

wonach Exstirpation von Lymphdrüsen einen Rückgang der Krebsgeschwülste hervorrief. Die Entfernung des mit dem reticulo-endothelialen System in Verbindung stehenden Sympathikus hemmte bei Teerpinselung am Ohr des Kaninchens das Angehen von Geschwüsten usw. R. Erdmann<sup>21)</sup> konnte mit Tusche eine Mobilisierung des endothelialen Apparates hervorrufen, so daß nunmehr filtrierter Extrakt von Flexner-Jobling-Karzinom bei Ratten Tumoren erzeugte, was er allein nicht vermochte.

Damit ist die Bedeutung des reticulo-endothelialen Systems auch bei der parasitären Krebsentstehung heute schon durch Experimente belegt. Das Krebsproblem ist also in jedem Falle auch ein Stoffwechselproblem, auch dort wo Parasiten als Erreger nachgewiesen sind.

Halten wir uns nur an das, was bisher bewiesen ist, so bedürfen wir für den Röntgen- und für den Teerkrebs einer parasitären Mithilfe bisher nicht. Diesen Boden wollen wir nicht eher verlassen, ehe nicht bei diesen die Parasiten nachgewiesen sind. Welche Bedeutung aber auch schließlich den von uns und von Binz und Räth aus menschlichen Tumoren gezüchteten Bakterienstämmen für das Krebsproblem zugewiesen wird, auf jeden Fall werden diejenigen, die in ihnen nichts weiter sehen wollen, als irgendeinen der vielen Krebsreize, diesmal aus der Gruppe der Bakterien, zugeben müssen, daß dieser Reiz im Gegensatz zu allen anderen aus der menschlichen Krebsgeschwulst selbst stammt, daß er infektiös und für die Krebsentstehung von wesentlicher Bedeutung sein kann. Man darf doch nicht vergessen, daß für mehr als 90 % der von uns zu behandelnden Krebse all das unbelebte, womit bisher bei Tieren Krebs erzeugt wurde, nicht in Betracht kommt.

Die Forschungen von uns, Reichert, Binz und Räth einerseits und die von Gye anderseits ergänzen einander. Gye erwähnt meine und meiner Mitarbeiter über ein Jahr vor den seinigen erschienenen Arbeiten nicht. Der Brüsseler Pathologe Dustin drückt darüber sein Erstaunen aus, und hebt hervor, daß unsere Befunde die Frage des menschlichen Krebses weit mehr angehen als die von Gye.

[A. 250.]

## Über das Gips-Schwefelsäure-Verfahren der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.

Vorgetragen auf der allgemeinen Sitzung der Hauptversammlung zu Nürnberg am 5. 9. 1925

von WOLF J. MÜLLER.

(Eingeg. 24. Okt. 1925.)

Die Schlüsselsubstanz für jede chemische Fabrikation ist die Schwefelsäure. Wie Tabelle 1 zeigt, ist auch heute

Tabelle 1.

Deutsche Schwefelsäure-Produktionsstatistik.

Jahr	Be-trie-be	Verbrauch an Rohstoffen (1000 t)				Erzeugung (1000 t)		
		Schwe-fel-kies	Zink-blende	Andere Erze u. Steine	Sonst. S-hält Stoffe	Schwe-fel-säure	Kiesabbr.- einschl. Erze u. St.	Abgerö-stete Zink-blende
1913	107	1048,8	573,5	109,6	60,4	1 727,4	822,2	479,3
1913	100	974,5	573,5	109,6	60,4	1 636,1	774,6	479,3
1917	83	812,4	431,9	155,6	59,3	1 104,3	754,0	357,1
1917	81	804,0	431,9	155,6	59,3	1 095,8	748,0	357,1
1918	81	784,8	421,4	150,5	35,9	1 009,2	715,7	345,5
1918	80	781,0	421,4	150,3	35,9	1 006,2	713,0	345,5
1919	71	812,0	276,9	82,2	13,8	441,5	310,3	226,6
1920	75	562,6	305,5	91,5	17,7	791,5	487,6	251,5
Wert der Jahresproduktion 1913		59 468 000 M.				59 949 000 M.		

<sup>21)</sup> Vortrag auf dem Mikrobiologentag Frankfurt a. Main, Sept. 1925.

noch die Hauptschwefelquelle in Deutschland der Pyrit, der hauptsächlich aus Spanien importiert wird. In weitem Abstand folgen einheimische und fremde Zinkblenden, noch geringer ist die Menge von anderen Erzen und Steinen, während alle anderen Quellen fast nichts mehr ausmachen. Als im Kriege die Pyrit- und Erzeinfuhr fast vollständig wegfiel, dienten als Quellen nur die einheimischen Pyrite und Zinkblenden. Naturgemäß richtete sich der Blick auf die unerschöpfliche Schwefelquelle, die wir in Deutschland in den ungeheuern Gips- und Anhydritlagern, über deren Verteilung in Deutschland beifolgende Karte (Fig. 1) und Angaben, die ich der Liebenswürdigkeit von Prof. Philipp von der Universität Köln verdanke, orientieren. Alle schwarz angelegten Teile auf dieser Karte entsprechen zutage liegenden Gips- oder Anhydritvorkommen, deren Schwefelinhalt mit Leichtigkeit den Bedarf Deutschlands an Schwefelsäure, auch bei starkem Anwachsen des Bedarfes, für lange Zeiten decken könnte<sup>1)</sup>.

Am mächtigsten und verbreitetsten sind die Gips- bzw. Anhydritvorkommen im Zechstein, wo er austreichend am Süduferrand, Nordfrankenwaldrand und zum Teil in Hessen auftritt; aufgepreßt in den Bergen von Segeberg, Lübtheen, Lüneburg und Sperenberg (vgl. Figg. 2, 3 und 5). In riesigen Mengen lagert der Anhydrit in dieser Formation in den Anhydritlagern innerhalb der Salzfolgen unserer Kalischächte.

Auch die nächstfolgende Formation, die Trias, weist in ihren drei Abteilungen Gips auf: im oberen Buntsandstein, Röt genannt, besonders in der Jenenser Umgebung und am Nordrand des Thüringer Waldes. Im Muschelkalk ist der mittlere Teil gipsführend. Hierher gehören die Lager von Bayreuth und des Neckartales. Im Keuper heißt eine Zone geradezu Gipskeuper. Dieser ist als solcher vor allem in der langen Stufe nordwestlich der Schwäbischen Alb entwickelt, hierher rechnen auch ein Teil der südbadischen Gipsbrüche sowie diejenigen der Bayrischen Alpen (Fig. 4).

