

# DEHIDRATACIÓS KISÉRLETEK BAUXITOKKAL ÉS BAUXITÁSVÁNYOKKAL.

Írta: GYÖRKI JÓZSEF.\*

## DIE DEHYDRATATION DER BAUXITE UND BAUXIT- MINERALIEN.

Von Dipl. Ing. Chem. J. GYÖRKI.\*\*

(A 6.—8. ábrával. — Mit den Figuren 6.—8.)

Az a körülmény, hogy a bauxitok és aluminiumvasérccek geológiai eredete és kémiai összetétele nem teljesen tisztázott, továbbá hogy az aluminium, aluminiumoxyd, aluminiumchlorid, stb. előállításához a bauxitot előzetesen kémiai feldolgozás alá vetik, különös jelentőséget ad azoknak a módszereknek és kísérleteknek, melyek a bauxitokban foglalt tisztátalanságokat elkülöníteni, az aluminiumot és vasat — pedig a bauxitokat *vasércceknek* is kell tekinteni — szeparálni, illetve dúsítani igyekeznek. Ilyen irányban részemről (kovasavmentesítés) és mások részéről végzett kísérletek (vastalanítás) többé-kevésbbé negatív eredménnyel jártak. Ezek a gyenge, majdnem negatívnak nevezhető eredmények vezettek vissza a bauxit problémának oly módon való meggondolásához, hogy elsősorban magának a bauxitkőzetnek és a bauxitokat feltevés szerint alkotó ásványoknak tulajdonságait, összetételét kutassam. Feltehető ugyanis, hogy ezeknek ismerete alapján a szeparálás és koncentráció kérdését, ha nem is teljes sikerrel, el lehet dönteni, vagy legalább feleletet lehet adni arra a kérdésre, lehetséges-e egyáltalában ezeknek a folyamatoknak a keresztülvitele.

A kísérletek alapja az volt, hogy a bauxitokat alkotó ásványok kevés kivétellel hidratizálva vannak. Az aluminiumnak illetve aluminiumoxydnak hidratizált formái a diaspor (monohidrát,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), és a hydrargillit (trihidrát ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ )). A vasnak illetve a vasoxydnak hidratizált formája a limonit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ). A kovasavnak hidratvegyülete a kaolinnak megfelelő aluminium-

\* Előadta a Magyarhoni Földtani Társulat 1931. november 4.-i szakülésén.

\*\* Vorgetragen in der Fachsitzung der Ung. Geol. Gesellschaft am 4. November 1931.

hidroszilikát,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , és a kovasavhidrát,  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Eltekintve egyéb, alig tekintetbe jövő hidrátoktól, mint a chlorit, stb. ezek mellett a hidrát-ásványok mellett még nem hidratizált ásványok is feltételezhetők, illetve konstatálhatók — mineralogiailag — a bauxitokban. Így felvehetők az alumíniumoxyd — korund —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a vasoxid — hematit —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , a titánnak különböző vegyületei ill. ásványai, mint a  $\text{TiO}_2$  rutil és az ilmenit  $\text{FeTiO}_3$ .

A vizsgálatoknál, illetve kísérleteknél a kiinduló pont az a megfigyelés volt, hogy a tipikus bauxitásványok *hidrátok*. Így tehát a legtöbb *bauxitásványbau* (így nevezem a bauxitok tipikus ásványait) közös jellemvonás az OH-gyök jelenléte, a hidrát-tartalom és így magától adódik az a kutatási módszer, mely abban az ásványelegyben, melyet bauxitkőzet néven ismerünk, a hidrátok bomlása, a *dehidratizálás* alapján igyekszik tájékozódni.

P. GROTH szerint a mangánnak, vasnak, alumíniumnak, illetve ezek oxydhidrátjainak nem ismeretesek elegykristályai, hanem csak mechanikus keverékei. Eszerint az egyes hidratizált ásványok tanulmányozása, dehidratizálása módszert ad ezeknek az ásványoknak keverékekben, így tehát a bauxitkőzetben való megkeresésére.

