

während C_3S mit Hilfe von Ammonsulfid schon bei Basizitäten um 70 entdeckt werden kann.

Die Bestimmung erfordert einschließlich Probenahme aus dem Ofen 10 Minuten. Die Schlacken kühlen in dicken Kupferkokillen in drei Minuten so weit ab, daß sie weiter durch Wasser abgeschreckt werden können. Das Schleifen einschließlich Polieren braucht 5 Minuten und das Ätzen 1 Minute.

Für Schlacken zu Beginn der Schmelze braucht man alkoholische Salpetersäure, für Schlacken, welche die Basizität 66 überschreiten, Flußsäure und schließlich für solche mit Basizitäten über 70, also am Ende des Schmelzprozesses, Ammonsulfid.

Diese Arbeit wurde im Jahre 1942 bei der Friedr. Krupp A. G. in Essen ausgeführt. Meinem damaligen Chef Dr.-Ing. habil. Hanns Wentrup bin ich für die Förderung der Arbeit sehr zu Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis:

¹ Herty, J. C. H., C. F. Christopher, H. Freeman und I. F. Sanderson: Min. metallurg. Invest., Pittsburgh Nr. 68 (1934), S. 26—27; vgl. Stahl u. Eisen 56 (1936), S. 165—169. — ² Janitzky, E. J.: Year Book Amer. Iron Steel Inst. (1929), S. 417—436; vgl. Stahl u. Eisen 50 (1930), S. 110—111. — ³ Back, R.: Stahl u. Eisen 51 (1933), S. 355—356; 52 (1934), S. 945—954. — ⁴ Bischof, W.: Arch. Eisenhüttenwes. 13 (1940), S. 325 bis 332. — ⁵ Goff, J. N.: Blast Furnace and Steel Plant

22 (1934), S. 640—641 und 639—694. — ⁶ Tenenbaum, M. und T. L. Josef: Blast Furnace and Steel Plant (1941), S. 403—407, 522—523, 545, 551—552. — ⁷ Körber, F. und W. Oelsen: Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf XV (1933), S. 293. — ⁸ Schenck, H.: Physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse II (1934), S. 21ff. — ⁹ Eitel, W.: Physikalische Chemie der Silikate (1941), S. 370ff. — ¹⁰ Martin, E., und R. Vogel: Arch. Eisenh. 8 (1934/35), 249—254. — ¹¹ Oelsen, W. und H. Maetz: Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf (1941), Abhandlung 421. — ¹² Eitel, W.: Z. angew. Mineral. 1 (1938), S. 271ff. — ¹³ Eitel, W.: Zement 27 (1938), Nr. 30. — ¹⁴ Arch. Eisenhüttenwes. 13 (1939/40), S. 332. — ¹⁵ Schenck, R., H. Franz und A. Laymann: Z. anorg. allg. Chem. 206 (1932), S. 129. — ¹⁶ Kallenberg, St.: Z. anorg. allg. Chem. 88 (1914), S. 355—363. — ¹⁷ Tokody, L.: Z. anorg. allg. Chem. 169 (1928), S. 51—56. — ¹⁸ Amer. Mineralogist 18 (1932), S. 135—143; vgl. Eitel, W.: Physikalische Chemie der Silikate (1941), S. 366. — ¹⁹ Lea-Desch: Chemie des Zements und Betons (1937), Zementverlag, Berlin-Charlottenburg 2. — ²⁰ Körber, F. und W. Oelsen: Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf XIV (1932), S. 192 und McCaughey: Open Hearth Proceedings (1938), S. 169. — ²¹ Iron Coal Trades Rev. 131 (1935), S. 200ff., Referat in Stahl u. Eisen 56 (1936), S. 955ff. — ²² Busz und Rüsberg: Centr. Min. 1913, S. 615. — ²³ Konopicky, K.: Stahl u. Eisen 3 (1941), S. 53—62. — ²⁴ Schneiderhöhn, H. und R. Ramdohr: Lehrbuch der Erzmikroskopie, Bd. I, S. 120.

Zur Wulfenitbildung in manchen Blei-Zinklagerstätten.

Von Walter Siegl, Leoben.

Zahlreiche und eingehende Untersuchungen über die Frage der Molybdänherkunft liegen bereits vor. Die neueste Zusammenfassung wird Paul Krusch¹ im zweiten Heft der „Mineralischen Rohstoffe“ gegeben haben. Hierin ist auch die einschlägige Literatur angeführt, so daß sich dies hier erübrigt.

