

Diese Erkenntniss blieb Lunge bei seinen unterbrochenen Einzelversuchen verschlossen, ebenso wie diejenige, dass die Reactionsfähigkeit von frischen, unmittelbar dem Röstofen entnommenen Kiesabbränden an und für sich erheblich grösser ist als diejenige von solchen Abbränden, die bereits längere Zeit gelagert und dem Einfluss der Luft ausgesetzt waren.

Berücksichtigt man ferner, dass wir mindestens das Fünffache der von Lunge constatirten Ausbeute erzielen, so ergibt sich der grundsätzliche Unterschied zwischen unserem für den Grossbetrieb nutzbar gemachten Verfahren und den irreführenden Versuchen von Lunge.

Wir haben somit als die Ersten die Möglichkeit erkannt, Schwefelsäureanhydrid mit hoher industrieller Ausbeute aus schweflig-säurehaltigen Röstgasen durch Überleiten derselben über eisenoxydhaltige Materialien (Kiesabbrände) herzustellen.

Für die praktische Ausführung verfahren wir beispielsweise für die Verarbeitung von Schwefelkies wie folgt:

Der rohe Schwefelkies wird in einem gewöhnlichen Kiesofen zur Verbrennung gebracht. Die zur Verbrennung nothwendige Luft wird vor der Einführung in den Ofen vollständig getrocknet und beim Passiren der noch heißen Kiesabbrände vorgewärmt.

Das durch die Verbrennung des Kieses erzeugte, sofort reactionsfähige Gasgemisch von schwefriger Säure und Sauerstoff (Luft) wird mit der im Röstraum erzeugten Temperatur unmittelbar durch die in einem Oxydationsraum gelagerte eisenoxydhaltige Contactsubstanz hindurchgeleitet und unter der wechselseitigen Einwirkung von schwefriger Säure, Sauerstoff und Contactmasse Schwefelsäureanhydrid erzeugt.

Der technische Effect unserer Neuerung hat neben billiger Anhydridgewinnung nicht nur die Entbehrlichkeit der bisher zur Schwefelsäurefabrikation nothwendigen Bleikammern, sondern auch der kostspieligen Platinapparate für die Concentration der Säure im Gefolge und bringt somit eine vollständige Umwälzung und gleichzeitige Vereinfachung in der Fabrikation der Schwefelsäure, dieses für die chemische Grossindustrie wichtigsten Artikels, hervor.

*Patentansprüche:* 1. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid aus schwefriger Säure und Sauerstoff (Luft) durch Überleiten dieses Gasgemisches über glühende eisenoxydhaltige Contactsubstanzen (Kiesabbrand) mit der Maassgabe, dass die Reaction im unmittelbaren Zusammenhange mit dem Röstprocess stattfindet und die Röstgase ohne äussere Wärmezufuhr mit der Temperatur, welche sie durch den Abrüstungsprocess

erhalten haben, über die Contactmasse geleitet werden.

2. Die Darstellung von Schwefelsäureanhydrid aus schwefligsauren Gasen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Abröstung und Oxydation unter Benutzung vorgetrockneter Luft herbeiführt und das auf diese Weise gewonnene, sofort reactionsfähige Gasgemisch von schwefriger Säure und Sauerstoff (Luft) mit der durch den Röstprocess gewonnenen Temperatur auf die eisenoxydhaltige Contactsubstanz einwirken lässt.

3. Die Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1 oder 2 in der Weise, dass die als Contactsubstanz benutzten Kiesabbrände in frischem Zustande unmittelbar vom Ofen und ehe sich ihre Reactionsfähigkeit vermindert hat, verwendet werden.