Die Trias enthält im Gegensatz zum Zechstein den Gips oft in toniger Wechsellagerung. In dieser Beschaffenheit ist er über Deutschland weiter als angegeben verbreitet, da man bei der bisherigen Ausbeutung auf möglichst reinen Gips gehalten hat.

Noch jünger (meist tertiär) sind einige Vorkommen in Südbaden, Oberschlesien und Hilsgebirge.

Das Problem der Ausnutzung der Schwefelsäure des Gipses ist alt und viel bearbeitet. Eine Teillösung dieser Aufgabe wird bei der Herstellung von Ammoniumsulfat aus dem synthetischen Ammoniak des Haber-Bosch-Verfahrens in größtem Umfange in Oppau und Leuna benutzt, es ist dies die doppelte Umsetzung von kohlensaurem Ammon mit feinst gemahlenem Gips oder Anhydrit zu schwefelsaurem Ammon und kohlensaurem Kalk.

Weitere Versuche, den Schwefel des Gipses durch reduzierendes Niederschmelzen mit kiesel- und tonhaltigen Zuschlägen im Schacht- oder Hochofen direkt als solchen zu gewinnen, führten zu keinem günstigen technischen Ergebnis, weil einmal ein großer Teil des Schwefels in der Schlacke verblieb, und ein anderer Teil mit den Gasen als schweflige Säure und Kohlenoxydsulfid wegging, so daß nur ein verhältnismäßig kleiner Teil des Schwefels als solcher gewonnen werden konnte. Die Bemühungen, aus Gips den Schwefel in Form von Schwefel-

<sup>1)</sup> Vgl. Dammert-Tietze, Die nutzbaren Mineralien, Bd. II, 1914, S. 66 u. a.

dioxyd auszutreiben, das dann in irgendeiner bekannten Weise in Schwefelsäure übergeführt werden sollte, sind ebenfalls schon sehr alt, wie folgende Zusammenstellung<sup>2)</sup> zeigt.

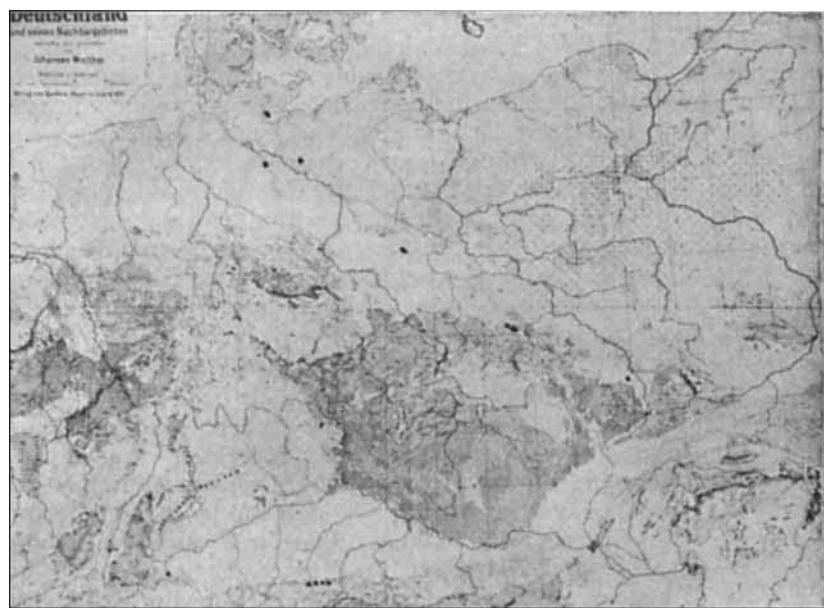


Fig. 1.

Tilghman (Engl. Pat. vom 1. 2. 1847) leitet Wasserdampf über glühenden Gips; es sollen CaO und SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und etwas SO<sub>3</sub> entstehen.

Für ein hiermit identisches Verfahren hat Polony im Jahre 1887 ein österreichisches Patent erhalten.

Cary-Mantrand setzt rotglühenden Gips einem Strom trockener HCl aus (woher nehmen?); es entsteht CaCl<sub>2</sub>; SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub> entweichen.

O. Siemens zersetzt ein geschmolzenes Gemenge von Gips und Kochsalz durch Wasserdampf. Es hinterbleibt basisches Schwefelcalcium nebst geringen Mengen von Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; als Gas entwickeln sich SO<sub>2</sub>, HCl und H<sub>2</sub>S; um letzteren zu entfernen, wird in die geschmolzene Masse zugleich Kohlendioxyd und Wasserdampf eingeleitet. Dieses Verfahren wird von H. L. Buff in höchst abfälliger Weise kritisiert, und er zeigt, daß die beobachtete Zersetzung eigentlich durch das glühende Eisen des Apparates hervorgerufen worden ist.

Kuenzischmilzl Gips mit Quarz, Ton, Sand usw. zu einer leichtflüssigen Schlacke, wobei SO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> entweichen.

Frémy machte später denselben Vorschlag; ebenso Archereau, wobei der letztere auch noch den Sauerstoff benutzen wollte.

O. Schott glüht Natriumsulfat, Gips und Kohle, um dabei als Rückstand eine Fritte für Glasfabrikation zu erhalten; das Schwefeldioxyd mit den übrigen Gasen soll in einer Bleikammer in Schwefelsäure umgewandelt werden.

Martin will künstliches Schwefelmetall durch Schmelzen von 1700 Gips, 1000 Eisenoxyd und 500 Kohle in einem Hochofen darstellen, und dieses statt natürlicher Sulfurete abrösten. Er wird dabei aber im besten Falle nur Monosulfuret erhalten, und zwar zu einem viel höheren Preise als dem des besten Pyrits.

Scheurer-Kestner behauptet, daß Calcium- oder Magnesiumsulfat beim Glühen mit Eisenoxyd, am besten mit Zusatz von Flußspat, Schwefelsäureanhydrit abgeben.

Cummings (Amer. Pat. 342 785; Engl. Pat. von Lake, 7355, 1886) calciniert ein Gemisch von Gips und Ton in einem Schachtofen; hierbei entsteht ein hydraulischer Zement, während SO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> ausgetrieben und in gewöhnlicher Weise in Schwefelsäure umgewandelt werden sollen (was hei so verdünnten Gasen eben nicht gut angeht).

