

riumsleiter war Heymann den unter ihm arbeitenden Chemikern ein sicherer Berater, der jeder neuen Entdeckung ohne Voreingenommenheit mit großem Interesse und fabelhaft rascher Auffassungsgabe gegenüberstand, dessen kritisches Urteil aber manches Luftschloß zerstört hat. Seine große geistige Beweglichkeit ermöglichte es ihm, sich überraschend leicht in neue Gebiete einzuarbeiten. Obwohl er persönlich eigentlich nie über Azofarbstoffe gearbeitet hatte, überschaute er das Gebiet meisterhaft. In das Reich der chemotherapeutischen Forschung ist er eingedrungen und noch in seinen letzten Berufsjahren hat er sich mit verblüffender Schnelligkeit in das Kautschukgebiet eingearbeitet.

Die eigenen wissenschaftlichen Arbeiten des jungen Heymann betrafen zunächst das Gebiet der *Azinfarbstoffe*. Zwei Chrombeizenfarbstoffe der Thiazinreihe, das *Brillantazin blau R* und *G* und ein beizenziehender Oxazinfarbstoff, das *Brillantazin blau 3R*, waren seine ersten Farbstoffe, die in den Handel kamen.

1890 hatte die Badische Anilin- und Soda-Fabrik die *Heumannsche Indigosynthese* aus Phenylglycin erworben. In Elberfeld versuchte sich kurz darauf — nomen omen — Heymann an dem König der Farbstoffe. Er zeigte, daß hochprozentiges Oleum *Phenylglycin* in *Indigo karmi*n überführt; dieses Verfahren wurde aber nicht ins große übertragen. Als 1897 der Indigo der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik aus *Phenylglycin-o-carbonsäure* auf dem Markt erschien, nahm Heymann synthetische Versuche auf der Basis dieses Ausgangsmaterials in Angriff. Er fand auch bald eine elegante Synthese: *Phenylglycin-o-carbonsäure* wurde durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in *Diacetylindoxyl*, und dieses durch Erwärmen mit verdünntem Alkali in *Indoxyl* übergeführt. Der Übertragung des Verfahrens ins große stand zunächst die Schwierigkeit der Beschaffung der beiden Ausgangsmaterialien *Phenylglycin-o-carbonsäure* und *Essigsäureanhydrid* gegenüber. Der ersterwähnte Ausgangsstoff wurde auf folgendem Wege umgangen: *o-Toluidin* wurde in *o-Tolylglycin* und weiter in dessen *N-Acetylverbindung* verwandelt. Diese wurde mit *Permanganat* zur *N-Acetyl-phenylglycin-o-carbonsäure* oxydiert, welche für die Heymannsche Synthese noch besser geeignet war als das nicht acetylierte Produkt. Für das *Essigsäureanhydrid* fand Heymann ein wichtiges Darstellungsverfahren, das auf der gleichzeitigen Einwirkung von Chlor und *Schwefeldioxyd* auf *Natriumacetat* beruht, und das sich alsbald im Großbetrieb

durchsetzte. Eine Fabrikation von Indigo auf Grund des skizzierten Verfahrens wurde in Elberfeld im Jahre 1899 versucht, mußte aber wieder eingestellt werden, da der Ringschluß im großen Schwierigkeiten machte und das Verfahren gegenüber den stark sinkenden Indigopreisen nicht mehr konkurrenzfähig schien.

Im Jahre 1913 betrat Heymann das Gebiet der chemo-therapeutischen Synthese. Es waren damals verschiedene Farbstoffe bekannt, die gegen Trypanosomenerkrankungen wirksam waren, aber „man konnte den Menschen doch nicht blau färben“, wie Röhl sich ausdrückte. Heymann hatte nun die grundlegende Idee, ähnlich aufgebaute Verbindungen ohne farbgebende Gruppen darstellen zu lassen. So wurde der Plan im Prinzip von Heymann entworfen und in schönen Experimentalarbeiten von Kothe, Dressel und Ossenbeck zum wichtigsten Heilstoff dieser Gruppe, zum *Germanin*, ausgebaut. Die großen praktischen Erfolge dieses Heilmittels bei der *Schlafkrankheit* — man sprach von biblischen Heilungen — sind allgemein bekannt.

An äußeren Ehrungen erhielt Heymann im Jahre 1923 den Dr. med. h. c. der Universität Bonn, im Jahre 1924 (zusammen mit Dressel und Kothe) die Adolf-von-Baeyer-Denkprobe der Carl-Duisberg-Stiftung für die Synthese des Germanins. Im Jahre 1928 wurde er Dr.-Ing. h. c. der Technischen Hochschule Dresden.

Heymann hing mit außerordentlicher Liebe an seinem Berufe. Bis zu seiner letzten Amtsstunde hat er seine Dienstobligationen auf das genaueste selbst erledigt. Der Abschied von seiner Tätigkeit ist ihm recht schwer gefallen. Heymann hat sich auch im Ruhestand nicht von seiner früheren Wirkungsstätte trennen können. Er besucht auch jetzt noch häufig sein ehemaliges Laboratorium und verfolgt mit wachem Interesse die neueren Fortschritte. Seine früheren Mitarbeiter freuen sich nach wie vor, seinen bewährten Rat nützen zu können.

Und auch die Bevölkerung Leverkusens sieht das weitere Verbleiben der Familie Heymann in ihren Mauern gerne, denn die allseits verehrte Frau unseres Jubilars entfaltet seit vielen Jahren unter den Armen im stillen eine überaus segensreiche charitative Tätigkeit.

Der Verein deutscher Chemiker bringt Bernhard Heymann seine besten Glückwünsche zum 70. Geburtstage dar und hofft, daß ihm noch viele gesunde und frohe Jahre rege Anteilnahme an den Fortschritten unserer Wissenschaft und Technik beschieden sein mögen.

H. Lecher. [A. 62.]

## Gips als Rohstoff für die chemische Industrie.

Von Prof. Dr. ERNST TERRES, Berlin.

Technisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule Berlin.

Vorgetragen im Bezirksverein Groß-Berlin und Mark des VdCh. am 23. Februar 1931.

(Eingeg. 2. April 1931.)

Das Thema *Gips als Rohstoff für die deutsche chemische Industrie* hat im Vergleich zur Kriegszeit an Aktualität viel verloren. Wenn dennoch über diesen Fragenkomplex, dessen Bearbeitung ich in Gemeinschaft mit einer großen Anzahl von Mitarbeitern schon zu Anfang des Jahres 1915 begonnen habe, berichtet wird, so geschieht es, weil Gips als Rohstoff für die Gewinnung von Schwefel und Schwefelsäure sich in bestimmten Verfahren auch in der Nachkriegszeit als wirtschaftliches Aktivum bewährt hat und weil viele der hiermit zusammenhängenden Reaktionen erneut Bedeutung gewonnen haben als Teilreaktionen metallurgischer Prozesse bzw.

als Reaktionen, die das Schicksal sowohl des organisch als des anorganisch gebundenen Brennstoffschwefels in Generatoren bestimmen.

Der Beginn dieser Arbeiten wurde veranlaßt durch den Hilferuf, den im Jahre 1915 die Rohstoffabteilung des Kriegsministeriums an die chemischen und chemisch-technischen Hochschulinstitute angesichts des drohenden Mangels an Schwefel und Schwefelsäure richtete, mit der Aufforderung, Gewinnungsverfahren auszuarbeiten, die sich auf heimischen Rohprodukten aufbauten. Die chemische Forschung und die Industrie haben jede für sich diese Fragen bearbeitet, und das Ergebnis hat nicht nur

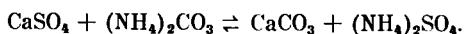
damals über den Rohstoffmangel hinweggeholfen, sondern auch in den Nachkriegsjahren haben sich einzelne Verfahren durch die veränderten wirtschaftlichen Verhältnisse nicht mehr verdrängen lassen bzw. beginnen sich erst heute in der Nebenproduktengewinnung der Kokereien auszuwirken.