### Farbstoffe.

Darstellung von einfachen und gemischten Indigorothfarbstoffen. Die Badische Anilin- und Soda fabrik (D.R.P. No. 108128) hat gefunden, dass die bei der Darstellung von Indigo farbstoffen gemäss den Verfahren der Patente 54626 und 56278 und ihrer Zusätze und des Patentes 85071 nach dem Abfiltriren des Indigofarbstoffen erhaltenen Mutterlaugen durch Behandeln mit neuer unoxydirter Lösung der gleichen oder einer anderen der im Verfahren der obigen Patente auftretenden Leuko-Verbindungen rothe Farbstoffe zu liefern vermögen, welche sich bei der Untersuchung als Indirubin (Indigoroth) bez. substituirte (einfache oder gemischte) Indirubine erwiesen haben. Die Bildung dieser Farbstoffe erfolgt besonders dann, wenn beim Erhitzen der aromatischen Glycine mit Alkalien u. s. w. die Anwesenheit von Luft nicht völlig ausgeschlossen gewesen ist. Die Farbstoffbildung tritt sowohl in neutralen oder alkalischen Lösungen ein, wenn man zunächst das überschüssige Ätzalkali jener Lösungen neutralisiert und dann unter eventuellem Soda-zusatz aufkocht, als auch in sauren Lösungen, in welch letzteren die Abscheidung der Farbstoffe schneller und vollständiger stattfindet. Diese unerwartete Indirubinbildung findet dadurch ihre Erklärung, dass es gelungen ist, in den genannten Mutterlaugen die Anwesenheit von Isatinsäuren nachzuweisen. Durch die weitere Erkenntniss (Pat. 105102), dass diese Isatinbildung auf die Einwirkung von geringen, bei der Alkalischmelze nicht vollkommen ausgeschlossenen Luftmengen zurückzuführen ist, ist nunmehr die Möglichkeit geboten, Indirubin und seine Derivate technisch mit Leichtigkeit herzustellen.

1. Die vom Indigo abgeschiedene Lauge von 700 k einer nach Pat. 85071 unter Beobachtung der in dem Pat. 105102 beschriebenen Abänderung erhaltenen Schmelze

wird neutralisiert, mit 20 k frischer „Indigoschmelze“ versetzt, wiederum neutralisiert, alsdann mit Soda alkalisch gemacht und so lange gekocht, bis sämmtliches Indigroth ausgespalten ist.

2. Zu einer vom Indigo befreiten alkalischen Lösung von 700 k einer nach obigem Patent unter Anwendung von Äthylphenylglycin (vergl. Pat. 58 276) erhaltenen Schmelze setzt man nach dem Neutralisiren mit Schwefelsäure noch etwa 20 k der gleichen „Indigoschmelze“ und etwa 45 k Schwefelsäure von 50° B. hinzu, kocht während einer Stunde und filtrirt das Indigroth ab.

3. 10 Tb. gewöhnliches Isatin werden in etwa 500 Th. Wasser und der nötigen Menge Alkali gelöst, die Lösung mit Essigsäure reichlich sauer gemacht und bei etwa 30 bis 40° mit 13 Th. p-Methylindoxylsäure versetzt. Die Lösung wirdfiltrirt und das klare Filtrat mit überschüssiger Salzsäure angesäuert, wobei die Abscheidung des Monomethylindigroths sofort beginnt.

4. Ersetzt man in vorstehendem Beispiel das Isatin durch die äquivalente Menge p-Methylisatin und die p-Methylindoxylsäure durch die äquivalente Menge Indoxylsäure (bez. Indoxyl- und indoxylsäurehaltige Schmelze), so erhält man ein isomeres p-Methylindigroth.

Bezeichnung des Indigroths	Eigenschaften	Ausfärbungen auf Wolle
Gewöhnliches Indigroth aus Isatin und Indoxylsäure	dunkelrothes, in allen Lösungsmitteln schwer lösliches Pulver	die Sulfosäure färbt in saurem Bade Wolle roth
p-Methylindigroth aus Isatin und p-Methylindoxylsäure	rotschwarzes Pulver	die Sulfosäure färbt in saurem Bade Wolle roth mit violettem Stich
Isomeres p-Methylindigroth aus p-Methylisatin und Indoxylsäure	tiefdunkelrothes Pulver	die Sulfosäure färbt in saurem Bade Wolle roth mit blauem Stich
Dimethylindigroth aus p-Methylisatin und Methylindeoxylsäure	dunkel-violettes Pulver	die Sulfosäure färbt in saurem Bade violett
Indigroth aus β-Naphtyl-indoxylsäure und Isatin	braunes Pulver	die Sulfosäure färbt in saurem Bade Wolle braun
Indigrothsulfosäure aus β-Naphtisatin und Indoxylsäure	blau-schwarzes Pulver	die Sulfosäure färbt in saurem Bade Wolle grauviolett

In analoger Weise lassen sich andere Homologe und Analoge des Indigroths darstellen, z. B.: 1. Dimethylindigroth aus p-Methylisatin und p-Methylindoxylsäure, 2. Indigroth aus β-Naphtindoxylsäure und Isatin.