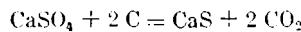
<sup>2)</sup> Lunge, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation 1916, S. 575 u. 1415.

Basset (Franz. Pat. 331 897) macht aus Gips mit Kohle und Teer Klumpen, die in einer Retorte erhitzt werden. Die entweichenden Gase waschen man mit Wasser; das herauskommende Kohlendioxyd wird zur Zersetzung des in der Retorte entstandenen CaS benutzt und der freiwerdende Schwefelwasserstoff verbrannt, worauf man das Schwefeldioxyd in Schwefelsäure umwandelt.

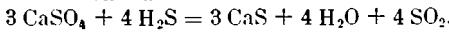
Köhrel zersetzt mit Kohle reduzierten Gips, also CaS, durch Kohlendioxyd und führt die Gase in Bleikammern.

Derselbe Vorschlag ist auch später noch mehrfach gemacht worden in Verbindung mit besonderen Erfindungen zur Verwertung des Schwefelwasserstoffs, von welchen nur diejenige von Claus und Chance erfolgreich gewesen ist. Bei den gegenwärtigen Schwefelkiespreisen ist aber auch die Anwendung des Claus-Chance-Verfahrens auf Gips ganz aussichtslos.

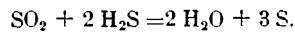
Claus, Baranoff und Hildt (D. R. P. 104 188) erhitzen Gips mit Kohle in Retorten, wobei die durch die Reaktion



gebildeten Gase bis 90% CO<sub>2</sub> enthalten. Man läßt diese Gase bei Gegenwart von Wasser auf CaS wirken, so daß CaCO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>S entstehen. Der Schwefelwasserstoff wird in Retorten geleitet, die wasserfreies Calciumsulfat enthalten und auf Rotglut erhitzt sind, wobei anfangs immer folgende Reaktion auftritt:



Wenn aber ein Überschuß von H<sub>2</sub>S vorhanden ist, so wirkt dieser auf SO<sub>2</sub> und es bildet sich durch die Dumasche Reaktion freier Schwefel:



Bambach u. Co. verwenden zur Herstellung von Schwefeldioxyd aus Gips einen Schachtofen, worin die Gipsbrocken von unten oder seitlich durch ein Luft-Gas-Gemisch nach Art des im Bunsenbrenner entstehenden behandelt werden.

v. Seckendorff zersetzt Gips mit Chlorblei bei 75° zu CaCl<sub>2</sub> und PbSO<sub>4</sub>. Ein Gemenge dieses letzteren Salzes (5 Mol) mit Salzsäure von 21° B. (4 Mol) setzt sich bei 75° fast vollständig um in Chlorblei, das zu einer neuen Operation verwendet wird, und Schwefelsäure, welche man abgießt und konzentriert, mit Verdichtung der übergehenden Salzsäure.

Shanks hat dieses Verfahren für Seckendorff am 9. 10. 1854 in England patentiert.

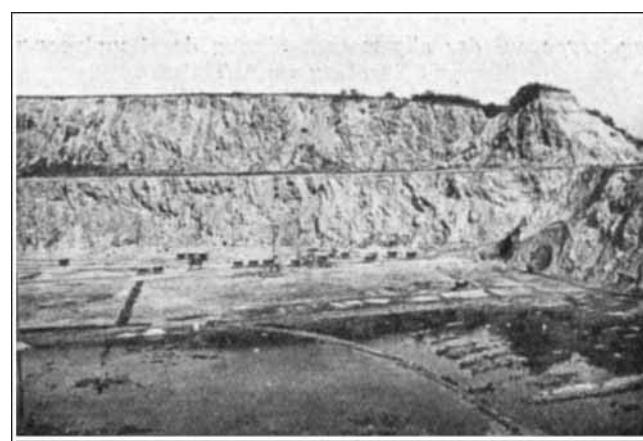


Fig. 2.

Margueritte zersetzt Bleiphosphat mit Salzsäure; dabei entsteht Bleichlorid und Phosphorsäure, welche, mit Gips gebrüht, sich in Calciumphosphat und Schwefelsäureanhydrit umsetzt. Das Calciumphosphat und das Bleichlorid zusammen gekocht, regenerieren Bleiphosphat neben Calciumchlorid, welches wertlos ist, wodurch die Salzsäure verloren geht.

**B**andinier, Fleck, Reinsch und andere Autoren erwähnen die Verwertung der Gipsschwefelsäure durch Behandlung mit Ammoniumcarbonatlösung, wodurch Ammoniumsulfat entsteht. Dieser Prozeß ist in Frankreich schon lange in Anwendung, wirkte aber nur unvollkommen.

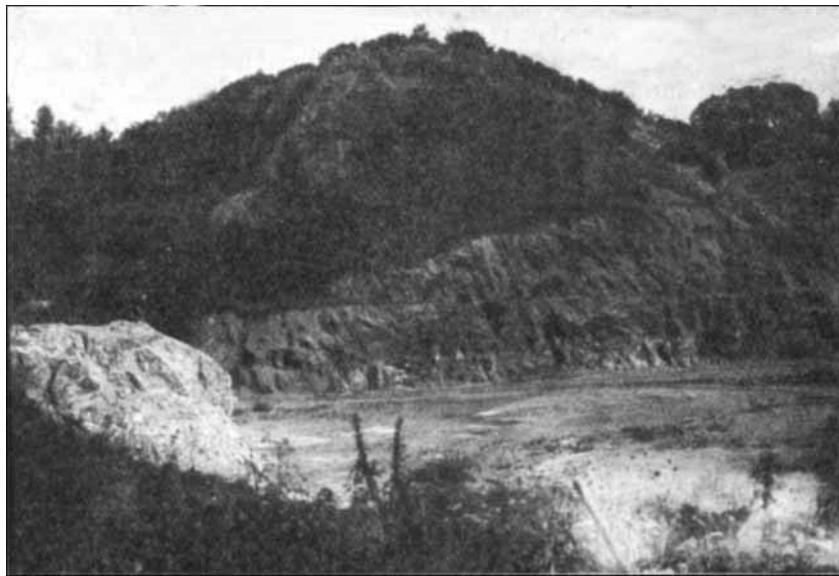


Fig. 3.

