STAHL UND EISEN.

Zeitschrift

für das

deutsche Eisenhüttenwesen.

Redigirt von

Ingenieur **E. Schrödter**, Geschäftsführer des Vereins deutscher Eisenhüttenleute, für den technischen Theil

und

Generalsecretär **Dr. W. Beumer**, Geschäftsführer der nordwestlichen Gruppe des Vereins deutscher Eisen- und Stahl-Industrieller, für den wirthschaftlichen Theil

21. Jahrgang. 1901.

Commissions-Verlag von A. Bagel in Düsseldorf.

2. Halbjahr. Heft 13—24.

Digitized by Google

Die Zeitschrift erscheint in halbmonatlichen Heften.

Abonnementspreis für Nichtvereinsmitglieder: 24 Mark jährlich excl. Porto.

STAHL UND EISEN.

ZEITSCHRIFT

FÜR DAS DEUTSCHE EISENHÜTTENWESEN.

Insertionspreis 40 Pf. für die zweigespaltene Petitzeile, bei Jahresinserat angemessener Rabatt.

Redigirt von

Ingenieur E. Schrödter, Geschäftsführer des Vereins deutscher Eisenhüttenleute, für den technischen Theil

und

Generalsecretär Dr. W. Beumer, Geschäftsführer der Nordwestlichen Gruppe des Vereins deutscher Eisen- und Stahl-Industrieller, für den wirthschaftlichen Theil.

Commissions-Verlag von A. Bagel in Düsseldorf.

Nr. 23. 1. December 1901. 21. Jahrgang.

Digitized by Google

Zur Genesis der lothringisch-luxemburgischen Minette.

Von **L. Blum** in Esch a. d. Alzette.

Eine von mir analysirte schwarze Minette von Algringen enthielt:

	%
Kieselsäure .	7,39
Eisenoxyd	31,29
Eisenoxydul	33,54
Thonerde .	4,80
Kalk	6,04
Magnesia . .	1,22
Manganoxyd . .	0,46
Phosphorsäure	1,82
Kohlensäure . .	10,22

Wie aus folgender Berechnung ersichtlich ist, besteht dieses Erz aus kohlensaurem Eisenoxydul, Eisenoxyduloxyd und kieselsaurem Eisenoxydul:

	%
Gefundener Kalkgehalt	6,04
Davon ab an 1,82 % Phosphorsäure als Calciumphosphat . .	2,15
Bleibt CaO . .	3,89
Gefundene Kohlensäure	10,22
Davon ab an 3,89 % CaO gebunden als Calciumcarbonat	3,05
Bleibt CO_2 . .	7,17
Davon ab an 1,22 % Magnesia gebunden als Magnesiumcarbonat	1,34
Bleibt CO_2 . .	5,83

Diese 5,83 % Kohlensäure können nur in Verbindung mit Eisenoxydul als Ferrocarbonat vorhanden sein. Da das Moleculargewicht der Kohlensäure 44, dasjenige des kohlensauren Eisenoxyduls 115,88 ist, so beträgt der Gehalt der betreffenden Minette an kohlensaurem Eisenoxydul $\frac{115,88 \times 5,83}{44} = 15,35$ %. Vom gesammten Gehalte an Eisenoxydul sind demnach 9,52 % an Kohlensäure gebunden. Es bleiben also noch 33,54 − 9,52 = 24,02 % übrig, welche, da diese

Verbindung nicht im freien Zustande bestehen kann, nur mehr entweder als Oxyduloxyd (Magnetit) oder als Ferrosilicat vorhanden sein können. 31,29 % Eisenoxyd geben mit 14,08 % Eisenoxydul 45,37 % Eisenoxyduloxyd. Die jetzt noch übrig bleibenden 24,02 — 14,08 = 9,94 % Eisenoxydul sind, da sonst keine Säure mehr zu binden ist, an Kieselsäure zu Ferrosilicat gebunden.