Unsere Schwefelwirtschaft war vor dem Kriege nahezu ausschließlich auf den Bezug von ausländischen Kiesen eingestellt, die erstens der Beschaffung von Schwefel bzw. Schwefelsäure, und zweitens der Gewinnung der in den Kiesen enthaltenen Metalle, wie Kupfer und Eisen, dienten, so daß auf diese Weise die Herstellungskosten der Schwefelsäure verbilligt wurden. Deutschland besitzt auch eigene ausgedehnte Lager von Schwefelkiesen, besonders bei Meggen, jedoch sind sie verhältnismäßig schwefelarm und auch schwerer zu verarbeiten. Sobald der Mangel an ausländischem Rohmaterial für die Schwefelwirtschaft fühlbar wurde, ist naturgemäß die Gewinnung der Meggener Kiese vervielfacht worden, und es gelang auch, unseren Bedarf auf einige Zeit auf diese Weise zu decken. Der immer steigende Bedarf an Schwefelsäure und auch an elementarem Schwefel drängte jedoch dazu, noch andere Schwefelquellen zu suchen.

Es wurde zuerst an bestehende Betriebe gedacht, in denen schwefelhaltige Gase gewonnen wurden, wie in den Gasanstalten und Kokereien. Die Gasreinigungsmaße der Gasanstalten mit einem Schwefelgehalt von durchschnittlich 50% war der Menge nach gegenüber dem riesigen Bedarf so gering, daß sie mit ihren etwa 30 000 t nicht ins Gewicht fallen konnte. Jedoch standen in den Kokereigasen beträchtliche Mengen Schwefel zur Verfügung. Zu jener Zeit betrug die in den Kokereien verarbeitete Kohlenmenge etwa 30 Mill. t. Nimmt man eine Gasausbeute von nur 300 m<sup>3</sup> je Tonne Kohle an, mit einem Schwefelwasserstoffgehalt von nur 0,75 Vol.-% im Rohgas, so standen hier jährlich rund 100 000 t Schwefel, entsprechend rund 300 000 t Schwefelsäure zur Verfügung. Die Ausnutzung dieser ergiebigen Schwefelquelle scheiterte leider an der Unmöglichkeit, die erforderlichen Apparaturen zu beschaffen oder neue Reinigungsverfahren auszuarbeiten. Erst in den letzten Jahren ist es gelungen, neue Verfahren in den Großbetrieb einzuführen, welche die Entschwefelung des Kokereigases ermöglichen und die Schwefelreinigung mit der Ammoniakreinigung des Rohgases in einer Weise verbinden, daß direkt Ammonsulfat in einem Arbeitsgang gewonnen wird. Hierauf soll hier nicht eingegangen werden.

Damals standen an inländischen, leicht zu erschließenden Rohmaterialien besonders zwei in fast unerschöpflichen Mengen zur Verfügung. Das waren Kieserit und Gips. Von 1916 ab ist auch eine Reihe von Verfahren ausgebildet worden, die sich mit der Verarbeitung dieser Erdalkalisulfate befaßten. Es lassen sich hier drei große Gruppen von Verfahren unterscheiden.

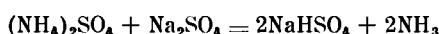
Die erste Gruppe fußt auf der von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik<sup>1)</sup> ausgearbeiteten doppelten Umsetzung von Gips mit Ammoniumcarbonat oder einem Gemisch von Ammoniak und Kohlensäure:



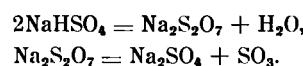
Auf dieser Umsetzung beruht die Überführung des synthetischen Ammoniaks in Ammonsulfat, wobei heute etwa 600 000 t Schwefelsäure gespart werden. Aber auch

<sup>1)</sup> D. R. P. 398 491, Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik.

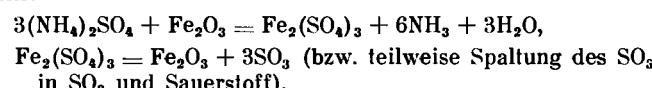
die Gewinnung von Schwefelsäureanhydrid bzw. Schwefelsäure läßt sich darauf aufbauen. Ammonsulfat und Alkalisulfat setzen sich bei 350 bis 400° um zu Alkalisulfat und Ammoniak:



Durch Temperatursteigerung zersetzt sich das Alkalisulfat über das Pyrosulfat wieder zu Sulfat und Schwefelsäureanhydrid:



Nach Bernhard Dirks<sup>2)</sup> läßt sich die Zersetzung des Ammonsulfats auch mit Metalloxyden, z. B.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , herbeiführen, wobei das entstehende Metallsulfat bei noch höherer Temperatur wieder selbst zersetzt werden kann:



Die zweite Gruppe beruht auf der thermischen Zersetzung von Gips oder Kieserit bei hohen Temperaturen. Beide Sulfate spalten allein oder in Mischung mit Zuschlägen durch thermische Dissoziation Schwefelsäureanhydrid bzw. Schwefeldioxyd und Sauerstoff ab.

Kieserit<sup>3)</sup> dissoziiert viel leichter als Gips, und bei Temperaturen bis 1150° erreicht der Dissoziationsdruck schon etwa 1 at. Die Gewinnung von Schwefeldioxyd aus Kieserit durch Erhitzen desselben im Drehrohröfen hat die chemische Fabrik Griesheim-Elektron in größerem Maßstabe versucht, mußte jedoch dieses Verfahren wegen Schwierigkeiten beim Bleikammer- und Kontaktbetrieb, offenbar weil sich beim Erhitzen von Rohkieserit auch Chlor und Salzsäure abspalten, wieder einstellen.

Gips<sup>4)</sup> ist viel temperaturbeständiger, und die thermische Dissoziation von Gips erfordert so hohe Temperaturen, daß eine technische Verwertung von reinem Calciumsulfat nicht in Betracht kommen kann.

Die Dissoziationsdrucke von reinem Gips zeigt Abb. 2. Die thermische Zersetzung beginnt erst gegen 1200°, und bei 1360° beträgt der Dissoziationsdruck erst 60 mm Quecksilbersäule.

Der technischen Verwendung dieser Arbeitsweise kommt jedoch der Umstand zu Hilfe, daß die Abspaltung

Zersetzungsdruke von  $\text{MgSO}_4$   
(G. Marchal, Journ. chim. phys. 22, 493 [1925].)

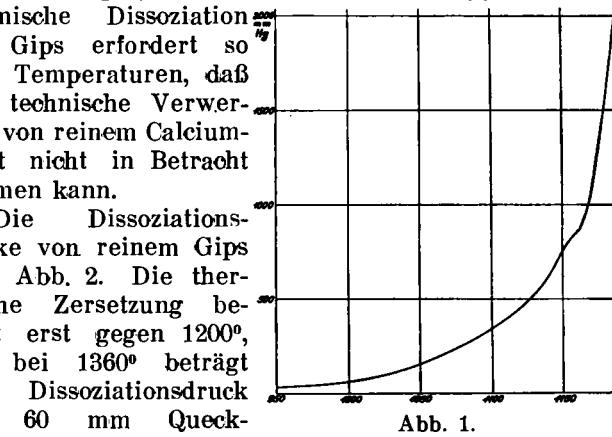


Abb. 1.

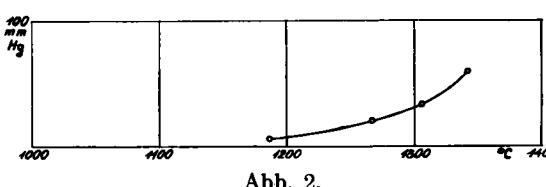


Abb. 2.

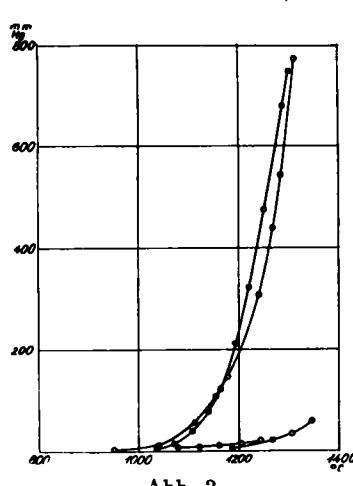
von Schwefelsäureanhydrid bzw. Schwefeldioxyd aus Gips wesentlich leichter und bei viel niedrigeren Tem-

<sup>2)</sup> D. R. P. 301 791, Bernhard Dirks, Hemelingen b. Bremen.

<sup>3)</sup> G. Marchal, Journ. Chim. physique 22, 493 [1925].