**V**an Denberg (Amer. Pat. 642 890) elektrolysiert Calciumsulfat im geschmolzenen Zustande in Gegenwart von überschüssiger Luft, wobei Schwefeltrioxyd entsteht, das man darauf hydratisiert.

**A**nzies (Franz. Pat. 420 675) erhitzt ein Gemisch von 408 Teilen Gips mit 148 Eisenoxyd bei 800–1500° und leitet das dadurch erhaltene Gemisch von Schwefeldioxyd und Sauerstoff über Oxyde von Mangan, Wolfram, Molybdän oder Thallium bei einer über 200° liegenden Temperatur, um die Vereinigung von Schwefeldioxyd mit Sauerstoff zu bewirken.

**W**e de k i n d u. C o. (D. R. P. 232 784) rösten ein Gemisch von Gips, Sand und soviel Pyrit, daß die dabei entwickelte Hitze ausreicht, um das Calciumsulfat durch Siliciumdioxyd zu zersetzen. (Das englische Patent ist 20 186 von 1910, das französische 419 891, das amerikanische mit F. Meyer 1 008 847.)

**H**ilbert (D. R. P. 207 761) erzeugt SO<sub>3</sub> gleichzeitig mit Glas durch Erhitzung von Calciumsulfat mit Sand und Alkalisulfaten.

**T**rey beschreibt seine Laboratoriumsversuche über Herstellung von Schwefelsäure aus Gips durch Erhitzen mit reiner Kieselsäure oder Sand, auch mit Zusatz von 0,5% Eisenoxyd. In allen Fällen ging die Reaktion ziemlich schnell und praktisch vollständig vorstatten, aber die ausgetriebene Schwefelsäure zerfiel bei der hohen Temperatur des Vorganges in SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O, so daß man die Gase einem katalytischen Prozeß unterwerfen müßte, um SO<sub>3</sub> oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu erhalten.

**N**atho (D. R. P. 265 835) führt Gips mit Sand in wenig Wasser an und erhitzt im Autoklaven einige Stunden auf 600–800°, wobei nicht wie sonst SO<sub>3</sub> durch Spaltung in SO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> verloren gehen soll.

**C**antilena (Ital. Pat. 413 166) mischt feingepulverten gebrannten Gips und Ton in solchen Mengen, daß das Verhältnis zwischen SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu CaO zwischen 0,48 und 0,50 steht. Das Gemisch wird mit wenig Wasser zu Ziegeln geformt, die dann in Ofen derart erhitzt werden, daß die Kohle nicht in direkte Berührung mit der Masse kommt, unter reichlicher Luftzufuhr. Dabei entsteht bei 1000°: CaSiO<sub>3</sub>; bei 1450°: CaO + SO<sub>3</sub>; bei 1600°: Ca<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Daneben entstehen Calciumaluminat und -ferrit, und die gebildeten Schlacken geben einen richtigen Portlandzement. Die mit 500° aus dem Ofen entweichenden Gase werden zur Entwässerung des Gipses (bei 155°) verwendet, ehe sie in den Schwefelsäureapparat gehen.

Durch Erhitzen eines Gemisches von Gips, Ton und Kohle unter Einleitung von Wasserdampf will L. Bassett nach dem D. R. P. 324 570 Schwefeldioxyd neben Zement erhalten haben.

Ein Überblick über diese zum Teil schon sehr alten Versuche zeigt deutlich, daß eine technische Lösung der Frage bis zu dem Termin, in welchem wir unsere Versuche begannen, noch nicht gelungen war. Als wir im Jahre 1915 die Versuche zur Ausnutzung der schwefligen Säure des Gipses im Laboratorium begannen, war es uns von vornherein klar, daß nur ein solches Verfahren Aussicht hatte, sich dauernd wirtschaftlich zu behaupten, welches den Kalk in ein wirtschaftlich hochwertiges Produkt bei möglichst vollständiger Austreibung der schwefligen Säure überführt. Es war weiterhin klar, daß man die Austreibung der schwefligen Säure mit kiesel- oder aluminiumoxydhaltigen Substanzen vornehmen müßte, wie es ja schon vielfach vorher probiert war. Endlich ergab eine einfache thermochemische Betrachtung, daß ein Zusatz von Kohle, den schon O. Schott a. a. O. vorgeschlagen hatte, die zur Zersetzung notwendige Temperatur wesentlich herabdrücken konnte. Nach der Gleichung  $\text{CaSO}_4 = \text{CaO} + \text{SO}_2 + \text{O} - 116,36 \text{ Cal}$  und  $\text{CaSO}_4 + \text{C} = \text{CaO} + \text{SO}_2 + \text{CO} - 87,36 \text{ Cal}$  ergibt sich ohne weiteres, daß die Schwefligsäuretension in Gegenwart von Kohle bei gleicher Temperatur eine wesentlich größere sein mußte. Berechnet man beide Reaktionen nach der Näherungsformel des Nernstschen Wärmesatzes<sup>3)</sup>, so ergibt sich für die Reaktion ohne Kohle eine Temperatur von ungefähr 1590°, mit Kohle ungefähr 800° für einen Reaktionsdruck von 1 Atm. Die thermische Zersetzung von Calciumcarbonat ergibt bei ungefähr 900° 1 Atm., es war also nicht ausgeschlossen, daß ein wie oben skizziertes Gips-Kohlegemisch in einer Zementrohmisierung sich ähnlich wie Calciumcarbonat verhalten



Fig. 4

würde. Bei unseren Laboratoriumsversuchen gaben wir also zu dem oben skizzierten Gemisch von Gips und Kohle tonige Zuschläge in solcher Menge zu, daß das entstehende Röstprodukt eine Zusammensetzung aufweisen konnte, welche den Normen für Portlandzement

<sup>3)</sup> Landolt-Börnstein, 5. Aufl., Bd. II, S. 1410.

entsprach, also ungefähr doppelt so viel CaO als SiO<sub>2</sub> + R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hydraulischer Modul = 2, und SiO<sub>2</sub> doppelt so viel als R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Silicatmodul = 2. Die Versuche, welche durch den Angriff der bei etwa 1400 ° sinternden Reaktionsmasse auf die Tiegelmaterialien große Schwierigkeiten boten, ergaben schließlich unter Verwendung von Platin als Tiegelmaterial, daß man bei geeigneter Erhitzung bis auf etwa 1400 ° genügend ausgebrannte Klinker von der Zusammensetzung des Portlandzementes erhalten konnte, welche nach geeigneter Mahlung ein genügendes Abbindungs- und Erhärtungsverhalten zeigten. Auf Grund dieser Resultate wurden entsprechende Versuche in einem großen Drehofen angestellt. Die Ver-