Das Auftreten des Wulfenites läßt in den meisten Fällen erkennen, daß sein Bildungsbereich die Oxydationszone ist. Eine Ausnahme bilden eigentlich nur die in Wettersteinkalk eingewachsenen Wulfenite. Krusch lehnt auch für diese eine primäre, also dem Bleiglanz gleichwertige Entstehung ab, obwohl in diesem Falle wegen der Abwesenheit sowohl von Bleiglanz, als auch von Mineralien der Oxydationszone der Schluß naheliegend wäre. In diesem Zusammenhang sei das bisher nicht beachtete Auftreten von Quarz in Gestalt kleiner, höchstens 1,5 mm großer Dihexaeder mit ganz kurzem, meist fehlendem Prisma, im Wettersteinkalk erwähnt. Gelegentlich der erzmikroskopischen Durchsicht des Wettersteinkalkes, also des Bleiberger Erzkalkes, aus der Nachbarschaft des Vorkommens der oben erwähnten eingewachsenen Wulfenite zeigte es sich, daß die Quarze in ganz ähnlicher Weise auftreten, wie die Wulfenite. In bezug auf letztere ist es aber durchaus nicht erforderlich, eine Molybdatzufuhr aus der Tiefe anzunehmen.

Die Frage nach der Art der Erzlösungen ist eine der schwierigsten der Lagerstättenlehre. Die

Möglichkeit einer Abscheidung von Wulfenit aus einer Alkalimolybdatlösung bei Zutritt von Kohlensäure, eine Erklärung, welche Cesaro gegeben und die leitend für spätere Ausführungen anderer Forscher (Dittler, Himmelbauer) war, kann prinzipiell nicht abgelehnt werden, auch wenn man sie durch keine weiteren Beweise stützen kann. Es ist mehr eine Gefühlssache, wenn man einer solchen Erklärung zustimmend oder ablehnend gegenübersteht.

In einer Zeit, in der die Gesetze der Tarnung, also der Bildung anormaler Mischkristalle allgemein bekannt wurden, hatte die Herleitung des Molybdängeltes aus einem primären Molybdänglanzgehalt des Bleiglanzes oder eines anderen Erzes viel für sich. Wäre der Molybdännachweis im Bleiglanz, besonders in jenem von Bleiberg, einwandfrei gelungen, so wäre die Frage der Molybdänherkunft längst als gelöst angesehen worden. Newhouse und Claussen konnten mit dem Quarzspektrograph im Bleiglanz amerikanischer Vorkommen neben einer Reihe anderer Elemente auch Molybdän nachweisen. Cissarz wies im Mansfelder Kupferschiefer ebenfalls gegen vierzig Elemente nach. Wäre der Nachweis dieser Spurenelemente für das Bleiberger Vorkommen von Bedeutung, so müßte der Nachweis von Molybdän bei der Menge des dort auftretenden Wulfenites längst gelungen sein. Tatsächlich fand man aber selbst in korrodierten Bleiglanzen, welche reichlich Wulfenitkristalle aufgewachsen hatten, kein Molybdän. Meixner untersuchte sogar die

Markasite von Bleiberg, wieder mit dem gleichen negativen Ergebnis. Der Einwand Hollers, Meixner habe ohne Bedacht auf die zonale Verteilung, also die primäre Teufe, die Proben entnommen, möchte der Verfasser nicht beistimmen. Die minimalen Beimengungen, die zu erwarten wären, werden wohl nicht als selbständige Komponente angesehen werden können; wäre das tatsächlich der Fall, so wäre das Molybdänsulfid infolge seiner wesentlich anderen Stellung in der Erzfolge eher als Beimengung der Zinkblende oder des ältesten Bleiglanzes zu erwarten, nicht aber, wie Holler meint, als Beimengung der herdfürnsten Erzabscheidungen. In den Tauern findet sich Molybdänit bisweilen mit Quarz in Gneis, also zumindest als eine pegmatisch-pneumatolytische Ausscheidung.

Trotz der wenig Erfolg versprechenden Aussichten versuchte der Verfasser den Bleiglanz von Bleiberg neuerdings auf Molybdän zu prüfen.

