

merkwürdigsten Stücke hatte Sherard Cowper-Coles ausgestellt. Er bringt zunächst seine schon länger bekannten Palladiumspiegel<sup>36)</sup>, sodann Skizzen der Anlage und Proben aus dem Betrieb der elektrolytischen Verzinkung, welche nach seinem System auf der Kaiserlichen Werft in Wilhelmshaven stattfindet, ferner galvanische Niederschläge von Chrom<sup>37)</sup>, von Vanadium<sup>38)</sup> und von Aluminiumvanadium (?). Schliesslich ist von grösserem Interesse eine Collection von Kupferröhren, welche als Kathoden in Kupfersulfatlösung gedient haben und während der Aufnahme des Niederschlages mit Umdrehungsgeschwindigkeiten bis zu 1800 Touren pro 1 Min. in Rotation gehalten worden sind. Die bei 68° mit 21,5 Amp. pro qdm erhaltenen Niederschläge lassen deutlich erkennen, dass mit zunehmender Umfangsgeschwindigkeit des Rohres die Textur feiner wird und schliesslich derjenigen nahe kommt, die in schwach bewegten Elektrolyten mit zehnmal geringerer Stromdichte erhalten wird. Es ist zu bemerken, dass diese Erscheinung principiell wohl bekannt ist<sup>39)</sup>.

Schliesslich sei noch die Rieder'sche Maschine zur galvanischen Erzeugung von Prägestempeln erwähnt, welche die Gesellschaft Elektrogravüre in Leipzig-Sellerhausen ausstellte. Das Princip des mehrfach in Fachzeitschriften beschriebenen Verfahrens versteht sich leicht an der Hand beifolgender Skizze (Fig. 10). Der Gypsblock trägt

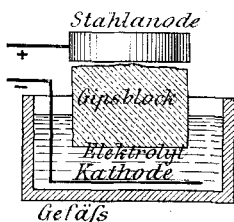


Fig. 10.

das vertieft in den Stahlblock einzuätzende Dessin erhaben auf seiner Oberfläche. Er ist mit Chlorammonlösung getränkt, die das Gefäss erfüllt, in das er taucht. Wird die Stahlanode auf den Gypsblock hinabgesenkt, so beginnt an den Berührungsstellen die anodische Ätzung des Metalls, welche jeweils nach 12 Sec. automatisch durch Heben des

Stahlstückes unterbrochen wird, um die Oberfläche des Gypsreliefs mit einer Schwammwalze, die des Metalls mit einer nassen Bürste zu säubern. Danach senkt sich die Anode von Neuem und der Process läuft weiter. Man erhält auf diese Weise ohne Wechsel des Gypsmodells 2 mm tiefe Ätzungen. Die Spannung beträgt 12–15 Volt. Die geätzten Formate erreichen 350 × 450 mm<sup>40)</sup>.

Die Liste der bemerkenswerthen Dinge in der elektrochemischen Klasse ist mit der vorstehenden Übersicht nicht abgeschlossen. Auch wird der Einzelne je nach den Gesichtspunkten, mit denen er an die Ausstellung herantrat, das Interesse verschieden bewerthen, das den einzelnen Gegenständen zukommt. Ich habe mich im Vorstehenden bemüht, möglichst die Verfahren, welche bei den ausgestellten Objecten verwendet oder als solche im Betriebe vorgeführt werden, hervorzuheben. Daten über die Ausdehnung der einzelnen Betriebe und zahlreiches andere werthvolle Material ist von anderer Seite in den Spalten der Zeitschrift für Elektrochemie zusammengestellt.

### Notiz über Schwefelfarbstoffe.

Von R. Gnehm.

Eine vor Kurzem ausgelegte Patentanmeldung<sup>1)</sup>, welche die Darstellung blauer schwefelhaltiger Farbstoffe durch Erhitzen der p-Dialkylamido-p-oxydiphenylamine mit Schwefelalkalien und Schwefel bei Temperaturen unter 140° C. zum Gegenstande hat, veranlasst mich zu folgender Bemerkung:

Ich habe schon vor längerer Zeit das gleiche Ausgangsmaterial auf sein Verhalten in der Schwefelschmelze prüfen lassen und dabei Producte erhalten, die auf Baumwolle in alkalischen Bädern dunkle, grünstichig graue Töne erzeugen.

