

Freiberg i. Sachsen, 1. December 1881.

### Zinkspinell-haltige Fayalitschlacken der Freiburger Hüttenwerke.

Der Spinellbildung in den Muffeln der Zinköfen, über welche Herr Dr. HANS SCHULZE und ich in dies. Jahrb. 1881 I, 120. ff. berichteten, vermag ich jetzt noch eine zweite zur Seite zu stellen, die sich mit gleicher Regelmässigkeit wie jene und zwar in denjenigen Schlacken vollzieht, welche auf den Freiburger Hüttenwerken bei dem Verschmelzen der Bleierze (Bleiarbeit und nachfolgende Schlackenarbeit) fallen. Diese Schlacken bestehen, wie sofort zu zeigen sein wird, der Hauptsache nach aus einem normalen Silicate, das in seinen wesentlichen morphologischen und chemischen Eigenschaften vollständig mit demjenigen übereinstimmt, welches bei zahlreichen Schmelzoperationen der Eisenhütten resultirt und dessen Olivin- bez. Fayalit-Natur bereits 1822 durch MITSCHERLICH erkannt worden ist\*; nur ist der Fayalit der Bleischlacken in Folge der anderen Zusammensetzung der Freiburger Ofenbeschickung kein reines Eisenoxydulsilicat, sondern eine isomorphe Mischung von diesem letzteren mit Zinkoxydsilicat. Die Zusammensetzung der Bleischlacken ist ausserdem je nach Beschickung und Ofengang etwas variabel, indessen wird zur allgemeinen Orientirung die unter I folgende Analyse einer dieser Schlacken genügen. Ich verdanke die Kenntniss derselben dem Vorstande des Laboratoriums des Kgl. Oberhüttenamtes, Herrn Dr. A. SCHERTEL.

Sodann mag es zweckmässig sein, zu erwähnen, dass man auf den Freiburger Hütten die Schlacken in conisch geformten gusseisernen Tiegeln, die eine Höhe von 58 und einen grössten Durchmesser von 50 cm haben, erstarren lässt. Hierbei nehmen die Schlacken jederzeit eine kurzsäulenförmige, rechtwinklig zur Tiegelwandung gerichtete Absonderung an, die sich gegen das Tiegellinnere zu allmählich verläuft.

Das Erstarrungsproduct erscheint bei der gewöhnlichen Bleiarbeit in der Regel als eine compacte Masse von dunkeler, grünlich- oder bräunlichgrauer Farbe und mattem Glanze; indessen gewinnt der in ihm ausgeschiedene und die Hauptmasse der Schlacke ausmachende Zinkfayalit schon nach

---

\* Die reiche, über den Fayalit der Eisenhütten vorhandene Literatur findet man zusammengestellt bei GURLT: Übersicht der pyrogeneten künstlichen Mineralien 1857. 58., LEONHARD: Hüttenerzeugnisse. 1858. 294, und FUCHS: Die künstlich dargestellten Mineralien. 1872. 125.

wenigen Tagen auf den den Einwirkungen der Atmosphäre ausgesetzten Flächen eine dunkelstahlgraue bis eisenschwarze Farbe und halbmatalischen Glanz und überzieht sich wohl auch mit bunten Anlauffarben. Man erkennt alsdann leicht, dass sich derselbe in der Form von dünnen Krystalltafeln entwickelt hat, die bald parallel, bald richtungslos geordnet sind.

Während des Erstarrungsprocesses bilden sich zuweilen auf den freibleibenden Oberflächen der Schlackentiegel bis 12 cm hohe Eruptionskegel. In anderen Fällen, und zwar immer nur bei der in einem Umschmelzen der Bleischlacken bestehenden, sogenannten Schlackenarbeit, bei welcher nach den gefälligen Mittheilungen des Herrn Oberhüttenmeister PLATTNER die Bildung jener Pseudovulcane nicht wahrzunehmen ist, entwickeln sich — wohl in Folge einer mit der Erstarrung Hand in Hand gehenden Contraction — im Innern der Schlackenkegel Drusen, die bis 10 oder 15 cm im Durchmesser haben können und von einem zellig-blättrigen Aggregate rechteckiger Tafeln erfüllt sind. An ihren Aussenrändern gehen diese zerbrechlichen Füllungen ganz allmählich in die compacte steinige Schlackenmasse über.