<sup>4)</sup> E. Terres u. K. Hieke, nicht veröffentlichte Dissertation Hieke, Karlsruhe.

peraturen in Gegenwart von Zuschlägen, wie Kieselsäure, Tonerde, Eisenoxyd usw., erfolgt<sup>5</sup>). Diese Feststellung machten wir seinerzeit, als wir die Dissoziationsdrucke von natürlichen Rohgipsen maßen, die nur etwa 5% Beimengungen hatten.



Hieraus folgt auch, daß beim Brennen von Estrichgips eine teilweise Zersetzung des Gipses unvermeidlich ist und auch je nach den Beimengungen zum Rohgips Calciumsilicate oder Aluminate entstehen, wodurch das bautechnische Verhalten von Estrichgips eine weitere Erklärung erhält.

Auf dieser unerwarteten Eigentümlichkeit des Gipses versuchten wir schon im Jahre 1915 durch Zusatz bestimmter Mengen Kieselsäure und Tonerde eine Überführung in hydraulischen Kalk und Zement unter gleichzeitiger Gewinnung von Schwefelsäureanhydrid bzw. Schwefeldioxyd.

Aus früheren Untersuchungen von H. O. Hoffmann und Moskowitsch<sup>6</sup>) über die Verwendung von Gips als Zuschlag beim Verblasen von Nickelerzen oder von sulfidischen Bleierzen im Konverter nach dem Carmichael-Bradford-Prozeß<sup>7</sup>) war schon bekannt, daß Gips sich in solchen Mischungen verhältnismäßig leicht bei etwa 1200 bis 1250° zersetzt, desgleichen hatten Versuche von John W. Cobb<sup>8</sup>) über die Synthese von Glasurmassen, Glas und anderen komplexen Silicaten bzw. Aluminaten gezeigt, daß schon beginnend bei Temperaturen von 900 bis 1000° Gips mit Kieselsäure bzw. Tonerde in Reaktion tritt unter Bildung von Silicaten bzw. Aluminaten. Über die Größe der Zersetzungsdrücke von Gips in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Gehalte der Mischungen an Zuschlägen sowie der Art dieser Zuschläge lagen jedoch keine Messungen vor. Wir stellten für diese Messungen Mischungen her von reinem Gips mit Kieselsäure, mit Tonerde und mit Eisenoxyd, welche die einzelnen Zuschläge in wachsenden Mengen enthielten.

Die Kurvenbilder (Abb. 4) geben die Meßergebnisse<sup>9</sup>) wieder. Die Zusammenstellung der Gips-Kieselsäure-Mischungen zeigt zunächst, daß mit wachsendem Prozentsatz von Kieselsäure in der Mischung bei allen Temperaturen die Zersetzungsdrücke anwachsen; dabei

ist in den kieselsäureärmeren Mischungen der Einfluß der Kieselsäure prozentual größer als bei den höherprozentigen. Bei allen Mischungen tritt im Kurvenbild in der Gegend von 1200° ein deutlicher Knick auf, der in der Bildung eines neuen Bodenkörpers, z. B. eines Kalksilicates, seine Erklärung finden dürfte. Die Tatsache, daß der Druck von der Kieselsäuremenge in diesem System von drei Komponenten abhängt, beweist, daß neben der Gasphase nur noch zwei andere Phasen vorhanden sind, d. h. daß in den festen Phasen feste Lösungen entstehen. Die Verhältnisse der festen Phasen sind bei dieser rein technischen Arbeit nicht untersucht worden.

Die Gips-Tonerde-Mischungen zeigen ein ähnliches Verhalten wie die Gips-Kieselsäure-Mischungen; auch Tonerde setzt die Temperaturbeständigkeit des Gipses herunter, aber nicht in dem Maße wie Kieselsäure. Dementsprechend weisen die Gips-Tonerde-Mischungen im Vergleich mit den gleichprozentigen Kieselsäuremischungen bedeutend geringere Zersetzungsdrücke auf. Gemeinsam haben die Kurven wieder den Knick in der Nähe von 1200°. Auch hier sind die Zersetzungsdrücke um so höher, je reicher die Mischung an Tonerde ist (Abb. 5).

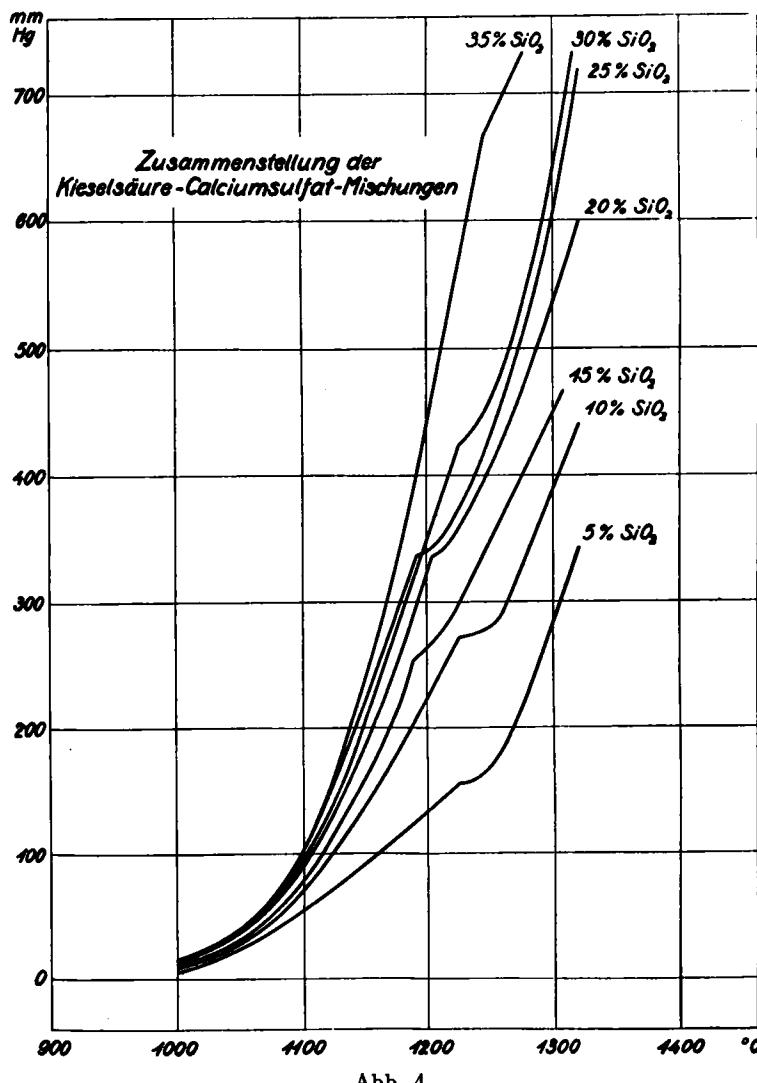


Abb. 4.

Den geringsten Einfluß hat Eisenoxyd auf die Zersetzung von Gips<sup>10</sup>). Die hier untersuchten Gips-Eisen-

<sup>5</sup>) E. Terres u. K. Hieke, I. c.

<sup>6</sup>) Chem. Ztrbl. 1909, I, 1963. Sprechsaal 42, 219 [1920].

Siehe auch Chem. Ztrbl. 1915, II, 385, bezüglich Zersetzung von Metallsulfaten.

<sup>7</sup>) Engl. Pat. 17 580.

<sup>8</sup>) Chem. Ztrbl. 1910, I 2142. Journ. Soc. chem. Ind. 29, 69—74 [1910].

<sup>9</sup>) E. Terres u. K. Hieke, I. c.

<sup>10</sup>) Vgl. auch Hilpert u. Kohlmeyer, Berl. Ber. 42, 458 [1909], sowie Sosman u. Mervin, Journ. Washington Acad. Sciences 6, 532 [1916].

oxyd-Mischungen enthielten 5, 10 und 20% Eisenoxyd. Das folgende Kurvenblatt (Abb. 6) zeigt eine Zusammenstellung der Meßergebnisse mit den verschieden-

denen Mischungen. Die höchsten Zersetzungsspannungen haben die Kieselsäuremischungen, dann folgen die Tonerdemischungen, und die kleinsten Drücke weisen die Eisenoxydmischungen auf.