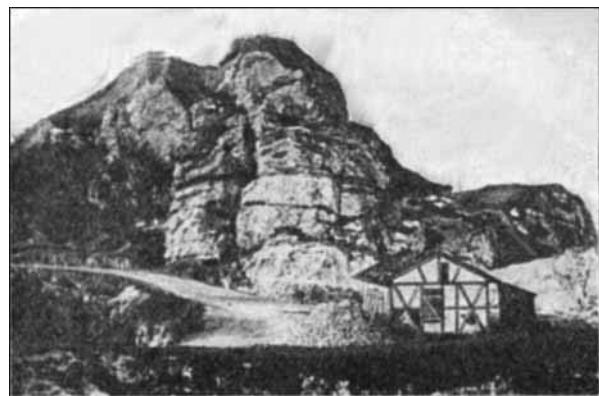


Fig. 5.

suche boten außerordentlich große Schwierigkeiten, welche erst in langjähriger Arbeit überwunden werden konnten. Die Versuche im Großen ergaben:

1. Um genügend konzentrierte Schwefligsäuregase zu erhalten, muß die Mischung trocken in den Ofen gebracht werden.

2. Die Gasführung des Ofens muß schwach oxydierend sein, da bei reduzierendem Gang Kohlenoxysulfid in den Gasen, Schwefelcalcium in den Klinkern auftritt.

3. Der der vorher genannten Gleichung entsprechende Kohlegehalt der Mischung ist für einen geregelten Ofengang ungünstig, weil bei ihm meistens zu starke Reduktion eintritt und das entstehende Schwefelcalcium die Mischung zum Schmelzen statt zum Sintern bringt und hierdurch die im Drehofen gefürchtete Kranzbildung eintritt.

Durch systematische Versuche wurde gefunden, daß bei der Hälfte der oben angegebenen theoretischen Menge und einem kleinen Sauerstoffüberschuss der Gang des Ofens bezüglich Ausbrennen der Klinker und Konzentration und Reinheit der schwefeligen Gase befriedigend war. Geht man mit dem Kohlegehalt noch weiter herunter, so setzt der in der Mischung noch befindliche unzersetzte Gips den Schmelzpunkt der Masse herab, es treten ebenfalls Störungen ein. Dieses Verfahren, D.R.P. 300 849, liegt unserer großen Anlage, welche täglich etwa 200 t Mischung in zwei Drehöfen von 50 m Länge und 2,50 m Durchmesser verarbeiten kann, zugrunde. Das Schema der Fabrikation ist in Fig. 6 dargestellt.

Die Vorbereitung der Materialien erfolgt in der links gezeichneten Anlage 1—4. Der an Stelle von Ton benutzte Tonschiefer geht durch einen Vorbrecher und ein Zwischensilo durch die Trockentrommel nach dem Hauptsilo, ebenso geht der Koks durch ein Brechwalzwerk und Zwischensilo durch die Trockentrommel nach dem Vorratsilo. Der Gips wird, wenn natürlicher Anhydrit verwendet wird, durch die Kegelbrecher 4 in das Silo befördert. Wird der in der Fabrik in großen Mengen naß abfallende Gips verwendet, so wird dieser durch eine Trockenanlage getrocknet und ebenfalls über ein Silo der Kugelmühle 5 zugeführt. Dieser Kugelmühle, die sowohl zum innigen Mischen wie zum feinen Mahlen des Materials dient, wird Tonschiefer, Koks und Gips genau dosiert zugeführt. Die entstehende Mischung geht über einen Windsichter nach dem Hauptvorratsilo und von hier über ein Zwischensilo mit genauer Dosierung in den Drehrohrofen. Die Beheizung des Drehrohrofens geschieht mit Kohlenstaub. Zur Herstellung des Kohlenstaubs dient die Kohlemahl- und Tockenanlage 13—15, bestehend aus Brechwalzwerk, Trockentrommel, Zwischensilo, Rohrmühle und Hauptsilo für Kohlenstaub. Auch Braunkohlenstaub, wie er bei der Brikettfabrikation abfällt, kann zur Beheizung Verwendung finden. Die im Ofen verbrannten Klinker gehen über eine automatische Wäge nach einem Klinkersilo und werden in der Fertiganlage durch Vermahlen mit Schlackensand auf Hochofenzement verarbeitet. Hierzu wird der feuchte Schlackensand über ein Silo und eine Trockentrommel nach einem Zwischensilo gegeben, trocken gespeichert, und hieraus zusammen mit den Portlandzementklinkern und