Die ebenerwähnten Krystalltafeln haben gewöhnlich eine Kantenlänge von im Max. 10–50 mm und eine nach Bruchtheilen eines Millimeters messende Stärke, erreichen aber auch ausnahmsweise einen Durchmesser von 40 und eine Stärke von 5–6 mm. In Fällen der ersteren Art sind sie röthlichgelb durchscheinend und zeigen auf ihren Hauptflächen gern eine in ungleichförmigem Wachsthum begründete feine Täfelung oder treppenförmige Abstufung, überdies auch eine den vier Seitenkanten parallele Streifung, welche letztere ihnen das bereits von zahlreichen Eisenhütenschlacken beschriebene Briefcouvert-ähnliche Ansehen giebt (vergl. DÖNDORFF dies. Jahrb. 1860. 668 u. Taf. VII).

Die Hauptfläche der Tafeln wird von älteren Autoren als das Brachypinakoid aufgefasst; die oft zu beobachtenden feinen Zuschärfungen desselben sollen durch  $\infty P$  und  $2\check{P}\infty$  bewirkt werden. Mit der rhombischen Natur der Freiburger Krystalle stimmen die Interferenzfiguren (zwei Ringssysteme) vollkommen überein, welche die aus Drusen ausgebrochenen Täfelchen ohne weiteres zeigen, sobald man sie unter dem Polarisationsmikroskope bei convergentem Lichte betrachtet.

In gewöhnlichem Lichte und bei starker Vergrößerung ( $\times 300$ – $400$ ) erkennt man weiterhin, dass die Masse der Täfelchen gewöhnlich ungemein zahlreiche Glaseinschlüsse beherbergt, die entweder rundlich oder, was häufiger der Fall ist, schlauchartig gestaltet und alsdann parallel zu den Tafelkanten geordnet sind. Sie umschliessen einzelne oder zahlreiche winzige opake Körnchen. In diesen letzteren, sowie in etwas grösseren, hier und da auf den Oberflächen der Tafeln aufsitzenden opaken und metallisch glänzenden Kryställchen (Magnetisenerz) ist wohl die Ursache davon zu suchen, dass einzelne Splitterchen der Krystalle am Magnete hängen bleiben während sich die reine Fayalitsubstanz als unmagnetisch erweist.

Die Analyse II, welche ebenfalls im Laboratorium des Kgl. Oberhüttenamtes ausgeführt worden ist, gibt die Zusammensetzung einer im wesent

lichen aus Tafeln der ebenbeschriebenen Art bestehenden blättrig-zelligen Füllung des centralen Drusenraumes eines Schlackenkegels der Muldner Hütte. Ich füge derselben des leichteren Vergleiches wegen unter III noch die v. FELLEBERG'sche Analyse des Fayalites von Fayal bei

	I	II	III
SiO <sup>2</sup>	20,7	28,45	29,15
SnO <sup>2</sup>	—	0,75	—
PbO	3,9	2,50	1,55
CuO	1,2	0,60	0,31
FeO	48,8	41,98	60,95
MnO	1,4	—	0,69
ZnO	14,4	18,55	—
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	2,5	1,31	4,06
CaO	3,9	3,00	0,72
MgO	1,2	0,84	2,38
BaO	0,3	1,80	÷
S	4,1	1,70	—
Abzug für S	2,0	0,85	—
	100,4	100,63	99,81

In den Dünnschliffen der normalen compacten Schlacken herrschen tafelformige oder leistenförmige Querschnitte von Fayalitkrystallen vor; jene sind gewöhnlich durch unregelmässig verlaufende Contactflächen begrenzt. Die Querschnitte beiderlei Art sind blass röthlich durchscheinend und zeigen hier und da eine rissige Spaltbarkeit nach einer oder nach zwei sich unter 90° schneidenden Richtungen (DÖNDORFF u. A. geben das Vorhandensein von Spaltbarkeit nach OP und  $\infty P \infty$  an). An solchen Querschnitten, welche durch ihre krystallinen Umrisse (siehe später) oder durch ihre Spaltungsrichtung die krystallographische Orientirung gestatten, beobachtet man im Polarisationsmikroskope, dass eine Auslöschung stattfindet, sobald eine dominirende Kante der Tafeln oder eine Längsseite der leistenförmigen Tafelquerschnitte mit einer der Polarisationsebenen coincidirt; in Zwischenstellungen entwickeln sich dagegen, ähnlich wie bei dem gewöhnlichen Olivine, lebhaft, bunte Interferenzfarben.