Auch sein Isomeres, das p-Dimethylamido-m-oxydiphenylamin und einige verwandte, meines Wissens zu diesem Zwecke noch nicht benutzte Producte geben beim Erhitzen mit gleichen Theilen Schwefel und dem vier- bis sechsfachen Gewicht Schwefelnatrium auf geeignete Temperaturen Schmelzen, mit denen Baumwolle direct grünstichig dunkelgrau gefärbt werden kann. Durch Nachbehandlung mit Kupfervitriol und dergl. werden die Färbungen satter und echter.

<sup>40)</sup> Man vergl. Langbein, Z. f. Elektrochem. 1899. V. S. 328. Rieder, Elektrochemische Zeitschrift 1900, Heft 1. D.R.P. 95 081.

<sup>1)</sup> P.-Anm. C. 9250 v. 18. 8. 1900. Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M. Ausgelegt am 28. 1. 1901.

<sup>36)</sup> D.R.P. 89 249, man vergl. Cowper-Coles. The Electrician 40, S. 583 und 626 (1898), ferner Engineering and Mining J. 68, S. 5.

<sup>37)</sup> Man vergleiche D.R.P. 105 847.

<sup>38)</sup> Engineering and Mining J. 67, S. 744. Chem. News 79, S. 147.

<sup>39)</sup> Man vergl. den Vortrag von Cowper-Coles in The Electrician 44, S. 543 und die anschliessende Discussion über frühere technische Anwendungen des gleichen Verfahrens (ebenda S. 586 u. 631).

Ich beabsichtige, die begonnenen Versuche, welche durch eine unliebsame Störung unterbrochen werden mussten, wieder aufzu-

nehmen und wenn möglich zu einem Abschlusse zu bringen.

Techn.-chem. Laboratorium, eidg. Polytechnicum.

## Referate.

### Anorganische Chemie.

#### A. Michaelis und K. v. Arend. Ueber das Phosphorsuboxyd. (Liebig's Annalen 314, 259.)

Chapmann und Lidburg nehmen an, dass das von Michaelis und Pitsch durch Auflösen von Phosphor in wässrig-alkoholischem Alkali und Fällung mit Säure erhaltene Product nicht Phosphorsuboxyd, sondern lediglich amorpher Phosphor sei. Sie schliessen das besonders aus der Beobachtung, dass auch durch Belichtung erhaltener rother Phosphor ebenso wie das als Phosphorsuboxyd beschriebene Product sich in wässrig-alkoholischem Kali löst. Bei Wiederholung dieser Versuche ermittelten die Verf., dass man durch Belichtung niemals reinen amorphen Phosphor erhält; bei Gegenwart von Feuchtigkeit enthält das Product stets Suboxyd. Aus ganz trocknen Lösungsmitteln erhaltene Präparate sind ebenfalls nicht ganz reiner Phosphor, lösen sich aber in verdünnt alkoholischem Kali wenig oder gar nicht und verhalten sich jedenfalls anders als das Suboxyd. — Leichter als aus Phosphor erhält man das Suboxyd in reinem Zustande aus unterphosphorigsaurem Ammonium, welches zu dem Zweck in Eisessig gelöst und mit Essigsäureanhydrid erwärmt wird. — An der Luft oxydirt sich das Präparat allmählich, wobei vorzugsweise unterphosphorige Säure entsteht. In einer Kohlensäureatmosphäre, ebenso bei Auswaschen mit kochendem Wasser oder Alkohol verändert sich das Suboxyd selbst bei 100° nur wenig. Die Lösung in wässrig-alkoholischem Kali erfolgt mit grosser Leichtigkeit und ohne Gasentwicklung, während gewöhnlicher Phosphor sich stets sehr langsam und unter Gasentwicklung löst. Kl.

#### Le Roy W. Mc. Cay. Die Einwirkung der kautischen Alkalien und der alkalischen Erden auf Arsenpentasulfid. (Z. f. anorgan. Chem. 25, 459.)