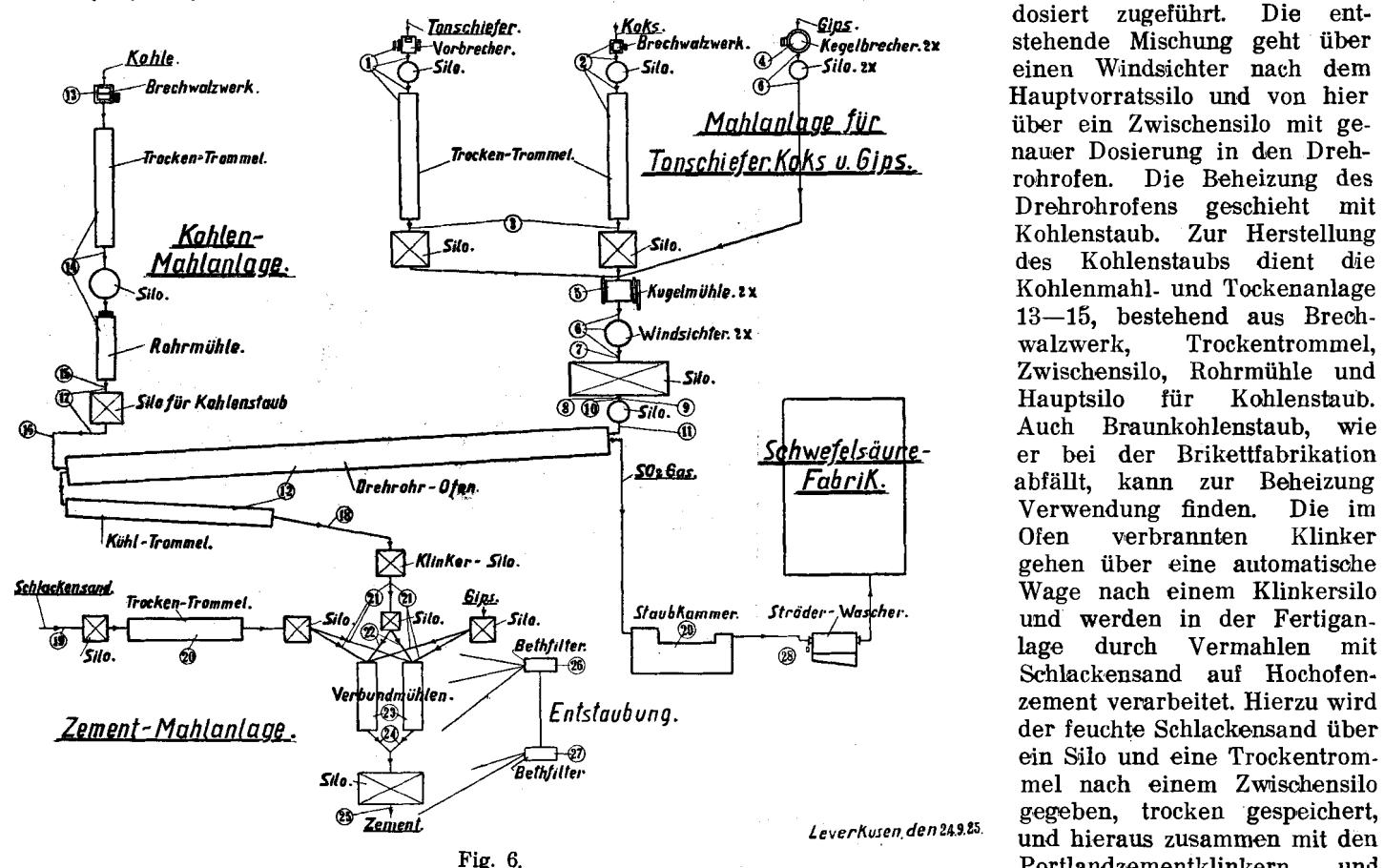


Fig. 6.

dem zur Regulierung der Abbindezeit notwendigen Gips auf eine der Verbundmühlen 23 aufgegeben, der fertige, gemahlene Hochofenzement in einem Silo gespeichert und auf automatischen Absackvorrichtungen verpackt. Die ganze Mahl- und Verpackungsanlage wird durch eine Entstaubungsanlage mit Beth-Filtern entstaubt.

Die Gase, welche am oberen Ofenende etwa 6—7% schweflige Säure enthalten, gehen durch Entstaubungsapparaturen (elektrische Staubkammer und Waschapparatur) nach der Schwefelsäurefabrik, wo sie entweder in Kontaktapparaten oder in einer Schmiedel-Anlage auf Schwefelsäure verarbeitet werden. Die Monatskapazität unserer Anlage beträgt etwa 3000 t Klinker und etwa 2800 t SO<sub>3</sub>.

Die erhaltenen Zementklinker entsprechen den Nor-

men für Portlandzement vollständig. Die Zementfabrik erzeugt jedoch Hochofenzement, d. h. ein Gemisch von 30% Portlandzement, der im Gipsofen erzeugt wird, und 70% wassergranulierter Hochofenschlacke. Die Festigkeiten der Zemente sind sehr gut. Beispiele sind in den Tabellen 2 und 3 gegeben:

In Tabelle 2 sind Zahlen für Portlandzement enthalten. Der Vergleich mit dem Bonner Zement und Dyckerhoff-Zement zeigt, daß die Festigkeiten im allgemeinen wesentlich besser als die normal gelieferten Zemente sind. Die Normen, welche eine Druckfestigkeit von normenmäßig 200, praktisch nicht unter 300 verlangen, sind allgemein weit überschritten. Die schnell erhärtenden Proben 12, 13 und 17 entstammen kleinen Probemahlungen, bei welchen die Bindezeit bekanntlich sehr kurz ist.

Tabelle 2.

Fabr. Nr.	Bezeichnung	Erhärtungs- beginn	Binden- zeit	% Sieb- Rückstand		Druckfestigkeit kg pro qcm 1 Tag in feuchter Luft				Zugfestigkeit kg pro qcm 1 Tag in feucht. Luft				Zusammensetzung			
				Masch.	900	6 Tage in Wasser	27 Tage in Wasser	6 Tage in Wasser 21 Tage in Luft	6 Tage in Wasser	27 Tage in Wasser	Hydraul. Modul	Silicat- Modul	CaS %	SO <sub>3</sub> %			
1	Gipsklinker vom Silo 8 .	38' 3 h 5'	7,2	21,0	312	415	491	37,5	29,2	2,00	1,63	0,10	4,11				
2	Probemahlung mit Sand .	28' 4 h —	2,0	13,2	421	454	526	48,0	43,3	—	—	—	—				
3	Probemahlung mit Sand .	1 h 20' 4 h 20'	0,8	6,8	417	513	606	47,6	44,3	—	—	—	—				
4	Gipsklinker + 2% Gips .	20' 1 h 35'	1,2	11,2	367	404	467	40,4	31,3	1,91	1,38	0,18	2,99				
5	Gipsklinker + 2% Gips .	25' 1 h 52'	2,0	16,0	344	385	469	45,1	38,9	1,92	1,88	1,11	3,74				
6	Gipsklinker + 2% Gips .	15' 1 h 15'	5,2	16,0	378	414	443	39,4	36,8	2,09	1,90	0,03	3,11				
7	Bonner Portlandzement .	3 h 45' 6 h 20'	4,0	27,2	187	299	358	40,3	29,8	—	—	—	—				
8	Dyckerhoff-Zement .	2 h 48' 6 h 15'	0,4	11,2	257	357	411	40,6	32,6	—	—	—	—				
9	Gipsklinker . . . . .	1 h 35' 4 h —	11,2	31,2	220	312	349	36,7	32,6	2,00	1,85	0,07	3,89				
10	Portlandzement . . . . .	4 h 33' über 8 h	3,8	26,2	191	253	334	37,6	31,2	1,81	1,69	0,23	2,06				
11	Gipsklinker . . . . .	18' 3 h 10'	2,0	15,6	409	510	535	54,9	44,0	1,84	1,85	0,03	4,86				
12	Gipsklinker + 2% Gips .	1' 2 1/2	1,6	16,8	—	—	—	—	—	2,24	1,93	3,67	3,68				
13	Gipsklinker + 2% Gips .	2' 4'	1,6	14,8	—	—	—	—	—	2,22	1,98	3,60	4,83				
14	Probemahlung mit Sand .	8' 3 h 15'	0,4	8,0	324	391	424	37,5	36,4	—	—	—	—				
15	Probemahlung mit Sand .	58' 2 h 15'	0,6	10,4	349	417	495	46,5	41,0	—	—	—	—				
16	Probemahlung mit Sand .	1 h 10' 3 h 49'	0,4	9,2	433	505	540	49,8	44,7	—	—	—	—				
17	Gipsklinker + 2% Gips .	2' 3'	2,8	14,8	—	—	—	—	—	2,06	1,87	2,62	5,25				

Tabelle 3.