Einige tafelförmige Querschnitte in den mir vorliegenden Präparaten unterscheiden sich im gewöhnlichen Lichte nicht von solchen der eben beschriebenen Art, zeigen jedoch zwischen gekreuzten Nicols nur eine matte, blanchlich- oder gelblich-weiße Farbe und wechseln dieselbe auch im wesentlichen nicht während einer Horizontaldrehung der Präparate. Ich muss es dahin gestellt sein lassen, ob diese Tafeln einem anderen Körper angehören, oder ob sie, was mir wahrscheinlicher ist, ebenfalls Fayalite sind, und ob alsdann ihr von dem gewöhnlichen abweichendes Verhalten in einer besonderen Lage oder in einer besonderen Oberflächenbeschaffenheit begründet ist (man vgl. E. COHEN in der geogn. Beschreib. d. Umgeg. v. Heidelberg 1881. 526).

Nächst den Fayalittafeln bemerkt man in den Präparaten auch mehr oder weniger zahlreiche opake Körner und Lamellen, die im Hinblick auf

den Schwefelgehalt der Schlacken und da der Magnet aus dem Pulver der letzteren nur wenige Körnchen (?Magnetit) auszieht, wohl Schwefelmetalle sein mögen.

Ein anderweiter Component der Bleischlacken ist eine gelblichrothe durchscheinende isotrope Substanz. Dieser Körper, dessen chemische Natur leider nicht ermittelt werden konnte, erwirbt sich trotzdem wegen der Form seines Auftretens das Interesse des Petrographen. Er erscheint nämlich theils in vereinzelt grösseren, dunkelrothgelben, gerundeten Körnern, theils in ausserordentlich zahlreichen, fadenförmig ausgelängten und dabei zuweilen margaritenartig gegliederten Krystalliten von blassgelber Farbe. Diese Krystalliten, zu deren Studium sich wiederum eine stärkere Vergrösserung empfiehlt, schaaren sich entweder zu parallelen Bündeln oder zu radialen Büscheln zusammen und zeigen hier und da auch eine Neigung zum Eingehen gestrickter Bildungen. In allen diesen letzteren Fällen sind sie in der Masse der grossen unregelmässig umgrenzten Fayalittafeln eingewachsen und lassen hierbei durch die besondere Art und Weise ihres Auftretens erkennen, dass wenigstens die Ausbildung vieler Fayalittafeln in zwei Perioden erfolgt ist. In einer ersten Periode haben sich nämlich aus ziemlich reiner Substanz bestehende und von regelmässigen Flächen umgrenzte Krystalle gebildet. Dann ist ein Stillstand eingetreten und während dessen haben sich die erwähnten Krystallitengruppen gleichsam wie ein feines Stranchwerk auf den Oberflächen jener Kernkrystalle angesiedelt. In einer dritten Periode sind dann endlich die Fayalite weiter fortgewachsen und zwar, wie das Polarisationsmikroskop zeigt, in einheitlicher Orientirung mit den Kernkrystallen, gänzlich unbekümmert um ihre Schmarotzer und so lange, bis sie an ein benachbartes Individuum anstiessen, gegen welches sie sich nun mit den schon oben erwähnten, unregelmässig verlaufenden Contactflächen abgrenzen.

Eine andere, nicht minder interessante Erscheinung zeigen diejenigen Stellen der Bleischlacken-Präparate, an welchen recht- oder schiefwinklige Schnitte durch die obenerwähnten, ebenfalls im Fayalit eingewachsenen parallelen Bündel von gelblichen, fadenförmig ausgelängten Krystalliten vorliegen. Die Bilder solcher Querschnitte erinnern nämlich, und zwar besonders dann, wenn zwischen Hunderten von feineren Fädenquerschnitten in ziemlich regelmässigen Abständen auch noch solche von grösseren Fäden auftreten, so lebhaft an das Ansehen gewisser Bryozoen (Celleporen etc.), dass derjenige, welcher die Erscheinung zum ersten Male beobachtet, sicherlich im höchsten Grade überrascht sein wird und vielleicht sogar für einen Augenblick an der Herkunft des Präparates zweifeln mag. Das Studium der Freiburger Bleischlacken kann daher allen denjenigen nicht warm genug empfohlen werden, welche wännen, in allerhand krystallinen, ebenfalls aus geschmolzenen Magmen erstarrten Gesteinen Reste von Organismen angetroffen zu haben!

