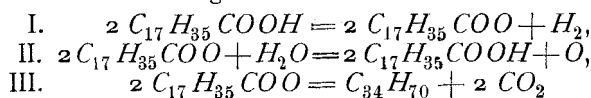


$$(25,3 \div 25,3 \times 0,0204) : 33,7 \times 100 = 73,6 \% \text{ Materialausbeute}$$

und

$$\frac{2 \times 96540 \times 24,8 \times 100}{478 \times 3600 \times 10,09} = 27,6 \% \text{ Stromausbeute.}$$

Die Gleichungen



sind der ziemlich genaue Ausdruck für den Verlauf der Elektrolyse.

Das sorgfältig gereinigte und mehrmals aus Aether umkristallisierte Tetratriakontan zeigte den Schmelzpunkt  $72,9^{\circ}$ .

Die oben angegebenen Ausbeuteprozente sind zu niedrig ausgefallen, denn bei der Reinigung des Kuchens hat ein Materialverlust stattgefunden.

### Schluss.

Die Schmelzpunkte der oben beschriebenen drei neuen Paraffine stehen im besten Einklang mit den von F. Krafft<sup>1)</sup> bestimmten Schmelzpunkten der naheliegenden Homologene, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

	Schmelzpunkt
Tetrakosan, $C_{24}H_{50}$ . . .	$51,1^{\circ}$ ,
Hexakosan, $C_{26}H_{54}$ . . .	$56,6^{\circ}$ ,
Heptakosan, $C_{27}H_{56}$ . . .	$59,5^{\circ}$ ,
Triakontan, $C_{30}H_{62}$ . . .	$66,1^{\circ}$ ,
Hentriakontan, $C_{31}H_{64}$ . . .	$68,1^{\circ}$ ,
Tetratriakontan, $C_{34}H_{70}$ . . .	$72,9^{\circ}$ ,
Pentatriakontan, $C_{35}H_{72}$ . . .	$74,7^{\circ}$ .

Kopenhagen, Elektrochemisches Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt.

(Eingegangen: 4. Februar.)

1) l. c.

## ELEKTROLYTISCHE DARSTELLUNG VON SCHWAMMIGEM ZINN.

Von D. Tommasi.

**D**er Elektrolyseur, mit dessen Hilfe man schwammiges Zinn darstellen kann, ist derselbe wie der für die Entsilberung silberhaltigen Bleies und für die Darstellung von schwammigem Blei gebrauchte<sup>1)</sup>. Er besteht aus einer rechtwinkligen Zelle<sup>2)</sup> mit zwei Zinnanoden. In der Mitte zwischen beiden befindet sich die Kathode, eine Kupferscheibe, die sich um eine Achse aus Aluminiumbronze dreht.

Die Scheibe taucht nicht ganz in das Bad, sondern nur ein Segment von ihr, so dass der Niederschlag sich immer abwechselnd in der Flüssigkeit und in der Luft befindet. Die einzelnen Teile der Scheibe geraten nach dem Austritt aus der Flüssigkeit infolge der Rotation zwischen zwei Frottierer in Form beweglicher Schaber. Dieselben haben den Zweck, nicht nur den schwammigen Zinn-Niederschlag von der Kathode zu entfernen, sondern auch die Scheibenoberfläche zu depolarisieren. Die Schaber bestehen aus zwei Bleiblättern, deren Entfernung von der Oberfläche der Scheibe mittels einer einfachen Kurbelvorrichtung geregelt werden kann. Geeignet angeordnete Rinnen nehmen das abgekratzte Zinn auf und führen es durch Wasserspülung in einen weiteren Behälter.

1) Ich möchte daran erinnern, dass dieses Blei eine vorzügliche aktive Masse für Akkumulatoren jeden Systems abgibt, speziell für den von mir beschriebenen Akkumulator.

2) Die Zelle kann aus Schiefer gemacht werden oder aus Holz mit einem wasserdichten inneren Ueberzug (1 Teil Teer, 1 Teil Harz, 3 Teile Guttapercha).

Folgendes ist der Verlauf eines Versuches, um elektrolytisch das schwammige Zinn zu gewinnen. Man schmilzt das Zinn und giesst es in rechtwinklige Formen. Dann hängt man die Platten an metallische Stäbe, welche sich am oberen Teil des Elektrolyseurs befinden.

Jeder dieser Metallstäbe trägt eine Schraube ohne Ende mit Schraubenmutter; an den Enden der Stäbe sind Kontakte angebracht, um die beiden Zinnplatten miteinander und mit dem positiven Pole der Maschine zu verbinden. Diese Anordnung hat den Zweck, nicht allein die Elektroden in bestimmter Entfernung voneinander zu halten, sondern auch eine Annäherung der Platten an die Kathode zu ermöglichen in dem Maasse, wie die Anoden weggefressen werden. Die Kathodenscheibe ist mit dem negativen Pole der Maschine mittels einer metallischen Kontaktbürste verbunden, die an der Welle schleift.

Nachdem der Elektrolyseur montiert ist, giesst man das Bad ein, schliesst den Strom und lässt die Scheibe mit einer Geschwindigkeit, die je nach der Stromdichte verschieden ist, rotieren<sup>1)</sup>. Gleich nach Stromschluss beginnt das Zinn sich auf der Scheibe schwammig abzuschneiden. Wenn man den Zinn-Niederschlag für dick genug hält, unterbricht man den Strom und legt die Schaber an. Diese schaben das Zinn von der Oberfläche ab und es fällt in geneigte Wasserrinnen, die es in ein Sieb

1) Je grösser die Rotationsgeschwindigkeit, desto kompakter und weniger schwammig werden solche Metalle, wie *Sn*, *Pb*, *Zn*, *Cu* u. s. w.



aus Metalldrahtnetz bringen. Man lässt das Metall abtropfen und wäscht es. Die Waschflüssigkeit wird verdampft, bis sie die ursprüngliche Konzentration wieder erreicht hat, abgekühlt und in den Elektrolyseur zurückgeführt.