Der Unterschied im Einfluß auf die Zersetzungsspannung von Gips ist sehr groß. Eine Mischung von Gips mit 20% Eisenoxyd hat eine geringere Zersetzungsspannung als eine Mischung von Gips mit 5% Tonerde, und eine solche mit 40% Tonerde hat wieder eine geringere als die Mischung von Gips mit 5% Kieselsäure, während im Vergleich mit letzterer diejenige mit 35% Kieselsäure etwa die vierfache Zersetzungsspannung aufweist. Es ist also besonders ein Zusatz von Kieselsäure notwendig, um eine Spaltung von Gips bei nicht zu hohen Temperaturen durchzuführen.

Interessant ist auch der Einfluß der verschiedenen Zusätze in ihrer Menge auf den Zersetzungsbeginn des Gipses. Bei den Kieselsäuremischungen fällt mit steigendem Gehalt an  $\text{SiO}_2$  von 5 bis 35% der Beginn der Zersetzung von  $950^\circ$  auf  $757^\circ$ , bei den Tonerdemischungen liegt er ziemlich konstant um  $935^\circ$  und in Eisenoxydmischungen zwischen  $1000$  und  $1100^\circ$ .

Auf diesen besonderen Einfluß von Kieselsäure und Tonerde auf die Zersetzung von Gips haben wir weiter eine Prüfungsmethode für Quarzite und Tone<sup>11)</sup> aufgebaut, die über die Reaktionsfähigkeit dieser für die Keramik wichtigen Rohstoffe vergleichbare Anhaltspunkte gibt; es konnte so auch die schlechtere Reaktionsfähigkeit von in Tridymit bzw. Cristoballit umgewandelten Quarzit gezeigt und erklärt werden.

Nach dem Glühen zeigen die Quarzite verschiedener Herkunft ein gleichmäßiges Verhalten; die verschiedenen Kurven haben keine Unterschiede von Bedeutung.

Es sind weiter Mischungen von Gips mit Kieselsäure und Tonerde untersucht worden, wie sie den Zusammensetzungen von hydraulischem Kalk und Zement entsprechen<sup>12)</sup>. Die Zersetzungsspannungen auch dieser Mischungen sind gemessen worden. Sie betragen in beiden Fällen schon unterhalb der üblichen Brenntemperatur bereits über eine Atmosphäre. Aus diesen Messungen ergibt sich also ohne weiteres eine Verarbeitung von Gips in dieser Richtung.

Aus der Tatsache, daß auf dem Abkühlungsweg, wie die Kurven zeigen, eine Rückbildung des Calciumsulfates und Zersetzung der Silicate und Aluminate eintritt, ergibt sich weiter die geringe Widerstandsfähigkeit von hydraulischem Kalk und Zement gegen Schwefeldioxyd und Schwefelsäureanhydrid bei höheren Temperaturen. Die Empfindlichkeit dieser Baustoffe gegen Lösungen, die  $\text{SO}_3^-$  oder  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen enthalten, ist ja bekannt.

Die gleichen Beobachtungen führten offenbar die Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co.<sup>13)</sup> in Leverkusen zur selben Zeit unabhängig von uns zu ihrem Zementverfahren, das darin besteht, daß zu fein gemahlenem Gips Zuschläge von Kieselsäure und Tonen in solchem Maße gegeben werden, daß beim Brennen dieser Mischung im Drehrohröfen Zement entsteht unter gleichzeitiger Gewinnung von Schwefeldioxyd aus den Abgasen des Drehofens. Dieses Verfahren wird heute noch ausgeführt und liefert einen brauchbaren, den Normen entsprechenden Zement als Nebenprodukt.

<sup>11)</sup> E. Terres u. B. Becker, noch nicht veröffentlicht. Dissertation B. Becker, Braunschweig 1927. Die Kurven beziehen sich auf Mischungen im Verhältnis von 1 Mol.  $\text{CaSO}_4$  zu 1 Mol.  $\text{SiO}_2$ .

<sup>12)</sup> Terres u. Hieke. I. c.

<sup>13)</sup> Ztschr. angew. Chem. (I) 33, 49—51 [1920].

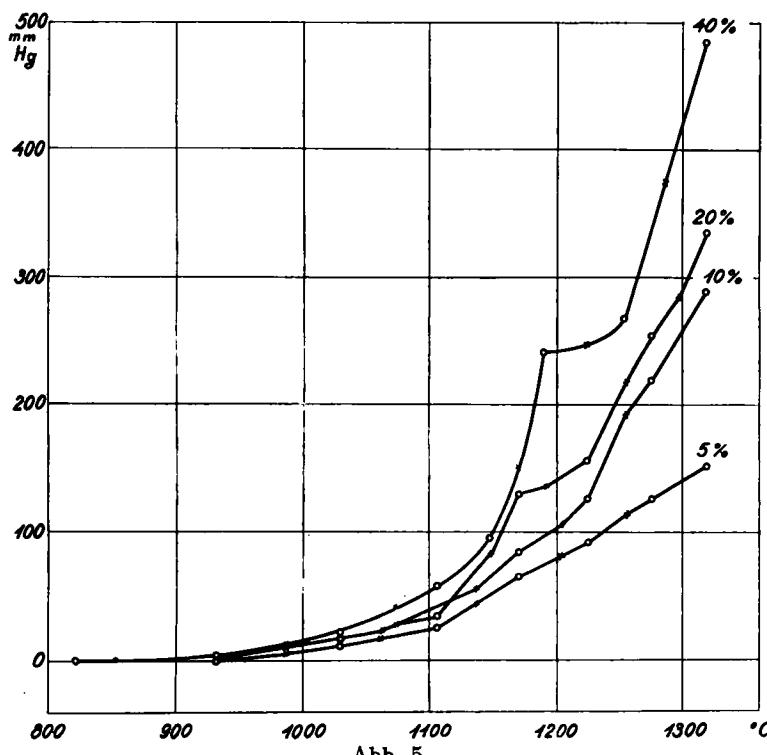


Abb. 5.

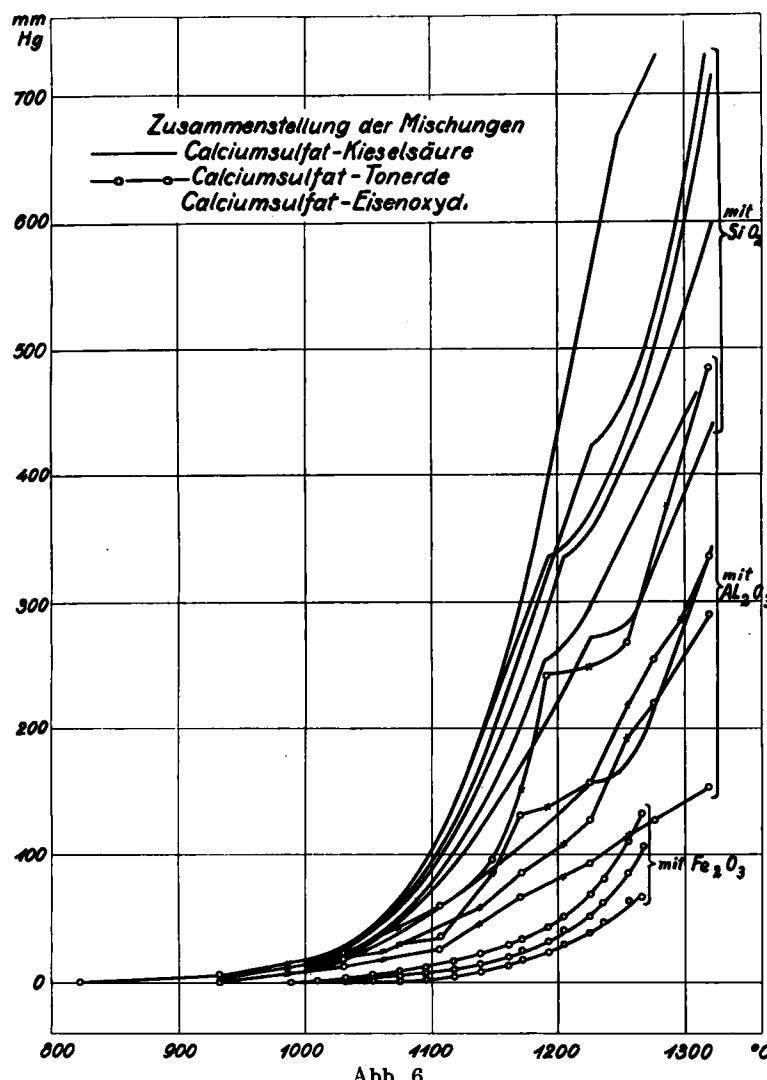


Abb. 6.