Ein Quarzspektrograph stand nicht zur Verfügung, es kam also nur der chemische Weg in Frage. Der Freiburger Aufschluß scheidet aus, da hierbei der Bleiglanz nicht aufgeschlossen wird. Mit Pyrosulfat wird der Bleiglanz zwar glatt aufgeschlossen, jedoch ist zu befürchten, daß das Bleisulfat das Molybdän vollständig mitreißt. Es wurde das Erz daher mit Natriumperoxyd und Soda im Eisentiegel aufgeschlossen. Der Eisentiegel war molybdänfrei. Etwa 1,5 g Bleiglanz wurden fein pulverisiert mit etwa der doppelten Menge Soda verrieben und nachher mit derselben Menge Natriumperoxyd vermischt. Man erhitzt langsam, bis unter leisem Zischen das Verbrennen des Bleiglanzes erfolgt. Nach dem Abschrecken löst man in etwa 100 cm³ Wasser, kocht auf, damit das Ferrihydroxyd in eine leichter filtrierbare Form übergeht, filtriert und versetzt das Filtrat, das durchaus nicht ganz klar sein braucht, mit gelbem Ammonsulfid, digeriert einige Zeit auf dem Wasserbad, läßt einige Stunden absetzen und filtriert abermals. Im Filtrat liegt das Molybdän als Thiomolybdät vor; damit ist die Trennung von der Hauptmasse erreicht. Aus der warmen Lösung wird das Molybdänsulfid mit dem Schwefel durch Ansäuern ausgefällt. Die Hauptmasse ist natürlich Schwefel, der sich bald zu Flocken ballt, welche auf ein kleines Filter gebracht werden. Dieses wird am besten im elektrischen Ofen bis zum Verbrennen des Schwefels und Verkohlen des Filters erhitzt. Die Temperatur soll nicht über 400° steigen, da sonst die Gefahr des Verflüchtigens besonders bei so kleinen Mengen von Molybdänsäure besteht. Das verkohlte Filter wird nun unter gelindem Erwärmen mit 2 bis 3 cm³ Ammoniak übergossen, die Lösung von den Filterresten trennt und mit Salzsäure schwach angesäuert. In dieser Lösung kann das Molybdän noch in außerordentlich starker Verdünnung mit Kaliumxanthogenat² nachgewiesen werden. Hierzu setzt man der Lösung eine Messerspitze Xanthogenat zu. Bei Gegenwart von Molybdän färbt sich die getrübbte Lösung violett. Ist viel Molybdän vorhanden, so bilden sich auf der Oberfläche der intensiv violetten Flüssigkeit violettbraune ölartige Tropfen. Bei sehr kleinen Mengen Molybdän erhält man eine zart-

violette Emulsion, welche nach einigen Minuten ausbleicht. Um einigermaßen den Molybdängehalt schätzen zu können, wurde eine Vergleichslösung hergestellt, welche gerade noch die Reaktion zeigt. Von einer Ammonmolybdatlösung, welche pro Kubikzentimeter 0,025 g MoO₃ enthält, wurde 1 cm³ auf 10 bzw. 20 l verdünnt; ein Kubikzentimeter der verdünnten Lösung enthält demnach 0,0000025 bzw. 0,0000012 g MoO₃. 3 cm³ einer solchen Lösung geben noch eine deutliche Reaktion; die Violett-färbung verblaßt in etwa 3 bis 5 Minuten. Ein positiv reagierender Bleiglanz wird etwa den gleichen Gehalt haben; das entspricht bei einer Einwaage von etwa 1 g 0,0005% MoO₃ bzw. MoS₂.

Es wurden nun einige Bleiglanze von verschiedenen Bleiberger Gruben auf Molybdän geprüft, und zwar:

Von der Grube Franz Josef bei km 2,8, III. Lauf Westen,

von der Grube Stefanie bei km 6,1, V. Lauf, III. Gang;

in beiden Fällen mit negativem Ergebnis. Eine Probe von der Grube Rudolf, V. Lauf Maschinen-gang war schwach positiv. Deutlich positiv war bisher lediglich ein Bleiglanz von der Grube Sandtnerin. Aber auch hier wird der Molybdängehalt kaum das Doppelte des Minimalwertes von 0,0005%, also 0,001% MoS₂ erreichen. Auf der Grube Sandtnerin tritt nun gerade relativ viel Gelbbleierz auf, so daß dieses trotz sorgfältiger Auslese doch noch eingeschlossen gewesen sein könnte. Eine Durchsicht einer größeren Anzahl Erzstufen und Gesteine zeigte, daß nicht selten vereinzelt kleine Wulfenitkristalle auftreten. Es ergibt sich somit, daß der Bleiglanz von Bleiberg mit großer Wahrscheinlichkeit keinen oder nur sehr geringen Molybdängehalt hat. Das stimmt mit dem Ergebnis anderer Autoren, sowie mit dem Ergebnis der Prüfung eines Bleiglanzes von Raibl und eines von Mies überein; auch hier war Molybdän nicht nachweisbar.

