die Elektrolyse er-

folgt im Kurzschlußverfahren an einem Bleiakkumulator bei mittlerer Rührgeschwindigkeit und bei 60–80° in 20 Minuten. Das Volumen betrug 120 ccm.

Bei Zusatz von Schwefelsäure während der Elektrolyse geht Eisen in Lösung, bei Zusatz von Oxalsäure statt derselben dagegen nicht. Die Resultate sind um wenige Zehntel mg höher als bei der Fällung auf das Platinnetz.

d) Kupfer aus weinsaurer Lösung. Die Fällung erfolgte aus einem Bade von 120 ccm Volumen, welches enthielt: 5 ccm konz. Salpetersäure und 2,5 g Weinsäure, mit 1,5 Amp., 2,8–3 Volt Spannung bei 20–30°. Nach 20 Minuten wird noch 1 ccm Salpetersäure zugesetzt und nach 40 Minuten die Fällung unterbrochen. Das Metall ist von gutem, glänzenden Aussehen und neigt, wie auch auf dem Platinnetz, zu Übergewichten infolge von Einschlüssen wahrscheinlich kolloidaler Natur.

e) Kupfer aus ammoniakalischer Lösung. Von vorzüglicher Beschaffenheit und in quantitativer Fällung läßt sich Kupfer aus dem ammoniakalischen Elektrolyten auf die V 2 A-Kathode fällen. Das Bad besitzt ein Volumen von 120 ccm, worin 2,5 g Ammoniumnitrat und 25 ccm konz. Ammoniak vorhanden sind. In 15 Minuten wird mit 5 Amp. bei 2,8 bis 3 Volt, einer Temperatur von 80–90° und einer Tourenzahl des Gitterrührers von 500–550 pro Minute gefällt.

2. Silber.

Die Fällung erfolgte aus 100 ccm Volumen, enthaltend etwa 0,2 g Ag und 1–3 ccm konz. Salpetersäure. Es wird gefällt bei einem Kathodenpotential von 0,1 Volt³⁾ gegen die Quecksilber(I)sulfatnormalelektrode mit 3–0,1 Amp. bei 1,2–1,5 Volt und 80–90° während 15 Minuten. Die Fällungen sind auf dem V 2 A-Netz ebenso vollständig wie auf dem Platinnetz, doch zeigt der Niederschlag auf ersterem wesentlich größere Kristalle, welche außerordentlich leicht abfallen, so daß Auswägedaten hier nicht angegeben werden können. Die an sich schon große Neigung des Silbers zur Kristallbildung wird am V 2 A-Netz durch die hohe Stromdichte noch gesteigert. Bessere Ergebnisse werden aus

b) cyanalkalischer Lösung erhalten. Die Fällung erfolgte aus 100 ccm Volumen, enthaltend 0,25 g NaOH und 1,5 g KCN mit 1–0,7 Amp. bei 2,5–3,2 Volt und 70° in 15 Minuten. Ausgewogen auf dem V 2 A-Netz: 0,2152 g, auf dem Platinnetz 0,2154 g Ag. Der Niederschlag ist in beiden Fällen von dichter Beschaffenheit.

3. Quecksilber.

Quecksilber aus salpetersaurer Lösung. Die Fällungen führten in keinem Falle zu einem festhaftenden, geschweige denn quantitativen Niederschlag. Eine Verquickung der V 2 A-Elektrode scheint danach nicht möglich zu sein.

4. Wismut.

Wismut aus Alkalioxalat-Tartratlösung. Ausgehend von Wismutsulfat wurden etwa 0,5 g dieses Salzes, 5 g Seignettesalz und 10 g Kaliumoxalat zu 100–110 ccm in Wasser gelöst. Die Fällung erfolgt bei einem K. P. von 0,8 Volt, einer Klemmenspannung von 1,4–1,2 Volt mit 0,9–0,4 Amp. bei 70–75° und hoher Tourenzahl in 15–20 Minuten. Das Metall ist grau, aber nicht ganz festhaftend, der Elektrolyt nicht ganz frei von Wismut. Gefunden wurden 58,72 % gegen 58,81 % Bi auf dem Platinnetz.