Andererseits hat auch die Badische Anilin- und Soda-fabrik<sup>14)</sup> von dieser Eigenschaft von Gips und Gipsmischungen Gebrauch gemacht und ein Verfahren ausgearbeitet, das darin bestand, daß diese Stoffe in Mischung mit Koks in Schachtofen unter Einblasen von Luft auf sehr hohe Temperaturen bzw. auf Schmelztemperatur erhitzt werden, wobei das entweichende Schwefel-oxyd durch das gleichzeitig entstehende Kohlenoxyd zu Schwefel reduziert wird, so daß in einem Arbeitsgang elementarer Schwefel gewonnen wurde.

Andere zu dieser Gruppe gehörende Arbeitsverfahren sind auf der Grundlage des Carmichael-Bradford-Prozesses ausgebildet worden; so ist ein Verfahren der chemischen Fabrik Wedekind & Co.<sup>15)</sup> in Uerdingen zu erwähnen, bei dem Mischungen von Gips mit Sand einen solchen Zusatz von Schwefelkies erhalten sollen, daß die beim Rösten frei werdende Wärme ausreicht, um die Gips-Sand-Mischung auf Zersetzungstemperaturen zu erhitzen.

Die dritte Gruppe von Verfahren beruht auf einer Reduktion von Gips bzw. allgemeiner von Sulfaten

geht beim Gips in dem Temperaturgebiet zwischen 750° bis 900° glatt vor sich, wobei dieselbe sowohl durch

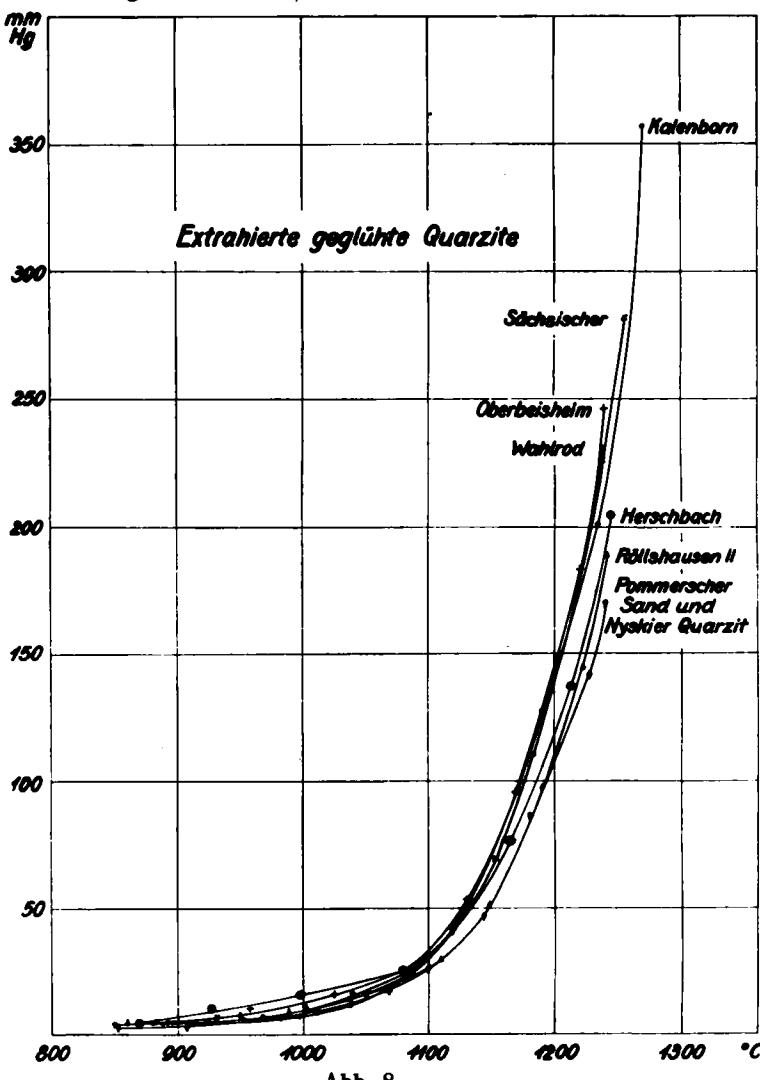


Abb. 8.

Kohle selbst, als auch durch das beim Prozeß entstehende Generatorgas bewirkt wird.

Zur Weiterverarbeitung der so erhaltenen Sulfide stehen mehrere Verfahren<sup>16)</sup> zur Verfügung oder es sind

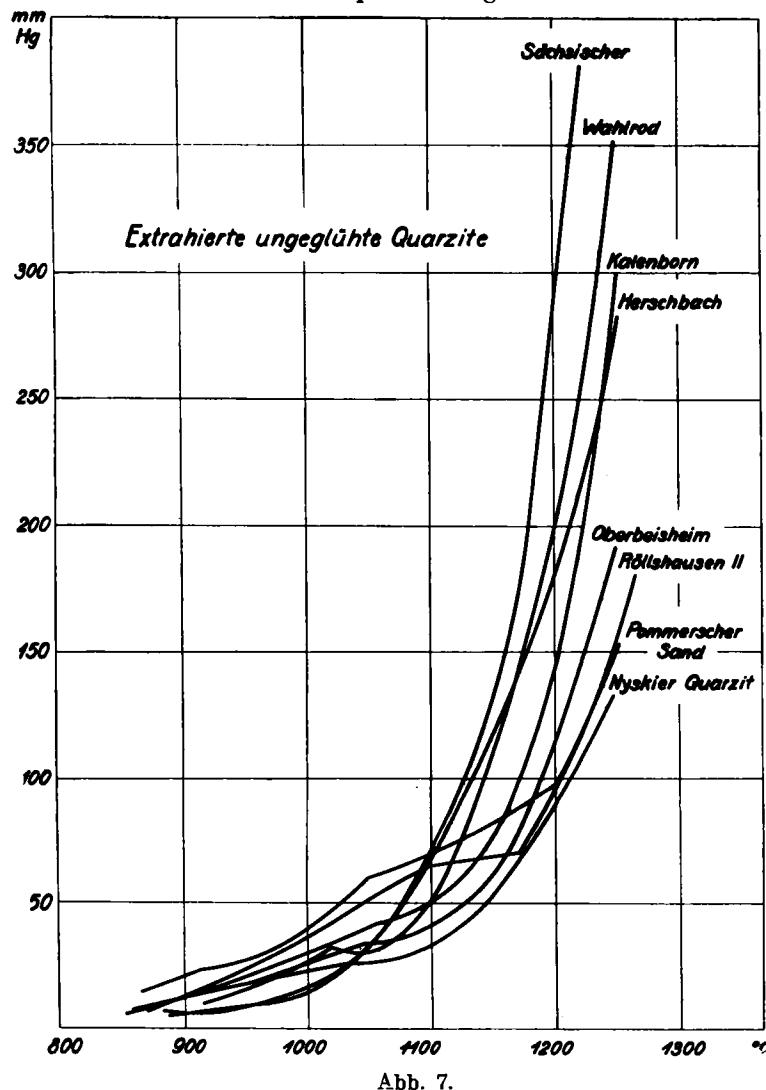


Abb. 7.

zu Sulfiden und einer Verarbeitung dieser Sulfide auf Schwefel bzw. Schwefelverbindungen.

Die Sulfate werden mit Koks oder Kohle in Schachtofen oder, wie es heute beim Schwerspat ausschließlich üblich ist, in Drehöfen reduziert. Diese Reduktion

<sup>14)</sup> D. R. P. 302 433, Badische Anilin- u. Soda-Fabrik.

<sup>15)</sup> D. R. P. 232 784, Wedekind & Co., Uerdingen.