5. 3 Th. β-Naphtisatin werden mit 30 Th. Monohydrat 4 bis 5 Stunden lang bei 100° erhitzt. Die erhaltene Naphtisatinsulfosäure wird mit dem 100 fachen Volumen Wasser verdünnt und mit 75 Th. Natriumacetat versetzt, sodass keine freie Mineralsäure mehr vorhanden ist. Zu dieser vorher erwärmen Lösung der Naphtisatinsulfosäure fügt man eine Lösung von so viel Indoxylsäure enthaltender Schmelze in überschüssiger verdünnter Essigsäure, als 3 Th. reiner Indoxylsäure entspricht, filtrirt, versetzt mit 100 Th. roher Salzsäure und erwärmt  $\frac{1}{4}$  Stunde auf dem Wasserbade. Die unlösliche Indigrothmonosulfosäure fällt in Flocken aus.

Die Eigenschaften der einzelnen Indigrothfarbstoffe ergeben sich aus vorstehender Tabelle.

Selbstverständlich können die isatinhaltigen Laugen auch mit Indoxyl anderweitiger Herkunft zu Indigroth verarbeitet werden.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung einfacher und gemischter Indigrothfarbstoffe, darin bestehend, dass man aromatische Glycine mit Ätzalkalien oder Gemischen von solchen mit Erdalkalien unter Beimengung oder Zutritt einer beschränkten Menge Luft auf Temperaturen von über 200° erhitzt, die Schmelze in Wasser aufgelöst, den gebildeten Indigoleukokörper zu Indigofarbstoff in bekannter Weise oxydiert, diesen abtrennt und die so erhaltenen Mutterlaugen mit Indoxyl bez. Indoxylsäure oder deren Homologen bez. den Alkaliverbindungen dieser Körper — wie sie z. B. gemäß den Patenten 54 626 und 56 273 und Zusätzen und Pat. 85 071, sowie Pat. 105 102, betreffend Verfahren zur Darstellung von Isatin, isatinsauren Salzen und deren Homologen entstehen — derart in Reaction bringt, dass man entweder

- a) die Lösungen neutralisiert und mit Soda kocht oder
- b) die Condensation in saurer Lösung vornimmt.

**Darstellung von wasserlöslichen, gelblich rothen bis violetten Farbstoffen der Anthracenreihe derselben Bad. Fabrik (D.R.P. No. 108 274).**

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen, gelblichrothen bis rothvioletten Farbstoffen der Anthracenreihe, dadurch gekennzeichnet, dass die Di-alphyl-diamidoanthracinone mit sulfirenden Agentien behandelt werden.

**Neuer Rhodaminfarbstoff.** Die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No. 108 347) haben gefunden, dass man durch Sulfurierung des Dichloridäthy-

rhodamins, welches durch Einwirkung von Monoäthylamin auf Dichlorfluoresceinchlorid (Derivat von Dichlorphthalsäure) erhalten werden kann (Engl. Pat. 9600 v. J. 1888) einen neuen Farbstoff erhält. Während die nach Patent 87 977 erhältlichen Sulfosäuren alkylirter m-Amidophenolphthaleine erheblich gelbstichigere Nüancen liefern als das Tetraäthylrhodamin, färbt der neue Farbstoff in nahezu denselben bläulichrothen Tönen wie Tetraäthylrhodamin, zeichnet sich aber vor diesem durch besseres Ausziehen und grössere Farbkraft aus.

25 k des Dichlordiäthylrhodamins werden in 150 k Monohydrat bei etwa 40° gelöst und dann mit der Vorsicht, dass die Temperatur nicht über 35 bis 40° steigt, 150 k Oleum von 20 Proc. langsam zugefügt. Man führt etwa 3 Stunden bez. so lange, bis eine Probe sich in Soda gut löst, giesst in kaltes Wasser, filtrirt die gefällte Sulfosäure ab, löst sie in Soda und dampft die filtrirte