Eltérőleg az eddigi kutatóktól, a víztelenítési folyamatokat oly módon kíséreltem meg szemlélhetővé tenni, hogy a víztelenítésnél nem az egyes hőfokokon kapott abszolút számokat, hanem a teljes izzítási veszteségre (összes  $\text{H}_2\text{O}$ ) számított *százalékos* értékeket vettem fel és ábrázoltam. Így jobban illusztrálható és többet magyarázó számokat és görbéket kaptam, mint azok, kik regisztráló hőmérővel az egyébként is késvé jelentkező endotermikus töréspontokat, illetve görbéket vették fel. Kísérleteim szerint minden egyes hidrát-ásvány *jóval előbb boulik* (dehidratizálódik), mint az a hőmérséki pont, mely mint töréspont a regisztrálásnál jelentkezik. Így a hydrargillit típusú bauxitokkal végzett kísérleteknél a hőabszorpciót  $310^\circ\text{C}$ -nál észlelték, ugyanigy a diaspornál  $340^\circ\text{C}$ -nál, holott kísérleteim tanúsága szerint ezeknél a hőfokoknál a hydrargillitnek, illetve diaspornak bomlása már igen előre haladott, úgy, hogy a követett módszer pontosabb és többet jelentő eredményeket adott.

A dehidratációs görbék és veliük kapcsolatosan végzett vizsgálatok világosságot derítenek a gánti bauxit kémiai és mineralógiai összetételére. Ha egyes szerzők mikroszkópi vizsgálattal és az izapolási maradékok vizsgálatánál találtak is *ásványokat*, a bauxitok lényegében ásványoknak nem tekinthető hidratizált és

nem hidratizált oxidoknak és hidroszilikátoknak elegyei, melyekben az alumínium oxidjai mindig hidratizálva, a vasnak oxidjai hidratizált és dehidratizált állapotban, a kovács — csekély kivétellel — mindig kötött állapotban fordul elő. A dehidratizációs kísérletek végeredményképen azt is megmagyarázzák, hogy miképen lehetséges az, hogy az alumíniumoxidhidrátok mellett a vasoxid dehidratizált állapotban is előfordulhat.

Kísérleteim eredményei a következőkben foglalhatók össze.

1. A dehidratációs számok és görbék alapján a bauxitokat felépítő hidratizált ásványokat, a bauxitásványokat, pontosan karakterizálni lehet. A diaspor, hydrargillit, kaolin és limonit dehidratációja határozott számokkal, illetve grafikonokkal karakterizálható.

2. A bauxitásványok, elsősorban a hydrargillit és diaspor jóval előbb bomlanak, mint az a hőfok, melyet más szerzők a regisztrált endotermikus töréspontok segítségével mértek, illetve megadtak.

3. Az alumíniumoxidtrihidrát (hydrargillit) és alumíniumoxidmonohidrát (diaspor) dehidratációs görbéi térbelileg teljesen el vannak választva. Bizonyult, hogy a hydrargillit görbéje, bár a dehidratációja már a monohidrát víztartalmáig ment — továbbra is a hydrargillit jellegzetes vonalán haladt tovább. Így az OH kötések helyzete a két ásványnál különböző.

4. Azáltal, hogy a kaolin víztelenedésekor a diaspor szerű alumíniumoxidmonohidrát válik le, érthető és természetes, hogy a kaolin dehidratációs görbéje második részletében *azonosan* halad a diaspor dehidratációs görbéjével.

5. A kaolin bomlása határozottan két részletben megy végbe. Első részletében a dehidratáció fokozatosan kissé elnyúló és hosszabb temperaturaközt jelentő vonalon, második részletében pedig határozottan futó, közel függőleges vonalon megy végbe. E szerint, szemben az eddigi felfogással, kísérleteim azt mutatják, hogy a két-két OH a kaolinmolekulában kétféleképen, nevezetesen az alumíniumhoz és silíciumhoz kötötten van jelen.

6. A bauxitokban lévő és az analízis szerint mint  $\text{SiO}_2$  kimutatott kovács legnagyobb része kötött állapotban, mint szilikát van jelen. *Szabad* állapotban, mint *kvarc*, csak igen kis mértékben, tized százalékokban található, illetve mutatható ki. Hidratizált állapotban, mint  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , szódával való kioldás útján meghatározva, ugyancsak kevés mennyiségben található, de lényeg-

ges az, hogy ilyen állapotban tényleg jelen van, egyik mintánál 1.58% mennyiségben.

7. A bauxitok dehidratációs görbéi pontosan elárulják a bennük lévő bauxitásványokat. Itt nem az ásványjelleg van a hangsúly, hanem azon, hogy megkapjuk ezeknek a hidratizált ásványoknak megfelelő görbéket.