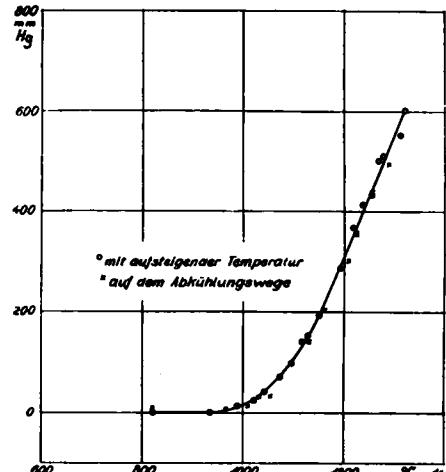


Abb. 9. Gips-Kiesel-säure-Tonerde-Mischung im Verhältnis wie hydraulischer Kalk.

neue ausgebildet worden. Das älteste Verfahren, welches bei der Aufarbeitung der Sodarückstände des alten

<sup>16)</sup> Vgl. Lunge, Soda-industrie 1909, II, S. 795 ff.

Leblanc-Verfahrens und heute ausschließlich bei der Verarbeitung von Schwefelbarium angewandt wird, beruht darauf, daß die Sulfide in Lösung oder in Aufschämmung in Wasser mit Kohlensäure behandelt

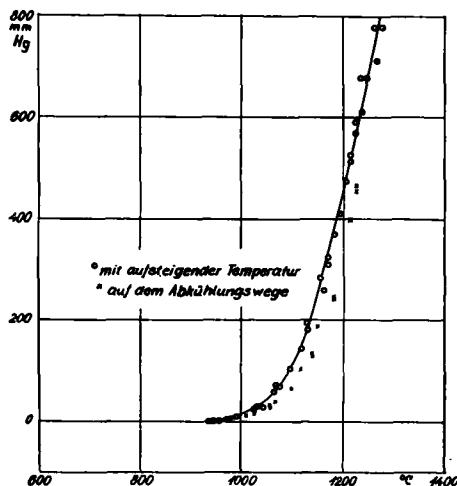


Abb. 10. Gips-Kieselsäure-Tonerde-Mischung im Verhältnis wie Zement.

werden. Die Sulfide von Calcium und Barium gehen dabei als basische Sulfhydrate<sup>17)</sup> in Lösung, die durch Einwirkung von  $\text{CO}_2$  zunächst zu Carbonaten und Sulfhydratlösungen umgesetzt, wobei letztere dann bei weiterem Einleiten in Carbonat und Schwefelwasserstoff zerlegt werden. Dabei besteht zwischen dem  $\text{CO}_2$ - und dem  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalt der Gasphase und den entsprechenden Salzen in der Lösung nach Berlin und Rittner<sup>18)</sup> bei

Raummodell des Lösungspaares  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ca}(\text{SH})_2$ .

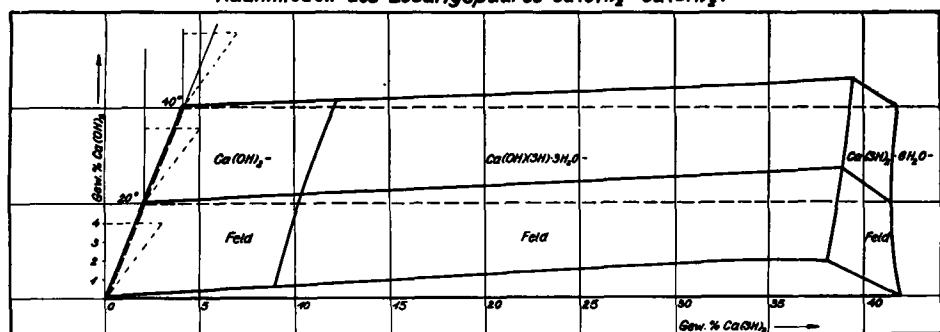


Abb. 11.

jeder Temperatur ein Gleichgewichtszustand. Das schwefelwasserstoffhaltige Gas wird dann nach Chance-Claus auf Schwefel weiterverarbeitet.

Nach einer Anregung von Franz Fischer<sup>19)</sup> ist auch die Zersetzung von Calciumsulfid mit Magnesiumchloridlauge durchgeführt worden. Bei einer Temperatur von etwa 70° geht die Zersetzung sehr rasch unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff vor sich, wobei Magnesiumhydroxyd ausfällt und eine Chlorcalciumlauge entsteht. Dieses Verfahren hat in einer größeren Anlage in Bernburg zeitweise große Mengen Schwefel geliefert.

Auch die Reduktion der Sulfate und die Zersetzung der Sulfide in einem Arbeitsgang in ein und demselben Schachtofen ist durchgeführt worden. Dabei beruhte die Zersetzung der Sulfide auf alten Versuchen von

<sup>17)</sup> E. Terres u. K. Brückner, Ztschr. Elektrochem. 1920. Diss. Brückner, Karlsruhe 1918. E. Terres u. Martin Meier, noch nicht veröffentlicht. Diplomarbeit M. Meier, Braunschweig 1927.

<sup>18)</sup> Ztschr. angew. Chem. 20, 1637 [1907].

<sup>19)</sup> Ebenda (I) 33, 49-51 [1920].

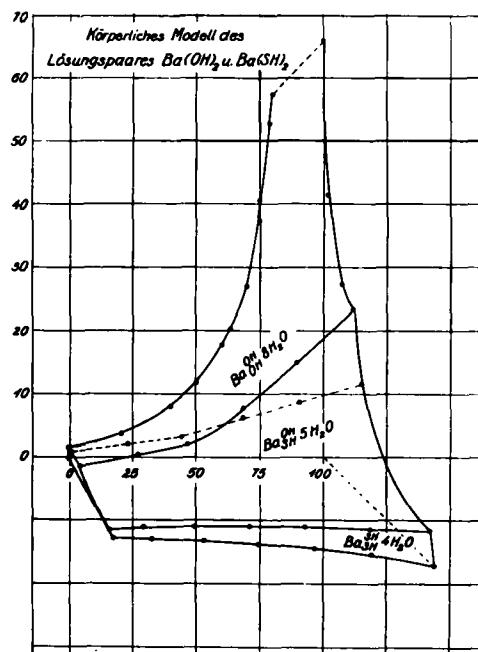
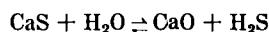


Abb. 12.

Grouven<sup>20)</sup> und Kenyon<sup>21)</sup>, welche die Zersetzung des Calciumsulfids der Sodarückstände mit überhitztem Wasserdampf versuchten, wobei sich die Reaktion

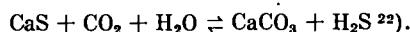


abspielen sollte.

Diese Reaktion ist jedoch niemals näher studiert worden, und über Einzelheiten ihres Verlaufes war nichts bekannt. Versuche im großen zeigten, daß sie in dem Temperaturbereich von Generatoren zwar stattfindet, aber von Nebenreaktionen begleitet ist und anscheinend nur unter bestimmten Voraussetzungen quantitativ zum Ablauf kommt.

Das nähere Studium zeigte dann, daß man es in Generatoren auf zwei verschiedenen Reaktionen zu tun hat. Unterhalb von 850° wird nur in Gegenwart von

Kohlensäure Schwefelwasserstoff gebildet.



Diese Reaktion ist eine Gleichgewichtsreaktion, die nur mit kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten verläuft und bezüglich des Umsatzes zu  $\text{CaCO}_3$  und Schwefelwasserstoff ein Optimum bei etwa 600° hat.

Oberhalb von 1000° zersetzt Wasserdampf allein das Calciumsulfid gemäß der vorletzten Gleichung<sup>23)</sup>. Auch diese Umsetzung verläuft je nach der Temperatur in der einen oder anderen Richtung, mit steigender Temperatur wird der Ablauf nach rechts immer mehr begünstigt. Das Studium dieser Reaktion war experimentell infolge Auftretens einer Reihe Nebenreaktionen außerordentlich schwierig. Nach der formelmäßigen Darstellung dürfte die Gasphase nur aus Schwefelwasserstoff und Wasserdampf, eventuell dem Trägergase bestehen. In Wirklichkeit waren aber immer gewisse

<sup>20)</sup> D. R. P. 29 848.

<sup>21)</sup> Engl. Pat. 3824 [1883].  
<sup>22)</sup> E. Terres, Eitner u. Knickeberg, 1915/16, nicht veröffentlicht. Dissertation K. Hieke, Karlsruhe.