Eine Auflösung von Arsenpentasulfid in kautischen Alkalien soll nach Berzelius arsensaures und sulfarsensaures Alkali enthalten. Nach früheren Versuchen des Verf. ist diese Annahme irrig, in der Lösung ist vielmehr neben dem Sulfosalz sulfoxyarsensaures Alkali  $R_3AsO_3S$  enthalten. Im Gegensatz zu dieser Angabe behaupten Weinland und Lehmann (Chem. Ztg. 23, 865), die alkalische Lösung des Arsensulfids enthalte neben Alkalisulfarseniat Alkalidisulfoxyarseniat  $R_3AsO_2S_2$ . Bei einer daraufhin erfolgten nochmaligen Durcharbeitung der Untersuchung hat nun Verf. gefunden, dass beide sulfoxy-saure Salze gebildet werden. Für Isolirung von Natriummonosulfoxyarseniat wird die alkalische Lösung mit überschüssigem Strontiumchlorid versetzt, das ausgefallte Strontiumsalz getrocknet und mit kochender Soda-

lösung zersetzt. Aus dem Filtrat vom Strontiumcarbonat krystallisirt die Verbindung  $Na_3AsO_3S$  auf Zusatz von Alkohol. Versetzt man eine ammoniakalische Lösung von Arsenpentasulfid mit Strontiumchlorid, so erhält man direct ein reines Salz der Monosulfoxyarsensäure von der Formel  $(NH_4)SrAsO_3S$  + Wasser. — Giebt man zum Filtrat vom Strontiumsalz Chlorbaryum, so krystallisirt nach einiger Zeit Baryumdisulfoxyarseniat, aus dem das zugehörige Natriumsalz  $Na_3AsO_2S_2$  durch Zersetzen mit Sodalösung und Fällen mit Alkohol erhalten wird. — Die disulfoxyarsensauren Salze entstehen auch beim Kochen von Lösungen der Sulfosalze; deshalb kann in der alkalischen Lösung des Arsenpentasulfids eine Anreicherung der ersteren stattfinden, wenn die Flüssigkeit längere Zeit erwärmt wird. — Verf. deutet schliesslich auf die Möglichkeit hin, dass die fraglichen Lösungen auch eine Trisulfoxyarsensäure enthalten, doch ist ihm die Isolirung derselben bisher nicht gelungen. Kl.

#### F. Giesel. Ueber radioactive Stoffe. (Berichte 33, 3569.)

Bezugnehmend auf die Mittheilung von K. A. Hofmann und E. Strauss über radioactives Blei und radioactive seltene Erden (diese Zeitschrift 1901, 86), meint Verf., dass der Beweis der Abwesenheit radioactiver Elemente in den Präparaten der genannten Forscher nicht erbracht sei. Die Mengen derselben, welche ausreichen, um die in dem angeführten Artikel geschilderten radioactiven Wirkungen hervorzubringen, sind so minimal, dass die schärfsten chemischen Methoden zu ihrem Nachweis nicht hinreichen. Aus radioactiven Mineralien abgeschiedene Fällungen werden daher meist activ sein, um so mehr, als Metalle und deren Salze auch durch Induction eine Zeit lang activ werden können. — Baryum- und Bleisulfat reissen besonders leicht die activen Beimengungen mit sich. Baryum-Radiumsulfat enthält deshalb häufig noch einen von Radium verschiedenen activen Stoff, welcher bei der Reinigung grösstentheils in die Schwefelwasserstoff- und Ammoniak-Fällungen übergeht, aber durch diese Methoden nicht vollständig entfernt werden kann, da sich in den Mutterlaugen von dem so gereinigten Radium und Baryum wieder eine geringe Menge durch Ammoniak fällbarer, sehr stark activer Substanz fand, welche aus salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff mit unveränderter Activität gefällt wurde. Wenn hiernach mit Oxalsäure die seltenen Erden gefällt wurden, so zeigten diese zwar schwache, aber doch deutliche Activität. Die Beobachtung, dass Radiumstrahlen, wie Röntgenstrahlen Hautentzündungen hervorrufen, konnte bestätigt werden. Verf. hat 0,27 g Radium-Baryumbromid in doppelter Celluloidkapsel