8. A bauxitok dehidratációs görbéi karakterisztikusan a diasport, illetve az alumíniumoxidmonohidrátot mutatják, mint a legtipikusabb bauxitásványt, de azt is feltűntetik, hogy a hydrargillit, illetve helyesebben az alumíniumoxidtrihidrát sem zárható ki egyes kivételes esetben, különösen ott, hol a limonit is kimutatható. A vasoxid úgy limonit, mint hematit, illetve helyesebben úgy hidratizált, mint dehidratizált állapotban előfordul, azaz kimutatható.

9. A kötött kovásv (SiO<sub>2</sub>) szilikátja az Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2 SiO<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O-nak, a kaolinnak megfelelő alumíniumhidroszilikát.

10. A timföldre számított hidrátban a teoretikus 0.1767 számmal szemben 0.2—0.5-as értékszámokat kapunk. A dehidratációs görbék szerint a kimutatott föbbletvíz absorbeált víztől származik (gélvíz). Az absorbeált víz az alumíniumhidroszilikáttal hozható összefüggésbe, úgy hogy ennek összetételét helyesen így írhatnók fel: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2 SiO<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O · x H<sub>2</sub>O.

11. Mint hogy minden mesterségesen leválasztott alumíniumhidroxid a kihevítésnél *monohidrátot* ad, a dehidratációnál jelentkező diasporttípus, valamint az absorbeált víz jelenléte arra vall, hogy a gánti bauxit a természetben egykor lefolyt kémiai folyamatok eredménye, mikor egyúttal alumíniumhidroszilikát is keletkezhetett. Ha ilyen mesterségesen, vagy a természetben keletkezett hidrátok kb. 300° C-ra felhevülnek, bennük limonit, vagy hydrargillit típusú hidrátok már nem lehetnek, mert ezek az ásványok, vagy vegyületek a dehidratációs kísérletek szerint e temperaturán vizüknek jelentékeny részét már elvesztik. Ez a magyarázata annak, hogy a bauxitokban, mint erősen hidratizált közetekben, a hidratizált alumíniumoxyd mellett a vasoxydot gyakran és legtöbbször nem hidratizált formában találjuk.

A gánti bauxitokban identifikált vegyületek *ásványjellegét* nem tartom megállapíthatónak, ha bennük egyesek diasport, vagy hydrargillitet vélnek is találni. A gánti bauxit a természetben lefolyt kémiai reakciók eredményeként fellépett vegyületek keveréke (elegye).

Der Umstand, dass der geologische Ursprung und der chemische und mineralogische Aufbau der Bauxite noch nicht vollkommen erklärt ist, weiters daß die Reinaluminium-,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -,  $\text{AlCl}_3$ -, etc. Erzeugung eine chemische Vorbehandlung der Bauxite verlangt, verleiht eine besondere Bedeutung jenen Verfahren, welche die im Bauxit vorhandenen Verunreinigungen zu trennen versuchen. Der Bauxit ist in erster Linie ein Aluminiumerz, die Konzentrierung des Aluminiumoxids wäre also die vorwiegendste Aufgabe, aber — und das muß in Ungarn besonders betont werden — Bauxit ist auch ein Eisenerz, neben der Trennung der Verunreinigungen ist also auch die Separation des Aluminiums und Eisens von großer Bedeutung. Von mir in dieser Richtung geführte Versuche, die sich speziell auf den kieselsäurereichen ungarischen transdanubischen Bauxit beziehen, ergeben,<sup>1</sup> daß es Bauxite gibt, welche zur Konzentration ungeeignet sind. Die von amerikanischer Seite geführten Versuche<sup>2</sup> betreffs der Konzentration und Separation der Bauxite haben auch ein schwaches Resultat ergeben, wodurch mir meine damaligen negativen Ergebnisse gerechtfertigt wurden. Diese schwachen, beinahe als negativ anzusehenden Ergebnisse haben mich veranlaßt, den Bauxit seiner chemischen und mineralogischen Zusammensetzung nach zu untersuchen. Es war nämlich meine Überzeugung, daß auf Grund dieser Kenntnisse die Frage der Separation und Konzentration, wenn auch nicht endgültig, wenigstens soweit beantwortet werden kann, ob überhaupt die Durchführung dieser Prozesse möglich ist.