<sup>23)</sup> Terres u. Hieke, l. c.

Mengen  $\text{SO}_2$  vorhanden, die durch Nebenreaktionen entstanden.

In Abb. 13 sind die von beiden Seiten des Gleichgewichtes erhaltenen Umsätze von Wasserdampf bzw. von Schwefelwasserstoff als Maßstab für den Ablauf der Reaktion eingetragen. Insofern haben die Meßergebnisse zunächst nur orientierenden Wert; die graphische Darstellung gibt aber doch eine Reihe Anhaltspunkte über

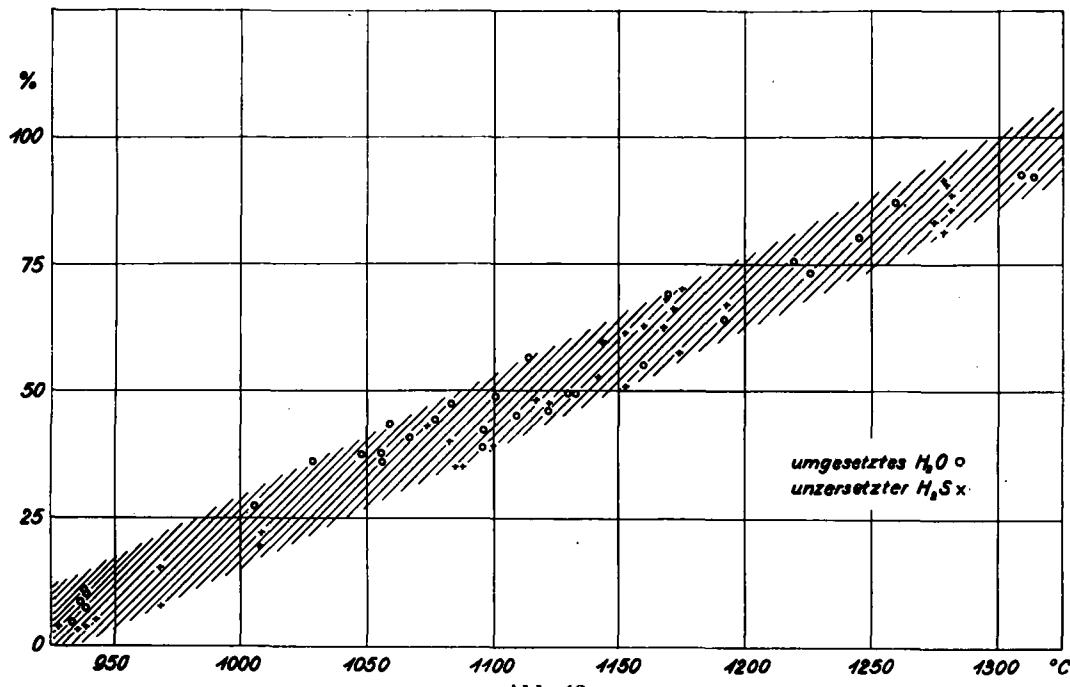


Abb. 13.

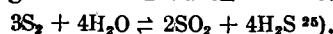
die Einwirkung von Wasserdampf auf Schwefelcalcium. Zunächst sieht man, daß von etwa  $900^\circ$  ab die Einwirkung stattfindet und daß die Reaktion jedenfalls bei einem bestimmten Gleichgewichtszustand der Gasphase bei jeder Temperatur hält. Die letztere Erkenntnis geht daraus hervor, daß man, von beiden Seiten der Reaktionsgleichung ausgehend, zu einem Endgas von einer solchen Zusammensetzung kommt, daß der Wasserdampfgehalt zu der Summe der schwefelhaltigen Gase in einem bestimmten Verhältnis steht. Mit steigender Temperatur nimmt der Wasserdampfgehalt immer mehr ab, und bei etwa  $1300^\circ$  beträgt er nur noch wenige Prozente. Es ergibt sich weiter, daß, wenn eine technische Verarbeitung von Calciumsulfid auf diesem Wege überhaupt wirtschaftlich gestaltet werden kann, etwa von  $1200^\circ$  ab ein Reaktionsgas erhalten wird, in dem die schwefelhaltigen Gase in solcher Menge enthalten sind, daß sich eine Weiterverarbeitung lohnt bei einer gleichzeitigen weitgehenden Ausnutzung des Wasserdampfes beim Überleiten über das Schwefelcalcium.

Auch die Nebenreaktionen haben wir in den letzten Jahren experimentell studiert, weil diese Reaktionen bei einer Reihe metallurgischer Prozesse ebenfalls stattfinden und weiter für das Schicksal des Brennstoffwechsels in Generatoren von Bedeutung sind.

Bei der Einwirkung von Wasserdampf auf Schwefelcalcium allein sind es besonders drei Reaktionen, die gleichzeitig mitlaufen. Zunächst die thermische Spaltung des Schwefelwasserstoffs



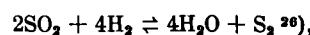
wobei dieses Gleichgewicht bei überschüssigem Wasserdampf immer gestört wird durch die Reaktion



<sup>24)</sup> Preuner, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 55, 279—288.

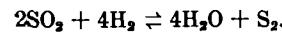
<sup>25)</sup> Terres u. Kern, nicht veröffentlicht.

welche die Zusammensetzung des Endgases hauptsächlich zu regeln scheint. Weiter reagiert dann noch der Wasserstoff mit dem Schwefeldioxyd unter Reduktion zu Schwefel und Wasserdampf:

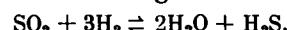


was ebenfalls die thermische Dissoziation des Schwefelwasserstoffs begünstigt. Beim Ablauf der Sulfidzersetzung in Generatoren, wobei ein wasserstoffhaltiges Generatorgas entsteht, gewinnt diese Reaktion an Bedeutung. In Gegenwart von Generatorgas ist der gesamte Reaktionskomplex noch verwickelter.

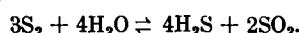
Wir haben die Gleichgewichte der einzelnen Reaktionen gemessen. Dabei zeigte sich, daß die Reaktion zwischen Schwefeldioxyd und Wasserstoff je nach der Reaktionstemperatur verschieden verläuft. Unterhalb von  $750^\circ$  tritt eine Reduktion des Schwefeldioxyds zu Schwefel ein, nach dem Schema



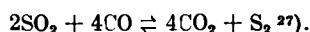
Bei Temperaturen oberhalb  $800^\circ$  wirkt Wasserstoff ebenfalls auf das Schwefeldioxyd ein unter Bildung von Schwefelwasserstoff nach folgender Gesamtgleichung



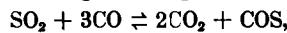
Außerdem reagiert bei hohen Temperaturen auch der sich bildende Wasserdampf mit dem elementaren Schwefel unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd.



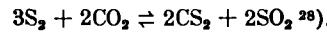
Ebenso verwickelt sind die Reaktionen zwischen Kohlenoxyd und Schwefeldioxyd. Unterhalb von etwa  $700$  bis  $750^\circ$  tritt Reduktion zu Schwefel ein:



Bei Anwesenheit von Platin als Katalysator reagiert auch das Kohlenoxyd mit dem Schwefeldampf entsprechend der Gesamtgleichung:

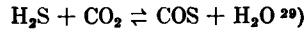


und bei Temperaturen oberhalb von  $800^\circ$  wirkt auch Kohlensäure auf Schwefeldampf ein unter Bildung von Schwefelkohlenstoff und Schwefeldioxyd:



Bei der Zersetzung von Sulfiden mit Wasserdampf in Generatoren treten außerdem Kohlensäure mit Schwefelwasserstoff in Reaktion, die je nach der Temperatur verschieden verläuft.

Unterhalb von etwa  $700^\circ$  erfolgt die Einwirkung in der Hauptsache nach der Gleichung:



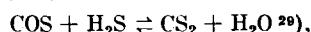
<sup>26)</sup> Terres u. Fortkord, noch nicht veröffentlicht. Dissertation Fortkord, Braunschweig 1928.

<sup>27)</sup> E. Terres u. Kurt Schultze, noch nicht veröffentlicht.

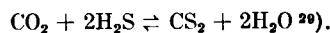
<sup>28)</sup> E. Terres u. Kern, nicht veröffentlicht.