Ascendenz scheidet also bezüglich der Wulfenitbildung aus oder spielt nur eine ganz untergeordnete Rolle. Krusch weist auf den Molybdängehalt von Sedimenten, wie Kupferschiefer, Tone und oolitische Eisenerze, hin. Gerade tonige Sedimente enthalten, sowie sie bituminös sind, die Elemente Cu, Ni, V und Mo. Demnach war es naheliegend, das Nebengestein bzw. das Hangende der Bleiberger Lagerstätte auf Molybdän zu prüfen. Hierzu wurde der Stinkstein, das ist der bituminöse Hauptdolomit, vom V. Lauf der Grube Stefanie (bei km 6,1) untersucht. 100 g Stinkstein wurden zerkleinert und in Salzsäure gelöst, das dunkelbraune Bitumen mit Natriumperoxyd aufgeschlossen. Mit Kaliumxanthogenat wurde deutlich Molybdän nachgewiesen. Einen weit stärkeren Molybdängehalt hatte ein stark bituminöser Schiefer (Ölschiefer), den K. Stier vom Nordhang des Erlbachgrabens bei Kreuth aufsammlte. Der Molybdängehalt war in diesem Falle bereits so stark, daß eine Schätzung nicht mehr erfolgen kann.

Mit dem eindeutigen Nachweis des Molybdäns im Hangenden der Bleiberger Lagerstätte scheint

dem Verfasser die Frage nach der Herkunft des Molybdäns gelöst. Eine Reihe von Beobachtungen können nun zwanglos erklärt werden. Soweit die sauerstoffreichen molybdathaltigen Wässer in den Klüften oder Karstsystemen im Erzbereich absteigen konnten, ist die Bildungsmöglichkeit von Wulfenit bei ungefähr gleichzeitiger Auflösung von Bleiglanz gegeben. Anhaltspunkte für einen Zusammenhang von Cerussit- und Wulfenitbildung sind nicht zu finden. Wenn also reiche Stufen von Gelbbleierz auf korrodiertem Bleiglanz, der keine Spur von Molybdän, aber auch keinen Cerussit enthält, gefunden wurden, so ist diese Mineralkombination einfach durch Lösung des Bleiglanzes und Wachsen von Gelbbleierz in Abhängigkeit der zugeführten Molybdatmenge zu erklären. Die Farbe der Wulfenite wird, wie aus den Versuchen Wöhlers und Dittlers hervorgeht, sehr wahrscheinlich von einem Vanadinegehalt abhängen, welches Element, wie oben angegeben, ebenfalls charakteristisch für bituminöse Gesteine ist. Darin, sowie in vielen anderen Punkten stimmt der Verfasser der Auffassung Kruschs bei, so auch bezüglich der Erklärung der Entstehung der beinahe massigen eingewachsenen oder gangförmigen Wulfenite, die nicht mehr in direktem Zusammenhang mit dem Bleierz stehen. Abwandernde bleihaltige Lösungen können an anderen Orten oder später mit vadosen molybdathaltigen Lösungen zusammentreffen und unter Bildung von Gelbbleierz reagieren. Wie die Reaktionen im einzelnen ablaufen, wird man kaum mit Sicherheit angeben können.

Krusch stellt im Anschluß an Cesaro den Wulfenit und die Vanadate in eine Reihe mit Pyromorphit, also den sekundären Phosphaten im allgemeinen; prinzipiell ist ihre Entstehung analog.

Nicht immer wird man Molybdän oder Vanadin im Nachbargestein nachweisen können und doch können geringe Molybdatmengen, sobald sie mit Bleiglanz in Berührung kommen, die in den meisten Fällen dann als Seltenheit auftretenden Gelbbleierze bilden; hingegen ist es unwahrscheinlich, daß der im besten Falle 0,001% molybdänsäurehaltige Bleiglanz von Bleiberg lokal derartige Mengen Gelbbleierz zu bilden imstande ist; es wären zur Bildung von etwa 2 g Gelbbleierz 100 kg Bleiglanz notwendig.