Noch Anfangs dieses Jahrhunderts wurde Bauxit mit der Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  als ein Bihydrat aufgefaßt. So erwähnt das Lehrbuch TREADWELL'S<sup>3</sup> den Bauxit als ein Aluminiummineral neben Diaspor und Hydrargillit. Doch ist der Bauxit nicht so einfach zu definieren.

In dem Biharer Vorkommen hat SZÁDECZKY<sup>4</sup> schon in 1905 durch mikroskopische Untersuchungen die Gegenwart verschiedener Minerale festgestellt. Er registriert die folgenden Typen und Minerale:

<sup>1</sup> J. GYÖRKI: A magyar bauxitkérdés (Die Ung. Bauxitfrage) Vegyi Ipar 1926.

<sup>2</sup> B. W. GANDRUD AND FRED. D. DE VANAY: Bauxite and Float-and-Sink Fractionations and Flotation Experiments, USA. Bureau of Mines.

<sup>3</sup> TREADWELL: Lehrbuch der Analyt. Chemie I. Aluminium.

<sup>4</sup> J. SZÁDECZKY: A biharhegység alumíniumércéről, Földtani Közlöny 1905., 35., 215.

1. Aluminiumverbindungen: *Korund*  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , *Diaspor*  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , *Hydrargillit*,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ .
2. Eisenverbindungen: *Magnetit*  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , *Hämatit*  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , *Goethit*  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , *Limonit*  $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , *Ilmenit*  $(\text{Fe}, \text{Ti})_2\text{O}_3$ .
3. Kieselsäureverbindungen: *Quarz*  $\text{SiO}_2$ , *Chlorit*  $5 \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{SiO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , *Glimmer* etc.

Was die transdanubischen Bauxitvorkommen betrifft, das heißt speziell die Vorkommen von Gánt, so wurden in den Schlämmrückständen dieselben Minerale gefunden.<sup>5</sup> Weder SZÁDECZKY, noch andere Autoren haben aber auf die Tatsache hingewiesen, daß sowohl in den Biharer Vorkommen, wie auch im Bauxit von transdanubischer Herkunft (Gánt und andere Vorkommen) ein ganz typischer Bestandteil vorkommt, und zwar zur dritten Gruppe gehöriges Kaolin ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) und höhere Hydrate, z. B. Halloysit.

Nach meinen Untersuchungen hat es sich herausgestellt, daß in unseren Bauxiten der als Quarz gegenwärtige  $\text{SiO}_2$ -Gehalt eine nebensächliche Rolle spielt, da die Kieselsäure größtenteils gebunden vorkommt, und zwar als Aluminiumhydrosilikat.

Nachdem die Gegenwart von Korund von keiner Bedeutung ist, können wir sagen, daß die typischen Bauxitminerale hauptsächlich Hydrate sind.

HARRASOWITZ<sup>6</sup> bezeichnet die Bauxite gegenüber den Lateriten, die er als Trihydrate auffaßt, als Monohydrate. Da aber unter Bauxit oft lateritartige Gesteine verstanden werden, wie auch meine Versuche ergeben haben, kann man die Bauxite auch nicht als einfache Monohydrate bezeichnen.

Eine Tatsache ist, daß im Bauxit zahlreiche Minerale, das heißt Verbindungen anzutreffen sind, welche größtenteils darin übereinstimmen, daß sie hydratisiert sind. Diese Verbindungen sind in erster Reihe das Mono- und Trihydrat vom Aluminiumoxid, also mineralogisch *Diaspor* und *Hydrargillit*, zweitens die Hydrate des Eisenoxids, die in der Mineralogie als *Goethit* und *Limonit* bekannt sind. Neben diesen Oxidhydraten, zu welchen sich noch Titanoxidhydrat gesellt, erlangen die Kieselsäurehydrate und Aluminiumhydrosilikate die größte Bedeutung, von

<sup>5</sup> I. POBOZSNY: A Vérteshegység bauxittelepei, Földtani Szemle, 1928., 31.

<sup>6</sup> HERMANN HARRASOWITZ: Laterit, Material und Versuch erdgesch. Auswertung. 1926.

denen als typischster Vertreter Kaolin ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) schon oben erwähnt wurde.