Die zahlreichen Vorteile, die mein Verfahren zur Gewinnung des schwammigen Zinns bietet, lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Die Polarisation ist vollkommen unterdrückt: a) Durch die Bewegung der Kathodenscheibe, b) durch die Reibung der Schaber gegen die beiden Oberflächen der Scheibe; diese begünstigt gleichzeitig die Entfernung des Wasserstoffes.

2. Das Zinn, welches sich auf der Scheibe abscheidet, würde sich sehr leicht ablösen und auf den Boden der Zelle fallen, wenn man es nicht fortwährend und sofort nach seiner Abscheidung abschabte. Hieraus ergeben sich noch folgende Vorteile: a) Erhebliche Verringerung des elektrischen Widerstandes des Bades, da man die Anoden der Kathode sehr nahe stellen kann, ohne Kurzschluss befürchten zu müssen; b) erhebliche Ersparnis an Strom, eben wegen dieser Widerstandsniedrigung.

3. Die Dichte der verschiedenen Flüssigkeitsschichten, durch die der Strom hindurchgeht, ist überall dieselbe, dank der Rotation, die die Flüssigkeit rührt und unaufhörlich mischt, und so verhindert, dass die konzentrierte Lösung

sich an dem Boden der Zelle sammelt und die obere Lösung an Salz verarmt.

Vor der Kostenrechnung sei noch eine Bemerkung über die Abhängigkeit der erhaltenen Zinnmenge von der Zusammensetzung des Bades gemacht. Wenn man eine 40 prozentige Lösung von  $\text{NaOH}$  benutzt, so erhält man reichliche Gasentwicklung, aber kein Zinn. Fügt man 4 % Zinn,  $\text{SnCl}_2$ , hinzu, so erhält man einen bräunlichen Niederschlag und die Gasentwicklung wird geringer. Um gute Resultate zu erhalten, muss man entweder ein Bad von  $\text{SnCl}_2$  benutzen oder eine zehnprozentige Lösung von  $\text{HCl}$ , am besten aber eine Lösung von  $\text{SnCl}_2$ , der  $\text{HCl}$  zugefügt ist.

Unter unseren zahlreichen Versuchen gibt folgender ein gutes durchschnittliches Bild über die pro Ampèrestunde und pro Wattstunde erhaltene Zinnmenge. Der Durchmesser der Kathodenscheibe (aus Kupfer) betrug 30 cm; ihr gegenüber standen zwei Zinnanoden. Der Elektrolyt enthielt 5000 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 1000 g  $\text{SnCl}_2$  und 100 g  $\text{HCl}$ . Mit 40 Amp. und 3 Volt (also 120 Watt) ergaben sich in einer Stunde 76 g Zinn, während nach dem Faradayschen Gesetz 89,5 g hätten abgeschieden werden müssen. Das ist ein Verlust von 13,5 g, gleich etwa 15 %. Pro Pferdekraftstunde ergab sich 380 g gegen 447 berechneter, d. h. eine Wattaussbeute von 86,36 %.

(Eingegangen: 1. Februar.)

## ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE REDUKTION DER MOLYBDÄNSÄURE IN SAURER LÖSUNG.

Von A. Chilesotti.

(Aus dem Elektrochemischen Laboratorium des „Ro. Museo Industriale Italiano di Torino“.)

### Einleitung.



In einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> über denselben Gegenstand habe ich schon erwähnt, dass diese Versuche in der Absicht angestellt wurden, um mit Hilfe des elektrischen Stromes neue Verbindungen der tieferen Oxydationsstufen des Molybdäns darzustellen. Die Hoffnung, diesen Gedanken verwirklichen zu können, war berechtigt, einerseits durch die erfolgreichen Versuche dieser Art, die über andere ähnliche Elemente ausgeführt worden waren, und anderseits durch die Resultate, die früher von anderen Forschern bei der Elektrolyse der Molybdänverbindungen erhalten wurden.

Es war schon lange bekannt, dass durch elektrolytische Reduktion von Lösungen der Molybdänsäure oder ihrer Salze an der Kathode das metallische Molybdän abgeschieden werden

kann, wie es schon im Jahre 1803 von Gahn<sup>1)</sup> bei der Elektrolyse einer Lösung von Ammoniummolybdat beobachtet wurde. Später hat Férée<sup>2)</sup> durch Elektrolyse einer Lösung von Molybdänsäure in  $\text{HCl}$  mit einer Quecksilberkathode und mit einer kathodischen Stromdichte von 5 Amp/qcm ein Molybdänamalgam erhalten.

Die Bildung des Molybdänamalgams wurde neuerdings auch von Myers<sup>3)</sup> vorgeschlagen, um das Molybdän in schwefelsauren Lösungen des Molybdäntrioxyds elektrolytisch quantitativ zu bestimmen.

Bei der Mehrzahl der früher ausgeführten Versuche wurden aber an der Kathode verschiedene, oft unbestimmte niedere Oxyde des Molybdäns niedergeschlagen oder in Lösung

1) Gilb. Ann. **14**, 235 (1803); Franz Peters, Angewandte Elektrochemie. Hartlebens Verlag.

2) Compt. rend. **122**, 733 (1896).

3) Am. Chem. Soc. Journ. **26**, 1124—1135 (1904) und Z. f. Elektroch. **11**, 112 (1905).

1) Gazz. Chim. Ital. **33**, 349 (II. Sem. 1903).