Fabr. Nr.	Bezeichnung	Er- härtungs- beginn	Binden- zeit	% Sieb- Rückstand		Druckfestigkeit kg pro qcm 1 Tag in feuchter Luft				Zugfestigkeit kg pro qcm 1 Tag in feucht. Luft				
				Masch.	900	6 Tage in Wasser	27 Tage in Wasser	6 Tage in Wasser 21 Tage in Luft	6 Tage in Wasser	27 Tage in Wasser	6 Tage in Wasser 21 Tage in Luft	6 Tage in Wasser 21 Tage in Luft	27 Tage in Wasser	
1	Absackprobe 64 : 34 : 2*) von Silo 3, 4, 5	3 h 17'	6 h 25'	0,2	4,6	263	381	444	37,8	32,9				
2	Absackprobe 64 : 34 : 2 von Silo 3, 5	2 h 5'	6 h 40'	0,1	5,2	308	338	440	37,6	33,0				
3	Absackprobe 64 : 34 : 2 von Silo 3, 4, 5	2 h	6 h 7'	0,1	4,8	314	377	431	39,7	32,1				
4	Absackprobe 64 : 34 : 2 von Silo 2—4	1 h 45'	6 h 27'	0,2	7,2	291	372	479	39,7	33,0				
5	Absackprobe 64 : 34 : 2 von Silo 2, 3, 4	2 h 15'	7 h 15'	0,2	5,2	312	405	565	39,7	35,3				
6	Absackprobe 80 : 18 : 2 von Silo 1 . . .	2 h 48'	8 h 12'	0,4	10,2	290	370	474	37,8	28,2				
7	Wochendurchschnitt 64 : 34 : 2 . . . . .	2 h 36'	6 h 40'	0,2	6,8	257	363	420	37,9	28,9				
8	Absackprobe 80 : 18 : 2 von Silo 1 . . .	2 h 14'	7 h 2'	0,1	4,8	290	366	412	41,4	33,3				
9	Absackprobe 80 : 18 : 2 von Silo 1 . . .	2 h 12'	7 h 48'	0,3	4,4	353	405	500	39,7	30,9				
10	Mahlprobe 80 : 18 : 2 von Mühle 1, 2 . . .	3 h 15'	8 h 24'	0,3	12,9	450	474	533	43,4	35,0				
11	Absackprobe 80 : 18 : 2 von Silo 1 . . .	1 h 48'	5 h 40'	0,2	8,8	342	445	491	35,7	29,4				
12	Mahlprobe 80 : 18 : 2 von Silo 5 . . . . .	2 h 12'	6 h 12'	0,5	18,4	275	392	444	38,0	30,2				
13	Mahlprobe 80 : 18 : 2 von Silo 4 . . . . .	1 h 36'	6 h 52'	0,2	19,6	269	419	446	33,5	30,8				
14	Absackprobe 80 : 18 : 2 von Silo 1—6.	1 h 48'	7 h 10'	0,2	8,8	309	385	426	31,8	28,1				
15	Mahlprobe 80 : 18 : 2 von Silo 3 . . . . .	2 h 25'	6 h 42'	0,6	20,8	283	345	406	35,2	28,7				
16	Absackprobe 80 : 18 : 2 von Silo 1 u. 6.	2 h 30'	7 h 25'	0,2	4,2	377	423	484	40,7	34,9				
17	Absackprobe 80 : 18 : 2 von Silo 1 u. 6.	3 h 15'	7 h 48'	0,4	10,4	338	419	515	43,5	32,3				

\*) Dieses Verhältnis z. B.: 64 : 34 : 2 bedeutet: Gipsklinker : Schlackensand : Gips.

Die Tabelle 3 entstammt der Kontrolle laufender Produktion von Hochofenzement. Sie zeigt sehr gute Abbindezeiten von 5—8 Stunden und sehr gute Druckfestigkeiten nicht unter 406 und bis zu 565 kg pro Quadratzentimeter nach 27 Tagen kombinierter Lagerung.

Was die wirtschaftlichen Aussichten des Verfahrens anlangt, so ist zu bedenken, daß bei einem hydraulischen Modul von 2 je 136 t Anhydrit theoretisch 84 t Klinker und 98 t Schwefelsäure ergeben. Die Gesamtproduktion Deutschlands an Zement — es liegen im statisti-

schen Jahrbuch nur Vorkriegsdaten vor — ist in bei-  
folgender Tabelle 4 aufgezeichnet und betrug 1912:  
42 000 000 Faß = 7 150 000 t. Würde die gesamte im  
Jahre 1913 produzierte Schwefelsäuremenge von 1727 000 t  
aus Gips erzeugt, so entspräche das etwa 1 500 000 t

Tabelle 4.  
Deutsche Zement-Statistik.

	Fässer zu 170 kg netto			Wert (1000 M)		
	1910	1911	1912	1910	1911	1912
Erzeugung an Zement ins- gesamt . . .	34 512 283	39 128 216	42 319 710	121 917	140 263	165 287
Davon: Portland- zement . . .	32 286 238	36 417 815	39 626 548	113 920	130 110	155 645
Eisenportland- zement . . .	2 226 045	2 710 901	1 508 906	7 997	10 153	5 957
Schlacken- zement . . .			1 184 256			3 685

Zement, also ungefähr dem fünften Teil der damaligen deut-  
schen Zementproduktion. Wirtschaftlich läßt sich sagen,  
daß die Ersetzung von Mergel bzw. Kalkstein und Ton  
durch Gips und Ton keine wesentlichen Mehraufwen-  
dungen in der Fabrikation bedeuten, zumal der Brenn-  
stoffverbrauch des Gips-Zementofens ungefähr der  
gleiche wie der eines gewöhnlichen Zementofens ist.  
Statt der durch den Schornstein abgehenden Kohlensäure  
erhält man aber als wertvolles Nebenprodukt die  
schwefligsauren Gase, welche auf Schwefelsäure ver-  
arbeitet werden können. Das Verfahren stellt daher eine  
Befriedigung derjenigen nationalwirtschaftlichen Wünsche  
dar, welche dahin gehen, in Deutschland verbrauchte  
Produkte nach Möglichkeit aus deutschen Rohmaterialien  
herzustellen. [A. 204.]