³⁾ Klemmenspannung des Hilfselementes.

5. Zink.

a) **Zink aus essigsaurer Lösung.** Die Fällung von 0,2–0,4 g Zink erfolgt aus einem Bade, das in 100 ccm Volumen 1 ccm konz. Schwefelsäure, 5 ccm konz. Ammoniak, 1–2 ccm konz. Essigsäure und 2,5 g Ammonacetat enthält. Bei 4–4,2 Volt und 3 Amp. ist die Fällung unter lebhafter Rührung in 30 Minuten vollständig. Die Temperatur wurde durch Kühlung unter 30° erhalten. Die Fällung ergab von dem angewandten Zinksulfat 23,05 und 23,01 % Zn.

b) **Zink aus Alkalihydroxydlösung.** Die Fällung des Zinks aus einem Bade, welches in 100 ccm Volumen freies starkes Alkali enthält und welches bei gewöhnlicher Temperatur angesetzt wird, gelang mit einem Strom von 3 Amp. und einer Spannung von 3–3,6 Volt in keinem Falle vollständig. Das Zink lag als Sulfat vor. Eine Vergleichsfällung auf das Platinnetz ergab unter den genannten Verhältnissen eine völlige Abscheidung des Metalls. Da Eisen während der Elektrolyse nicht in das Bad eingeht, und sich Zink nach der Elektrolyse stets im Bade noch nachweisen ließ, und endlich auch eine Reduzierung der zu fällenden Zinkmenge auf etwa 0,1 g keine vollständige Fällung ergab, so muß wohl angenommen werden, daß die Überspannung des Zinks hier stark heruntersetzt wird.

6. Cadmium.

Cadmium aus Acetatlösung. Die Fällung erfolgte aus 100–110 ccm Volumen einer Cadmiumsulfatlösung, welche enthielt: 2 ccm konz. Schwefelsäure, 3,3 g NaOH und 1,25 ccm konz. Essigsäure. Gefällt wurde bei einem K. P. von 1,2–1,3 Volt mit 2–0,2 Amp. bei 75–80°. Während auf dem Platinnetz richtige Werte erhalten wurden, liefert das V 2 A-Netz schwankende, und zwar deshalb, weil hier, wie beim Silber, durch die höhere Stromdichte die Neigung zur Bildung locker sitzender Kristalle begünstigt wird. Der Elektrolyt war stets frei von Cadmium und auch von Eisen, so daß er sich zur Fällung sehr wohl eignet, wenn es gelingt, die Oberfläche des Netzes zu vergrößern.

7. Nickel.

Nickel aus ammoniakalischer Lösung. Zur Analyse wurden 100 ccm einer Lösung von Nickelammonsulfat genommen unter Zusatz von 1,5 g Ammonsulfat und 25 ccm konz. Ammoniak. Mit 5 Amp. wurden bei 3–3,5 Volt, 70–80° in 20 Minuten 0,15–0,2 g Nickel quantitativ und in gut wägbarer Form niedergeschlagen. Es wurden 800–1000 Touren pro Minute angewandt. Volumen 125 ccm. Ergebnis auf Platinkathode: 14,84 %, auf V 2 A-Kathode: 14,81 % Nickel.

8. Eisen.

Eisen aus Ammoniumoxalatlösung. Die Fällung erfolgte aus einer Lösung, welche enthielt: etwa 0,2 g Eisen als Eisenammonsulfat, 7,5 g Ammonoxalat und 1–3 ccm einer gesättigten Oxalsäurelösung. Die Fällung ergab einen Niederschlag von glänzender, dichter Beschaffenheit. Der Elektrolyt war frei von Eisen. Der gefundene Eisengehalt entsprach dem theoretischen Wert des reinen Salzes.

9. Antimon.

Antimon aus sulfalkalischer Lösung. Der Elektrolyt wurde bereitet durch Lösen von gefälltem Sb_2S_3 in einer Lösung von 100 g krist. Schwefelnatrium. Nach Zusatz von 2,5 g KCN und 2 g NaOH wurde auf 120 ccm verdünnt und bei einem K. P. von 1,75–1,8 Volt gegen die Quecksilber(I)sulfatnormalelektrode mit 0,7 bis 0,2 Amp. bei 50–60° elektrolysiert. Die Fällung auf die

V 2 A-Elektrode entspricht bis auf wenige Zehntel Milligramm derjenigen auf das Platinnetz.