Ein letztes Element, welches in allen bis jetzt von mir untersuchten Freiburger Bleischlacken und zwar immer als Einschluss in den grösseren Fayalitkrystallen gefunden worden ist, ist ein Zinkspinnell. Derselbe tritt

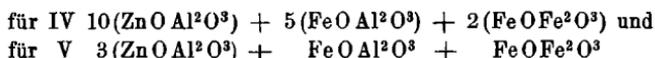
in ringsum ausgebildeten Kryställchen auf, zumeist in einzelnen Oktaëderchen, seltener in kleinen Gruppen von dergleichen. Jene haben einen Durchmesser bis zu 0.15 mm. Von den grösseren Krystallen gewahrt man in den Präparaten nur die Querschnitte und diese sind grünlichblau (entenblau) durchscheinend. Einige von ihnen zeigen bei stetiger Raumerfüllung und vollkommener Homogenität ihrer Substanz einen schönen zonalen Aufbau; die einzelnen concentrischen und mit den äusseren Krystallumrissen conformen Zonen unterscheiden sich alsdann lediglich durch lichtere und dunklere Farbtöne. Andere besitzen eine perimorphosenartige Entwicklung, d. h. sie bestehen nur aus einer feineren oder stärkeren oktaëdrischen Hülle und umschliessen mit derselben einen entweder nur aus Fayalit oder aus einem Gemenge von Fayalit, gelben Krystalliten und opaken Körnchen bestehenden Kern. Wenn die Hülle solcher Perimorphosen eine oder mehrere locale Unterbrechungen zeigt, so steht der ihren Kern bildende Fayalit in directer Verbindung mit demjenigen, in welchem die Perimorphose selbst eingewachsen ist und in solchen Fällen, die sich in den mir vorliegenden Präparaten sechsmal beobachten lassen, zeigten das umschlossene und das umschliessende Silicat auch die gleiche optische Orientirung. Sind dagegen die Perimorphosen ringsum geschlossen, so differiren die krystallographischen Lagen des centralen und des peripherischen Fayalites. Für diesen Fall liegen nur zwei Beispiele vor.

Diese Spinellperimorphosen liefern ein recht willkommenes Seitenstück zu gewissen „Pseudokrystallen“, so u. a. zu denjenigen von Augit, welche mehrfach und namentlich in basaltischen Gesteinen angetroffen worden sind (ZIRKEL, Basaltgesteine 26. ROSENBUSCH, Mikr. Physiogr. I, 52, 292) und sie bestätigen die zuerst von ZIRKEL ausgesprochene Ansicht, dass man es bei Dingen der vorliegenden Art nicht mit Pseudomorphosen, sondern mit ursprünglichen Gebilden zu thun habe; denn die Spinelle der Bleischlacken müssen nach Ausweis ihres Vorkommens die ersten festen Ausscheidungen aus dem erstarrenden Schmelzflusse gewesen sein und diejenigen von ihnen, welche den Character von Perimorphosen besitzen, müssen ihr Wachsthum inmitten der noch geschmolzenen Fayalitmasse mit der Ausbildung eines mehr oder weniger continirlichen Flächenskelettes begonnen und — wegen mangelnder weiterer Spinellsubstanz, auch beendet haben. Dass andere Perimorphosen auch noch auf anderem Wege entstanden sein können, soll natürlich hiermit durchaus nicht bestritten werden.

Den chemischen Nachweis, dass die grünlichblau durchscheinenden Oktaëder wirklich der Spinellgruppe angehören und dem Automolith verwandt sind, verdanke ich wiederum meinem Freunde A. SCHERTEL. Derselbe vermochte die Kryställchen durch Zersetzung der Schlacken mit Salzsäure und durch Beseitigung der sich hierbei abscheidenden Kieselsäure mit Kalihydrat zu isoliren. Der bei diesem Verfahren resultirende Rückstand bestand lediglich aus Oktaëderchen. Dieselben sind nicht magnetisch. Herr Dr. SCHERTEL bestimmte ihr sp. G. zu 4,70. U. d. M. erweisen sich nur diejenigen der isolirten und ringsum ausgebildeten Kryställchen als grünlichblau durchscheinend, deren Durchmesser 0,01 mm nicht übersteigen;

die grösseren sind entweder nur an den Kanten durchscheinend oder ganz opak. Die Menge des Spinelles beträgt nicht ganz  $\frac{1}{2}$  % der Schlackenmasse.