Fast ganz als Ferrocarbonat vorhanden finden wir den Eisengehalt der folgenden kieseligen Minette von gelbgrüner Farbe von Grube Friede. Die Analyse derselben ergab:

	%
Kieselsäure	6,98
Eisenoxyd	10,31
Eisenoxydul	37,36
Thonerde	3,77
Kalk	4,08
Magnesia	2,16
Manganoxyd	0,79
Phosphorsäure	1,95
Kohlensäure	26,69

	%
Gefundener Kalkgehalt	4,08
Davon ab an 1,95 % Phosphorsäure gebunden als Calciumphosphat	2,31
Bleibt CaO	1,77
Gefundene Kohlensäure	26,69
Davon ab an 1,77 % Kalk gebunden als Calciumcarbonat	1,39
Bleibt CO_2	25,30
Davon ab an 2,16 % Magnesia gebunden als Magnesiumcarbonat	2,37
Bleibt CO_2	22,93

Diese 22,93 % können nur mehr an Eisenoxydul gebunden sein. 37,36 % Eisenoxydul erfordern hierzu 22,87 % Kohlensäure, um damit 60,23 % kohlensaures Eisenoxydul zu bilden.

Interessanter noch in mineralogischer Beziehung gestaltet sich die folgende grünblaue Minette von Differdingen-Oberkorn. Die Analyse derselben ergab folgende Zusammensetzung:

	%
Kieselsäure	14,02
Eisenoxyd	4,93
Eisenoxydul	34,27
Thonerde	5,13
Kalk	6,86
Magnesia	2,83
Manganoxyd	0,74
Schwefel	1,73
Phosphorsäure	1,72
Kohlensäure	18,75

Von dem Kohlensäuregehalte von 18,75 % werden, als an Calcium- und Magnesiumcarbonat gebunden, 8,50 % abgezogen. Es bleiben noch 10,25 %, welche mit Eisenoxydul zu kohlensaurem Eisenoxydul verbunden sind. Hierzu sind 16,74 % Eisenoxydul erforderlich; es bleiben vom Gesammtgehalte also noch 17,53 % übrig, welche in anderer Verbindung zugegen sein müssen, da es ganz ausgeschlossen ist, dafs sie als freies Eisenoxydul vorhanden sein können.

Der beim Auflösen dieser Minette hinterbleibende Rückstand unterscheidet sich merklich von den Rückständen anderer Minetten. Er ist nämlich vollständig gallertartig und nach erfolgtem Glühen feinpulverig, während die Kieselsäurerückstände anderer Minetten gewöhnlich feinkörnig, quarzig sind und durch die Gegenwart vorhandener, ungelöster Silicate zuweilen beim Glühen theilweise zusammensintern. Im vorliegenden Falle stammt die Kieselsäure also von einer durch das Behandeln mit Säuren beim Auflösen zerstörten Verbindung her und nimmt deshalb an der Bindung von Basen theil. Da aber von vorhandenen Basen nur mehr Eisenoxydul zu binden ist, so mufs angenommen werden, dafs die Kieselsäure mit dem noch übrigbleibenden zu kieselsaurem Eisenoxydul vereinigt ist. Hierzu sind 14,63 % Kieselsäure erforderlich. Die Differenz zwischen diesem Gehalte und dem durch die Analyse gefundenen Kieselsäuregehalte (14,02 %) rührt daher, dafs bei dieser Umrechnung die Bindung der Phosphorsäure und des Schwefels an Basen der Einfachheit halber weggelassen wurde. Die vorliegende graublaue Minette von Differdingen - Oberkorn wäre demnach als ein Ferrosilicocarbonat von der Formel $FeCO_3 . FeSiO_3$, ähnlich dem bei Huelva in Spanien vorkommenden Manganosilicocarbonat, welch letzteres vielfach als Manganzuschlag im lothringisch-luxemburgischen Hüttenbetrieb Anwendung findet, anzusehen.*

Aus den eben angeführten Fällen ist also zu ersehen, dafs je nach ihrer Herkunft der fast vollständige Eisengehalt einer Minette als Oxyduloxyd, als Carbonat oder als Silicocarbonat zugegen sein kann. Der Vollständigkeit halber flechte ich hier einige weitere Eisenoxydulbestimmungen ein, welche ich im Laufe meiner Untersuchung ausgeführt habe; es ist daraus ersichtlich, dafs, mit zunehmender Tiefe der Lager, der Eisenoxydulgehalt derselben im allgemeinen zunimmt.

	Eisenoxydul %
Esch, Hangendes des rothen, sandigen Lagers	1,34
Esch, Liegendes des rothen, sandigen Lagers	1,41
„ Hoehl, rothes Lager	0,93
„ „ graues „	1,01
„ „ braunes „	8,06
„ „ schwarzes Lager	14,38

Uebrigens haben Berthier** und Karsten† bereits im Jahre 1827 in dem blauen Erze von Hayingen das kohlensaure Eisen erkannt. Auch Albrecht†† erwähnt das Vorkommen desselben.