10. Zinn.

Zinn aus alkalischer Oxalatlösung. Da sich die schwefelalkalische Lösung, wie die Antimonfällung zeigte, zur Fällung auf die V 2 A-Elektrode eignet, wurde für die Zinnfällung der von E. Schürmann und K. Arnold⁴⁾ vorgeschlagene alkalische Oxalatelektrolyt verwendet. Eine Fällung von Zinn(II)hydroxyd wurde in heißer, konzentrierter Oxalsäurelösung gelöst und aliquote Teile dieser nach Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd mit 50%iger Kalilauge neutralisiert und mit weiteren 2 ccm derselben alkalisch gemacht. 150 ccm Volumen wurden bei 70° und 3 Volt mit 2,5 Amp. unter rascher Bewegung 1¼ Stunde elektrolysiert. Es wurde ein Metall von guter Beschaffenheit erhalten; in den Elektrolyten wurde nach Ansäuern mit Essigsäure Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei Spuren von Zinn eine Gelbfärbung hervorriefen.

Schlußfolgerung.

Wie aus den angeführten Versuchen hervorgeht, eignet sich der V 2 A-Stahl als Material für die Netzkathode zur Fällung von fast allen technisch wichtigen Metallen mit Ausnahme von Quecksilber, Blei und Mangan, welche letztere beide anodisch abgeschieden werden⁵⁾. Es wurde bei den obigen Versuchen ferner die Wahl der Elektrolyte so getroffen, daß alle möglichen Stärkegrade an Azidität und Alkalität zur Anwendung kamen. Es zeigte sich dabei, daß die V 2 A-Kathode gebraucht werden kann in stark salpetersaurer und salpeterschwefelsaurer Lösung, ferner in den schwächer sauren Lösungen organischer Säuren, wie Oxalsäure, Essigsäure und Weinsäure. Auch in den schwach alkalischen Lösungen organischer Alkalisalze und des Cyankaliums, ferner in ammoniakalischer Lösung und endlich in Lösungen, welche freies starkes Alkali enthalten, ist sie brauchbar.

Garnicht zu verwenden ist sie in rein salzsaurer Lösung.

Im Laufe des Gebrauches, insbesondere durch unsachgemäße Behandlung (angreifende Lösungsmittel, Erhitzung) verliert die Elektrode an Gewicht und bekommt ein unansehnliches Aussehen. Sie erhält jedoch ihre Widerstandsfähigkeit durch Einstellen in konz. Salpetersäure wieder zurück.

Sollte es gelingen, die Maschenzahl des Netzes pro qcm bis zu der des Platinnetzes zu erhöhen und die Vorfertigung desselben niedrig im Preise zu halten, so dürfte im V 2 A-Stahl ein guter Ersatz des Platins als Kathodenmaterial gefunden sein.

[A. 81.]

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen im Reagensglas.

Von EMIL FROMM und ALFRED FRIEDRICH.

Institut für medizinische Chemie der Universität Wien.

(Eingeg. 10. April 1926.)

Die von Rast angegebene Methode zur Molekulargewichtsbestimmung¹⁾ ist dann nicht anwendbar, wenn die zu bestimmenden Substanzen sich in Campher nicht lösen oder mit ihm Verbindungen eingehen oder sich unterhalb 178°, dem Schmelzpunkt des Camphers, zersetzen.

⁴⁾ Ch.-Ztg. 32, 886 [1908]; Mittlgg. Kgl. Mat. Prfgs. Amt Lichterfelde 27, 470 [1909].

⁵⁾ Anmerkung: Die Fällung des Bleis als Metall aus gallussaurer Lösung nach Gartenmeister (Ch.-Ztg. 37, 1281 [1912]) ist noch nicht nachgeprüft worden.

¹⁾ B. 55, 1051, 3727 [1922].