Die Zusammensetzung der Kryställchen ist etwas schwankend, denn Herr Dr. SCHERTEL erhielt bei den Analysen derjenigen, welche aus zwei zu verschiedenen Zeiten gefallenen Schlacken isolirt worden waren, die unter IV und V angegebenen Resultate. Daraus berechnen sich die Formeln:



und weiterhin die procentalen Zusammensetzungen IV\* und V\*

	IV	IV*	V	V*
ZnO . . . . .	27.21	27.21	25.24	25.24
FeO . . . . .	—	12.77	—	15.27
Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	24.49	10.30	33.00	16.12
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	50.55	50.55	43.36	43.36
	102.25	100.83	101.60	99.99

Herr Dr. SCHERTEL theilt mir ausserdem noch mit, dass die Eisenoxyde nicht als Magnetit vorhanden und dem Spinelle mechanisch beigemischt sein können, sondern lediglich als integrirende Bestandtheile einer Verbindung isomorpher Substanzen aufgefasst werden müssen, denn er constatirte, dass die Spinelle bei einer Temperatur, bei welcher Magnetit durch Wasserstoff vollkommen zu Eisen reducirt wurde, in einem Strome desselben Gases so gut wie keine Veränderung erlitten. Sie gleichen in diesem Verhalten dem Kreittonite, dessen Eisenoxyde, wie derselbe Beobachter festgestellt hat, dem Wasserstoffe selbst bei heller Rothgluth ebenfalls nur wenig Einwirkung gestatten.

Endlich sei noch bemerkt, dass die im Vorstehenden geschilderte Gliederung und Structur der Freiburger Bleischlacken eine ausserordentlich constante ist, denn ich fand beide in fast vollkommen gleicher Weise bei Schlacken, welche in den Jahren 1874, 1879 und 1881 gefallen sind<sup>1</sup>.

Im Anschlusse an diese Mittheilungen gestatte ich mir noch darauf aufmerksam zu machen, dass Spinell auch bei anderen hüttenmännischen Schmelzprocessen entsteht. Nach einer Mittheilung von W. MUIRHEAD, die im „Iron“ vom 15. Octob. 1880 zuerst erschienen und dann auch in der Berg- und Hüttenmänn. Zeitung, 1881, 53 abgedruckt, in diesem Jahrbuche aber noch nicht erwähnt worden ist, entwickeln sich nämlich auch in den schottischen Eisenhohofenschlacken Kalk-Magnesia- oder reine Magnesia-Aluminate, sobald Magnesia-reiche Eisenerze der Kohlenformation (claybands und blackbands) mit einer Thonerde-reichen Beschickung verschmolzen werden. Die Neigung zur Bildung derartiger Aluminate macht sich nach M. besonders bei hoher Temperatur des Ofenganges geltend und die Menge jener beträgt,

\* Präparate der hier beschriebenen Schlacken können durch Herrn R. FUESS in Berlin bezogen werden.

je nachdem der Ofengang ein regelmässiger oder unregelmässiger ist,  $\frac{1}{2}$  bis 18  $\%$ , so dass unter Umständen eine sehr zähe und dickflüssige Schlacke erzeugt und dadurch das Eisenausbringen in sehr nachtheiliger Weise beeinflusst werden kann. Da aus den schottischen Eisenschlacken (24—28 Si O<sup>2</sup>, 11—18 Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, 27—39 Ca O, 9—10 Mg O und bis 18  $\%$  in Salzsäure unlösliche Rückstände) die Aluminate ebenfalls leicht isolirt werden können, so vermochte MUIRHEAD festzustellen, dass auch ihre Zusammensetzung eine schwankende sei. Sie betrug z. B. in dem einen Falle 23.41 Mg O, 8.48 Ca O, 68.11 Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, in einem anderen 31.08 Mg O, 68.92 Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, entsprach also im letzteren Falle ziemlich genau derjenigen des typischen Spinell (26.05 Mg O, 71.95 Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>). MUIRHEAD erklärt diese Spinellbildungen unter Hinweis auf die basische Beschaffenheit der Schlacken damit, dass Magnesia vielleicht in keiner Verbindung schwerer schmelzbar sei als in derjenigen mit Thonerde.

Da diese bei verschiedenen hüttenmännischen Operationen sich vollziehenden Bildungen in mehr als einer Weise treffliche Seitenstücke zu eruptiven Gesteinen und namentlich auch zu dem häufigen Spinellvorkommen in den Peridotiten liefern, glaubte ich Ihnen über dieselben berichten zu sollen.

Alfred Stelzner.