Kalke, Mergel und Tone sind wohl in den meisten Fällen die Nachbar- oder Hangendgesteine von Bleilagerstätten oder sind letztere wenigstens gewesen. Man wird aber vielleicht nicht immer einen Molybdängehalt in einem Gestein suchen müssen, sondern in Analogie zu den Phosphaten als primär-organisch entstanden denken können. Damit wären die Wulfenitvorkommen letzten Endes mit den Vandinit- und Phosphatlagerstätten der Umgebung von Tsumeb in der Deutung Schneiderröhns gleichzustellen.

Literaturverzeichnis:

- ¹ P. Krusch: „Die metallischen Rohstoffe usw.“, 2. H. Molybdän, Monazit, Mesothorium. Verl. Enke, Stuttgart 1938. — ² Aus „Tabellen der Reagenzien für anorganische Analyse“, Akad.-Verl.-Ges. Leipzig 1938, S. 98.

Umschau.

Österreichs Salzindustrie in den letzten 10 Jahren.

Die Lage vor März 1938.

Unter dem Schutze des österreichischen Salzmonopols arbeiteten die Österreichischen Salinen vor dem Jahre 1938 als sogenannter kommerzialisierter Staatsbetrieb. Die sechs Sudhütten in Ebensee, Bad Ischl, Hallstatt, Bad Aussee, Hallein und Hall in Tirol mit zusammen 18 Feuerpfannen und einer Vakuumanlage mit einer gesamten Produktionskapazität von 110.000 t Salz im Jahre, sowie die fünf Salzbergbaue in den gleichen Orten, mit Ausnahme von Ebensee, mit einer Normalproduktion von jährlich 600.000 m³ Sole und rund 800 t Steinsalz wurden zentral von der in Wien befindlichen Generaldirektion der Österreichischen Salinen geleitet. Der Gesamtpersonalstand betrug vor dem März 1938 rund 1400 Mann.

Im Jahre 1937 waren die Betriebe in ihrer Gesamtheit mit rund 74% der vollen Salzerzeugungskapazität beschäftigt. Hievon entfielen rund 74.000 t = 91% auf die Deckung des österreichischen Inlandsbedarfes und 7000 t = 9% wurden in die Nachbarstaaten Jugoslawien und Ungarn exportiert. Von der erzeugten Sole wurden 54% (280.000 m³) für die Salzerzeugung verwendet, während 46% (240.000 m³) den angeschlossenen chemischen Industrien zugeführt wurden.

Trotz der außerordentlich hohen Sole- und Salzerzeugungskosten, welche einerseits durch die schwierigen Abbauverhältnisse relativ armer, entlegener Salzlagerstätten und andererseits durch die noch immer nicht vollendete Mechanisierung und Modernisierung der Salzerzeugungsbetriebe bedingt waren, erwachsen dem Staate durch die

geschützten Verkaufspreise aus dem Salzmonopol jährlich Einnahmen von 13 bis 15 Millionen Schilling.

In diesen wirtschaftlich gesunden Betriebsverhältnissen trat durch die Einverleibung Österreichs in das Deutsche Reich im März 1938 eine grundlegende, für die Salinen katastrophale Änderung ein. Die hohen österreichischen Salzverkaufspreise mußten mit Rücksicht auf die Größenverhältnisse der Salzindustrien in den beiden Ländern nach Auflassung der Zollgrenze an die wesentlich niedrigeren Verkaufspreise des Deutschen Reiches angeglichen werden. Als Folge dieser Preiserniedrigung, durch welche z. B. der Speisesalzpreis, ohne Berücksichtigung der Salzsteuer, von 564 S = 376 RM auf 70 RM pro Tonne oder um 81% herabgedrückt wurde, war aus dem finanziell aktiven österreichischen Salzmonopol ein passives Reichsunternehmen geworden, welches auf Reichszuschüsse im Betrage von rund 5 Millionen Reichsmark jährlich angewiesen war.

Außerdem war unter dem Druck des wirtschaftlich mächtigen deutschen Steinsalzsyndikates für den Bestand der damals „Ostmärkischen“ und später „Alpenländischen“ Salinen, für welche der Schutz durch das österreichische Salzmonopol weggefallen war, eine ungeheure Gefahr entstanden, die wohl nur den wenigsten österreichischen Salinisten im wirklichen Umfange bekannt gewesen ist. Es war daher die vordringlichste Aufgabe der Leitung der ehemaligen Österreichischen Salinen, trotz der vorerwähnten schwierigen Abbau- und Betriebsverhältnisse der alpinen Salzbergbaue und Sudhütten, durch ein geeignetes, umfassendes Reorganisationsprogramm die verhältnismäßig