* Nach meinen Untersuchungen hat die grüne Minette von Pierrevillers gleichfalls dieselbe Zusammensetzung wie die eben beschriebene.

** „Annales de chimie et de physique", Paris 1827. XXXV. S. 247.

† „Annales des mines", Paris 1828 (2) III. S. 253.

†† „Stahl und Eisen" 1899 Nr. 7 und 8.

Digitized by Google

jedoch nur oberflächlich, ohne auf nähere analytische Daten einzugehen.

Ich bin etwas weitläufig auf das Vorhandensein dieser Verbindungen in den oolithischen Eisenerzen eingegangen, und zwar aus dem Grunde, weil das Vorkommen dieser Verbindungen in Widerspruch mit der bis heute gültigen Ansicht über die Entstehung der betreffenden Lager steht. Hiernach wird angenommen, dafs dieselben durch Sedimentation, also durch allmähliche Ablagerung bei wahrscheinlich gleichzeitiger Mitwirkung mechanischer und metasomatischer Processe entstanden sind. Die Hauptbestandtheile unserer Lager, Eisen und Kalk, nimmt man darnach also als ursprünglich im Wasser gelöste Bicarbonate an. Diese Verbindungen wurden dem lothringisch-luxemburgischen Meerbusen durch Quellen und Flüsse zugeführt und in demselben ausgebreitet. Durch Abgabe eines Molecüls Kohlensäure wurde der kohlensaure Kalk abgeschieden, durch Sauerstoffaufnahme wurde das kohlensaure Eisenoxydul oxydirt und fiel als Hydroxyd nieder, wobei die freiwerdende Kohlensäure als Lösungsmittel der Alkalisilicate in Thätigkeit treten konnte. Zu Zeiten, wo Lösungen zugeführt wurden, die hauptsächlich kohlensauren Kalk enthielten, bildeten sich die Kalkablagerungen; herrschte dagegen das Eisen vor, so entstanden die reicheren Eisenerzlager.

Wie schon erwähnt, steht diese Erklärungsweise für die Entstehung der oolithischen Lager mit dem Vorhandensein von Ferrocarbonat in den Minetten in Widerspruch. Ist jene richtig, dann mufs in den Minetten der ganze Eisengehalt als Eisenhydroxyd zugegen sein, denn aus kohlensauren Lösungen von Ferrocarbonat fällt unter dem Einflusse einer Oxydation nur Eisenhydroxyd aus. Die nachgewiesene Anwesenheit von Ferrocarbonat in den Minetten macht jene Anschauungsweise über deren Entstehung demnach hinfällig; es sei denn, dafs nachgewiesen werde, dafs dasselbe in späteren Perioden durch Reduction und Kohlensäureaufnahme aus dem Eisenhydroxyd entstanden sei.

An anderer Stelle* veröffentlichte ich eine Mittheilung über das Vorkommen eines basischen Ferrisulfats, welches als Ausscheidung an den ausgemauerten Stollenwänden der Concession Rudolph bei Ars a. d. Mosel gefunden wurde. Die Probe stellte eine lehmartige Substanz dar von gelbbrauner Farbe und folgender Zusammensetzung:

	%
Kieselsäure und in Säuren unlöslicher Rückstand	16,65
Eisenoxyd	25,35
Schwefelsäureanhydrit	23,75
Kalk	3,64
Thonerde	2,57
Phosphorsäureanhydrit	0,77

* Verein Luxemburger Naturfreunde. „Fauna". Jahrgang 1897 Nr. 3.

Rechnet man den in Säuren unlöslichen Rückstand ab, ferner Kalk und Thonerde als an die gleichfalls vorhandene Phosphorsäure und an Schwefelsäure gebunden, dann bleibt ein mit neutralem Ferrisulfat gemischtes basisches Sulfat mit 64,74 % Eisenoxyd und 35,25 % Schwefelsäureanhydrit. Es kann auch ein Gemisch verschiedener basischer Ferrisalze sein. Das Mineral verdankt seine Entstehung den in den unteren oolithischen Eisenerzschichten häufiger auftretenden Pyriten, welche durch Verwitterung zu Ferrosulfat oxydirt werden nach der Gleichung:

$$FeS_2 + 7O + H_2O = FeSO_4 + H_2SO_4$$

Die, die Stollenwände durchsickernden Grubenwässer, welche das Ferrosulfat gelöst enthalten, verdampfen an der Luft, wobei gleichzeitig durch Sauerstoffaufnahme das Ferrosulfat in die Ferriverbindung übergeführt wird und sich als unlöslicher Niederschlag abscheidet. Diese Beobachtung war es, welche mich zuerst auf den Gedanken brachte, die Frage nach der Herkunft des Eisengehaltes der oolithischen Lager auf den Verlauf eines ähnlichen Oxydationsprocesses zurückzuführen. Das Bett und das Ufergelände des lothringisch-luxemburgischen Meerbusens, auf welches sich diese Schichten ablagerten, bestand derzeit aus den bituminösen Schiefern der Posidonienschichten. Diese zeichnen sich noch heute durch einen hohen Gehalt an Pyriten aus, welcher z. B. in der Umgegend von Aubange (Belgisch-Luxemburg) so grofs ist, dafs an eine industrielle Ausbeutung derselben geschritten werden könnte, wie aus Analysen erhellt, die ich darüber ausgeführt habe. Unter dem Einflusse der Atmosphärilien verwitterten die Pyrite; ihr erstes Oxydationsproduct war Ferrosulfat. Diese Verbindung, sammt den Trümmern der in Zersetzung begriffenen Schichten, bestehend aus unzersetzten Pyriten, schon abgeschiedenen schlammigen Ferrisulfaten und Kalkverbindungen, wurden durch Quellen und Flüsse dem Meerbusen zugeführt und über das Bett desselben ausgebreitet, wo dann einestheils, durch den Wellenschlag in Berührung mit dem Sauerstoff der Luft gebracht, die weitere Oxydation fortschritt, und anderntheils die Abscheidung des Eisengehaltes des noch vorhandenen Ferrosulfates durch Umsetzung mit im Wasser gelösten Carbonaten und Silicaten als Ferrocarbonat und Ferrosilicat erfolgte. Damit wäre eine befriedigende Erklärung für das Vorhandensein dieser Verbindungen in den oolithischen Erzen gegeben.

Als Ausgangspunkt für die Herkunft des Eisengehaltes desselben ist nach dem oben Dargelegten also der Pyritgehalt des Posidonienschiefers anzusehen, dessen erstes Oxydationsproduct, Ferrosulfat, dem Meere in gelöstem Zustande zugeführt wurde. Die Sedimentation erfolgte dann auf zweierlei Weise: Durch Oxy-

Digitized by Google

dation des Ferrosulfates, wodurch unlösliche Ferrisulfate sich abschieden, und durch doppelte Umsetzung des Erstgenannten mit gleichzeitig vorhandenen, gelösten Carbonaten und Silicaten, wobei die entsprechenden Ferro-Carbonate und -Silicate niedergeschlagen wurden.

Die derzeitigen Schichten müssen demnach fast ausschliefslich aus einem Gemenge von Ferrisulfat-Ferrocarbonat und -Silicat bestanden haben.

Im Verlaufe weiterer Umsetzungen ging das Ferrisulfat unter Verlust seiner Schwefelsäure allmählich in Ferrihydroxyd über, das Ferrocarbonat desgleichen durch Oxydation unter Freiwerden der damit verbunden gewesenen Kohlensäure. Die Schichten, in welchen wir heute einen Gehalt an Eisen-Carbonat und -Silicat finden, waren nur unvollkommen jenen zersetzenden Agentien zugänglich. Auffallend ist ihr gleichzeitiger hoher Schwefelgehalt. Bei den rothen, gelben und grauen Minetten Luxemburgs beträgt derselbe kaum einige Hundertstel Procente; bei manchen, Eisencarbonat enthaltenden Minetten hingegen steigt er zuweilen bis auf 2 %. So erklärt sich auch der vorhin erwähnte, mit zunehmender Tiefe steigende Gehalt an Eisenoxydul der hieranf untersuchten Minettelager des Escher Bassins. In den oberen Schichten ist der Zersetzungsprocefs der Eisenverbindungen sozusagen beendigt; in den unteren noch nicht, weil sie den zersetzenden Agentien schwerer zugänglich waren. Im grauen Lager von Rümelingen wurde eine compacte Pyritschicht von 10 bis 20 cm Mächtigkeit gefunden. Dieselbe ist als eine unzersetzt gebliebe Trümmermasse anfzufassen, welche diesem Lager aus dem Posidonienschiefer zugeführt wurde.

zur