## Untersuchungen über das Verhalten von Tonerde beim Glühen mit Soda.

Von Dr. GÜNTHER FELD, Niedermarsberg/W.  
(Eingeg. 21. Okt. 1925.)

Verschiedene Anzeichen schienen darauf hinzu-deu-  
ten, daß sich beim Glühen mit Soda nicht alle Tonerde-  
formen gleich verhalten und ausschließlich nach der  
Gleichung  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2 \text{NaAlO}_2 + \text{CO}_2$  reagieren.  
Ich habe daher die nachgenannten Tonerdeformen dar-  
aufhin näher untersucht.

1. Bauxit. Um zugleich einen Einblick zu erhalten, welchen Einfluß der Eisenoxydgehalt dieses Minerals auf die Reaktion ausübt, wählte ich einmal gewöhnlichen Bauxit, wie er zur technischen Herstellung von calcinierter Tonerde und andern Aluminiumverbindungen ver-  
wandt wird, dann aber auch den gleichen Bauxit, nachdem er durch vorsichtiges Behandeln mit konz. Salzsäure bis auf geringe Mengen frei von Eisenoxyd gemacht wor-  
den war.

2. Aluminium hydroxyd, welches durch Fällen mit Ammoniak aus einer reinen Aluminiumchlorid-  
lösung gewonnen wurde. Nach seiner Entstehung aus einer  $\text{Al}^{+++}$ -haltigen Lösung bezeichne ich diese Ton-  
erdeform im nachfolgenden kurz als  $\text{Al}^{+++}$ -Hydrat.

3. Aluminium hydroxyd, welches durch Fällen mit Kohlensäure aus einer Lösung von Natrium-  
aluminat gewonnen wurde. Entsprechend der Herstellung dieser Tonerdeform aus einer Aluminat-Ionen enthal-  
tenen Lösung wird es, zum Unterschied von Form 2, in folgendem kurz als  $\text{AlO}_2^-$ -Hydrat bezeichnet.

Die Zusammensetzung der untersuchten Substanzen ergibt sich aus Tabelle 1.

Tabelle 1.

Tonerdeform	Zusammensetzung		
	% $\text{Al}_2\text{O}_3$	% $\text{Fe}_2\text{O}_3$	% $\text{SiO}_2$
1. Bauxit			
a) gewöhnl. französisch. Bauxit	55,0	30,0	3,0
b) derselbe, durch Behandeln mit konz. Salzsäure eisenfrei gemacht . . .	71,5	1,7	3,6
2. Aus $\text{AlCl}_3$ -Lösung mit Ammoniak gefälltes Hydrat bei 105° ge- trocknet . . . . .	55,4	—	—
3. Aus Aluminatlauge mit Kohlen- säure gefälltes Hydrat, bei 105° getrocknet . . . . .	66,4	0,06	0,1

Diese Tonerdeformen wurden in bestimmtem, mole-  
kularem Verhältnis mit Soda geglüht, und in den wässe-  
rigen Lösungen der Schmelzen wurden durch Titration mit  $\frac{1}{2}$  n-Salzsäure auf bekannte Weise das in ihnen in Form von Aluminat enthaltene  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Na}_2\text{O}$ , sowie etwaiges überschüssiges, nicht in Reaktion getretenes Natriumcarbonat bestimmt. Da es — mangels eines elek-  
trischen Tiegelofens — nicht möglich war, bei den einzelnen Versuchen absolut konstante Temperaturen ein-  
zuhalten, so schwanken die gefundenen Versuchszahlen etwas, geben aber trotzdem recht interessante Aufschlüsse über das Verhalten der untersuchten Tonerdeformen gegenüber Soda beim Glühen.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammen-  
gestellt, worin Spalte 1 angibt, wieviel Mole Soda jedes-

Tabelle 2.

Lauf. Nr.	Angewandt auf 1 Mol $\text{Al}_2\text{O}_3$	Temp.	Es haben rea- giert auf 1 Mol angewandtes $\text{Al}_2\text{O}_3$	Aufschluß		In der Lösung der Schmelze befinden sich auf 1 Mol $\text{Al}_2\text{O}_3$
				Mole $\text{Na}_2\text{CO}_3$	Grad	Mole $\text{Na}_2\text{O}$
	1	2	3	4	5	
1. Bauxit a)						
1	1,28	950	1,15	95	1,21	
2	1,50	950	1,10	95	1,20	
b)						
3	1,0		0,32	28		1,16
4	1,0	unter	0,56	45		1,25
5	3,0		0,63	57		1,10
6	1,1	950	1,01	85		1,19
7	1,27	950	1,05	96		1,09
8	1,27	950	1,11	92		1,21
9	3,0	950	1,14	92		1,18
10	3,0	1400	—	—		1,21
2. $\text{Al}^{+++}$ -Hydrat						
11	3,3	unter	0,57	51		1,12
12	2,9		0,72	63		1,13
13	1,0	950	0,90	87		1,12
14	3,0	950	1,02	90		1,13
15	1,0	1200	—	95		1,17
16	3,0	1200	—	—		1,20
3. $\text{AlO}_2^-$ -Hydrat						
17	1,0		0,50	28		1,80
18	1,0	unter	0,62	33		1,90
19	1,0		0,70	39		1,80
20	1,0		0,94	46		2,06
21	1,0		0,90	47		1,92
22	1,4		0,85	49		1,70
23	3,0		0,90	49		1,74
24	1,0	950	0,92	50		1,84
25	1,0		0,93	55		1,69
26	1,0		0,96	55		1,73
27	3,0		1,01	59		1,70
28	1,0		1,01	60		1,68
29	1,0		1,04	71		1,46
30	3,0	über	0,90	72		1,27
31	3,0		1,09	80		1,37
32	3,0	1200	1,04	95		1,10