<sup>29)</sup> E. Terres u. H. Wesemann, noch nicht veröffentlicht. Dissertation Wesemann, T. H. Berlin 1931.

und oberhalb von  $700^{\circ}$  nach dem Schema



entsprechend der Gesamtreaktion

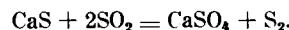


Alle diese Reaktionen finden auch in Generatoren statt und kennzeichnen das Schicksal des Brennstoffwechsels; den Reduktionen des Schwefeldioxyds ist besonders das Auftreten von elementarem Schwefel in den Schlacken zuzuschreiben.

Außerdem konnten wir bei der Zersetzung von Schwefelcalcium noch eine merkwürdige Reaktion feststellen, die mit Schwefeldioxyd stattfindet. Wirkt dieses auf Calciumsulfid bei hohen Temperaturen, so entstehen Calciumoxyd und Schwefel:



bzw. Calciumsulfat und Schwefel nach



Nach Kenntnis dieser verschiedenen Reaktionen erscheint es nicht verwunderlich, daß die Einwirkung von Wasserdampf auf Calciumsulfid nicht eindeutig verläuft, aber doch eine quantitative Umsetzung desselben zu Calciumoxyd, Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd im Temperaturgebiet in der Gegend von  $1200^{\circ}$  erreichen läßt. So einfach zunächst chemisch diese Umsetzung schien, so verwickelt ist sie in Wirklichkeit; doch hat sich beim näheren Studium dieser ganze Reaktionskomplex entwirren lassen.

<sup>30)</sup> Untersuchungen im Jahre 1915, nicht veröffentlicht. Vgl. E. Diepschlag u. E. Horn, Stahl u. Eisen 1931, 329. Desgl. L. Wöhler, F. Martin, E. Schmidt u. O. Fuchs, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 125, 307 [1922]; 127, 273 [1923].

Es ist nicht alles technisch wichtig geworden, was ich vorgetragen habe, aber was heute als nur theoretisch von Interesse erscheint, kann morgen in einen anderen Zusammenhang wichtiger werden, und es ist unsere Aufgabe, bei chemischen Vorgängen tiefer zu dringen, als es der Augenblick erfordert.

Ich möchte nicht schließen, ohne der großen Schar von Mitarbeitern herzlich zu danken, die mit Unterbrechungen seit nunmehr fast 17 Jahren diesen Fragenkomplex mit mir bearbeiten; ihre Namen sind in alphabetischer Reihenfolge: Becker, Brückner, Eitner, Fortkord, Hieke, Kern, Knickerberg, Koelliker, Martin Meier, Kurt Schultze und Wessemann.

Die Einzelergebnisse sind zum Teil in Diplom- und Doktorarbeiten niedergelegt, zum Teil werden sie im Zusammenhang auszugsweise veröffentlicht.

#### Zusammenfassung.

Es wird eine Übersicht über die während der Kriegsjahre beschrittenen Wege, aus Erdalkalisulfaten und insbesondere aus Gips Schwefel und Schwefelsäure herzustellen, gegeben.

Eigene Arbeiten, die schon 1915 begannen, stellen den Einfluß verschiedener Zuschlüsse, wie Kieselsäure, Ton usw., auf die thermische Zersetzung von Gips fest bzw. betreffen Untersuchungen über die Zersetzung von Schwefelcalcium mit Wasserdampf allein und in Mischung mit Koks in Generatoren.

Anschließend wird von Untersuchungen aus den letzten Jahren berichtet, die die Wechselbeziehungen zwischen Brennstoffwechsel und Generatorgas aufdecken.

[A. 50.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Deutsche Gesellschaft für technische Physik gemeinsam mit der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin.

Berlin, 20. Februar 1931.

Vorsitzender: Prof. Dr. Ladenburg.

Prof. R. Pohl, Göttingen: „Über das latente photographische Bild und die Lichtabsorption in einfachen Kristallen.“

Vortr. berichtet über eine Reihe von Untersuchungen, die gemeinsam mit Fesefeldt, Hilsch, Gyulai und Smakula durchgeführt wurden. Obwohl die technische Photographie mit Silbersalzen an 100 Jahre alt ist, wissen wir über das latente photographische Bild noch nicht sehr viel. 1 cm<sup>2</sup> photographischer Platte enthält  $4 \cdot 10^{18}$  AgBr-Moleküle. Werden auf einen Quadratzentimeter einer modernen Platte  $4 \cdot 10^{11}$  Lichtquanten eingestrahlt, so läßt sich die Platte normal entwickeln. Es besteht also ein Verhältnis von 1 :  $10^7$  für die Zahl der einzustrahlenden Lichtquanten zu der Zahl der vorhandenen Bromsilbermoleküle. Abgesehen von der Tatsache der Entwickelbarkeit kann man eine photographische Platte vor und nach der Belichtung nicht unterscheiden. Man hat vergeblich nach derartigen Methoden gesucht. Es gibt nun keine Zustandsänderungen eines festen Körpers, die sich nicht optisch bemerkbar machen, d. h. durch Änderung des Absorptionsspektrums. Entweder wird die Zahl der Absorptionsbanden erniedrigt, oder es werden neue Absorptionszentren geschaffen, so daß neue Absorptionsbanden auftreten. Man müßte nun erwarten, daß eine photographische Platte vor und nach der Belichtung andere Absorptionsbanden zeigt, entweder daß einige Banden verschwunden und geschwächt sind, oder daß durch die Belichtung neue Absorptionsbanden gebildet sind, also neue Absorptionszentren aufgetaucht sind. Eine Schwierigkeit kann man nur erwarten durch das ungünstige Zahlenverhältnis 1 :  $10^7$ . Der Größenordnung nach können wir sagen, daß die Zahl der Absorptionszentren,

die nach der Belichtung fehlen oder neu aufgetreten sind, diese kleine Konzentration haben. Durch dieses Zahlenverhältnis allein kommen gewisse Schwierigkeiten. Angenommen, durch das Licht werden Absorptionszentren, die vorher vorhanden waren, beseitigt, so können Banden um 1 Zehnmillionstel verringert werden, oder wenn neue Zentren auftreten, dann würde eine dieser Banden um 1 Zehnmillionstel ansteigen; das sind aber Größen, die wir mit unseren heutigen Methoden nicht messen können. Die durch das Licht gebildeten neuen Absorptionszentren kann man nur in dem Gebiet nachweisen, wo das Grundmaterial sonst durchlässig ist. Wenn die Absorptionsbande dort liegt, wo wir sie messen können, müssen noch besondere Vorsichtsmaßregeln getroffen werden, um die neugeschaffenen Absorptionszentren nachzuweisen. Vortr. nennt diese neugeschaffenen Absorptionszentren Farbzentren. In einer gewöhnlichen technischen photographischen Platte ist die Bromsilberschicht etwa 2,5  $\mu$  dick. In einer solchen Schicht kann man unmöglich irgendwelche Farbzentren bei dieser Konzentration von 1 Zehnmillionstel nachweisen. Um Farbstoffe bei der gleichen Konzentration nachzuweisen zu können, braucht man Schichtdicken, die tausendmal größer sind, also etwa 2 bis 3 mm dick. Es ist daher nach unserer heutigen Meßtechnik sinnlos, noch nach Farbzentren in einer photographischen Platte zu suchen. Man müßte 1000 Platten nach der Belichtung aufeinanderlegen und dann nach den Farbzentren suchen, wobei dann auch eine FehlabSORPTION von der Glasplatte und Gelatineschicht auftreten würde. Man nimmt daher einen Bromsilbereinkristall von 2 bis 3 mm Dicke, so daß die Konzentration der Bromsilbermoleküle nicht größer ist als 1 :  $10^7$ , d. h. auf 10 Millionen Bromsilbermoleküle soll nicht mehr als ein Farbzentrum fallen. Dann kann man mit einer Photozelle die durch die Belichtung entstandenen Farbzentren nachweisen. Bevor das Bromsilberkristall belichtet wird, zeigt es bereits ein Absorptionsspektrum. Nach der Belichtung tritt eine neue Absorptionsbande auf, die dem Farbzentrum des latenten photographischen Bildes bei normaler Belichtung entspricht. Aus der Höhe und der Halbwertsbreite der Kurven lassen sich die