Natronsalzlösung zur Trockne. Man erhält so den Farbstoff als dunkelrothe metallglänzende Masse, zerrieben als dunkelrothes Pulver. Er löst sich in Wasser leicht mit prächtig rother Farbe und grüner Fluorescenz. Die wässrige Lösung nimmt bei Zusatz von Säuren eine blauere, mit der des Tetraäthylrhodamins übereinstimmende Farbe an; bei längerem Stehen und Zusatz von Salz scheidet sich die freie Sulfosäure in blaurothen Flocken ab. Conc. Schwefelsäure löst den Farbstoff mit hellgelber Farbe, welche auf Zusatz von Wasser in gelbroth, zuletzt in bläulich-rosa übergeht. Das sulfurirte Dichlordiäthylrhodamin färbt Wolle in einer mit der des Tetraäthylrhodamins nahezu übereinstimmenden bläulich-rothen Nüance.

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung eines leichtlöslichen Rhodaminfarbstoffes, darin bestehend, dass man symmetrisches Dichlordiäthylrhodamin, Derivat von Dichlorphthalsäure, mit Sulfurierungsmitteln behandelt.

## Verein deutscher Chemiker.

### Sitzungsberichte der Bezirksvereine.

#### Bezirksverein für Pommern.

Am 16. November 1899 wurde auf Verlassung von Dr. H. Wimmer eine vorbereitende Versammlung abgehalten, welcher 12 Herren bewohnten. Nach eingehender Erörterung wurde beschlossen, einen Bezirksverein für Pommern im Anschluss an den Verein deutscher Chemiker zu gründen und Herr Dr. Wimmer beauftragt, die nötigen Schritte zu thun.

Am 6. December fand im Vereins- und Concerthaus die constituirende Versammlung des Bezirkvereins für Pommern statt. Anwesend waren 23 der Geladenen, während 5 Herren entschuldigt fehlten.

Dr. Wimmer eröffnete gegen 8 $\frac{1}{4}$  Uhr die Versammlung und ertheilte dem Geschäftsführer des Hauptvereins, Fabrikdirector Fritz Lüty das Wort zur Begrüssung der Anwesenden.

Der Antrag des Vorsitzenden, einen Bezirksverein zu begründen, wurde ohne Debatte einstimmig angenommen. Die sofort aufgestellte Mitgliederliste des neuen Vereins ergab den Beitritt von 35 Mitgliedern. Die Versammlung trat sodann in die Berathung der Satzungen ein, welche mit unwesentlichen Änderungen ebenfalls genehmigt wurden.

Die auf Grund dieser Satzungen vorgenommene Wahl des Vorstandes ergab:

Generaldirector **H. Kaesemacher** I. Vorsitzender.

Dr. **H. Wimmer** II. Vorsitzender.

Director **Dr. Goslich** Schriftführer.

Apotheker **Krawczynski** Schatzmeister.

Vertreter und Stellvertreter des Vereins für den Vorstandsrath sind satzungsgemäss der I. und II. Vorsitzende.

Sodann wurde noch beschlossen, die ordentlichen Sitzungen des Vereins Sonntags abzuhalten, allmonatlich jeden ersten Dienstag Abends 8 Uhr im Concert- und Vereinshaus in Stettin zu einem gemütlichen Zusammensein anzutreten.

#### Berliner Bezirksverein.

Ordentliche Sitzung den 7. Novbr. 1899, abends 8 Uhr im Restaurant „Wilhelmshallen“ Unter den Linden 21.

Anwesend sind etwa 40 Mitglieder.

Der Vorsitzende Herr Dr. Herzfeld eröffnet die Sitzung 8<sup>25</sup>. Dr. Hans Alexander verliest die Protocolle der September- und Octobersitzungen, welche genehmigt werden.

Hierauf begrüßt der Vorsitzende Herrn Dr. Valentiner aus Leipzig-Plagwitz und ertheilt ihm das Wort zu seinem Vortrag „Über organische Fluorverbindungen“.

Im geschäftlichen Theile wird zunächst Punkt 2 der Tagesordnung, die Gründung der Unterstützungsakasse, im Wesentlichen nach dem vom Vorstande unter Mitwirkung des Herrn Ferenczi ausgearbeiteten Statutenentwurf einstimmig beschlossen. Die Wahl eines Curatoriums für die Unterstützungsakasse wird für die December-sitzung anberaumt.

Zu Punkt 3 der Tagesordnung: Art der Veröffentlichung unserer Einladungen zu Sitzungen und Excursionen“ beschliesst die Versammlung,