Demnach ist also die OH-Wurzel (der Hydratgehalt) in den meisten Bauxitmineralen ein gemeinsames Merkmal und daraus ergibt sich von selbst eine Forschungsmethode, die auf Grund der *Dehydratisation* sich orientieren will.

Nach P. GROTH<sup>7</sup> sind Mischkristalle von  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  unbekannt, diese bilden bloß mechanische Gemenge und so ist die Prüfung der hydratisierten Minerale auch vom mineralogischen Gesichtspunkt begründet, um in den Gemischen dieser Minerale, also im Bauxit selbst die Minerale als Bestandteile auffinden zu können.

Was das eine typische Bauxitmineral, den Diaspor betrifft, finden wir schon im Jahre 1892 eine Spur, die sich auf die Dehydratation beziehen läßt. THUGUT<sup>8</sup> hat die Hydratisation des Korunds gesucht und auf Grund dessen glaubt er, daß die Bindung des OH, bzw. Hydratwassers des Diaspors auf zweierlei Weise erfolgt.

Noch weiter reichen die Untersuchungen zurück, welche sich mit der Dehydratisation des Kaolins beschäftigen.<sup>9</sup> LE CHATELIER hat schon in 1887 festgestellt, daß Kaolin sein Hydratwasser bei  $500^\circ$  abgibt und bei  $800^\circ$  C fixiert er noch einen kritischen Punkt. Er hat auch festgestellt, daß der erste kritische Punkt endotherm, der zweite exotherm ist.<sup>10</sup>

Später findet sich ein Autor, der dem im Kaolin (Kaolinit) vorhandenen OH zweiartige Bindung zuerkennt, aber neuere Autoren, wie RIEKE,<sup>11</sup> MELLOR u. HOLDCROFT,<sup>12</sup> WOHLIN<sup>13</sup> bewiesen, daß Kaolin sein Wasser sukzessive abgibt, infolgedessen beide OH symmetrisch gebunden sein müßten. *Wie ich später durch meine Versuche beweisen werde, ist die Wasserabgabe des Kaolins nicht gleichmäßig, der Wasserverlust erfolgt in zwei Phasen. Die*

<sup>7</sup> DOELTER: Handbuch der Mineralchemie III.

<sup>8</sup> St. J. THUGUT: Mineralchem. Studien. Siehe bei Diaspor.

<sup>9</sup> H. LE CHATELIER: Bull. Soc. Min. 1887., 10., 207.

<sup>10</sup> Ich beschäftige mich in meiner Forschungsarbeit nicht mit den exothermischen Erscheinungen.

<sup>11</sup> RIEKE: Beobachtungen über den Glühverlust von Kaolinen und Tonen, Sprechsaal, 1911., XXXIV. 44—45.

<sup>12</sup> J. W. MELLOR u. A. D. HOLDCROFT: Sprechsaal, 1911., Nr. 39. Die Chemische Konstitution des Kaolinitmoleküls.

<sup>13</sup> R. WOHLIN: Beiträge zur Kenntnis der thermischen Analyse von Tonen, Bauxiten und einigen verwandten Körpern, Sprechsaal, 1913., 46., Nr. 47—51.

erste (genau 50%) ist weniger scharf, ein sich langausdehnender Vorgang, in der zweiten Phase entweicht das Wasser innerhalb genau meßbarer Temperaturgrenzen (50%). Meiner Ansicht nach, und wie es meine Versuche beweisen, sind die im Kaolinmolekül vorhandenen je zwei OH-Wurzeln getrennt an Aluminium und Silizium gebunden.

Nach den mit verschiedenen Materialien durchgeführten Untersuchungen von RIEKE, hat R. WOHLIN Dehydratisationsversuche nach der Methode von LE CHATELIER angestellt und zwar schon mit Bauxiten. WOHLIN hat in einer Zeitperiode von 75 Minuten die Substanz entwässert und mit einem Registrierthermometer die Erwärmung fixiert. Die so gewonnene Kurve wurde mit der Erwärmungskurve des leeren Ofens verglichen. Als Ergebnis der mit 8 verschiedenen Tonmaterialien ausgeführten Versuche hat er die Wärmeabsorption zwischen 570° und 690° C bestimmt. (Mittelwert 580° C.) Dieser Versuchsreihe folgten Versuche mit reinem Diaspor und Bauxit. Abgesehen von den auftretenden exothermischen Erscheinungen lassen sich die Ergebnisse WOHLIN's im Nachfolgenden zusammenstellen:

Die Wärmeabsorption erfolgt bei einem Teil der Bauxite bei 540° (Diaspor-Typus), beim anderen bei 510° (Hydrargillit-Typus). Er stellt fest, daß die Laterite ebenfalls Kaolin und Aluminiumoxidmenohydrat enthalten und daß beide Bauxitarten die gleiche exothermische Erscheinung aufweisen, wie Kaolin (960°), woraus WOHLIN auf die Gegenwart der Kieselsäure in Kaolinform schließt. *Was dieses letzte Ergebnis betrifft, geben meine Versuche einen durchschlagenden Beweis.*

Unabhängig von den obenerwähnten Versuchen, begann ich Experimente bezüglich der Zusammensetzung und Dehydratisierung von ungarischen Bauxiten. Hierbei wollte ich neben der unerläßlichen Vollanalyse der Bauxite auch die Frage der im Bauxit vorhandenen Kieselsäure klären u. zw. durch die Bestimmung des Quarzes und der löslichen Kieselsäure.

Abweichend von den bisherigen Forschern habe ich die Erwärmungs- und Entwässerungsvorgänge dadurch anschaulicher zu machen versucht, daß ich nicht die absoluten Zahlen angebe, die ich gelegentlich der Entwässerung bei den einzelnen Temperaturen gewonnen habe, sondern den Glühverlust (H<sub>2</sub>O-Gehalt) in Prozenten (Gesamtglühverlust = 100%). So erhielt ich mehr sagende Zahlen und anschaulichere Kurven wie jene Autoren, die mit einem Registrierthermometer arbeiteten, da bei der Registrie-

nung sowohl die endothermischen, wie auch die exothermischen Punkte *immer verspätet* fixierbar sind. *Jedes Hydratmineral und jeder Bauxit zerfällt, entwässert sich viel eher*, als beim Temperaturgrad, welcher als kritischer Punkt bei der Registriermethode zur Erscheinung tritt.

Die einzelnen Wasserverluste habe ich für je 25° C., oft auch innerhalb dieses Interwalls gemessen.<sup>14</sup> Die mitgeteilten Daten sind Mittelwerte, ich kann aber konstatieren, daß die Versuche bezüglich der Wiederholbarkeit nichts zu wünschen übrig lassen. Die Erwärmung habe ich in einem elektrischen Rohrofen durchgeführt, die Versuchsmaterialien (Mineral oder Bauxit) wurden in einem Porzellanschiffchen eingeführt, und zwar in der Weise, daß die Lötstelle des Meßdrahtes genau über der Mitte des Schiffchens zu liegen kam. Im Ofen wurden auf einmal 2 Schiffchen nebeneinander untergebracht und oft wurden in die beiden Schiffchen zwei verschiedene Materialien gelegt. Die vom Material abhängigen Unterschiede dieser Messungen gaben einen Beweis für die Richtigkeit meiner Resultate.

Bei den einzelnen Temperaturgraden verweilte die Substanz 30 Minuten lang. Am Anfang danerte die Erhitzung bei demselben Temperaturgrad eine Stunde lang, aber mehrere Messungen haben erwiesen, daß auch eine kürzere Zeitperiode genügt. Meine Versuche haben gezeigt, daß ein weiterer Wasserverlust nur durch Erhöhung der Temperatur zu erreichen war. Die Versuche, bezw. Messungen RIEKE's haben mich bei meinen diesbezüglichen Feststellungen unterstützt. Dort, wo der Verlauf der Reaktion zu rapid war, wurden auch innerhalb der gewöhnlichen 25° Erwärmungsabständen Messungen eingeschaltet, so daß selbst diese Stellen mit ausreichender Genauigkeit festgestellt wurden.

Die Ergebnisse meiner Versuche, die ich mit Bauxitmineralien (Hydrargillit, Diaspor, Limonit, Kaolin) und Bauxiten durchgeführt habe, sind im Nachfolgenden enthalten.

### 1. Hydrargillit.

Die chemische Zusammensetzung des Hydrargillits ist mit der Formel  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  zu bezeichnen, er ist also das Trihydrat des Aluminiumoxids. Über die mineralogischen Eigenschaften, und die chemische Zusammensetzung der in der Natur vorkommenden Hydrargillite gibt eine ausgedehnte Literatur Auskunft.<sup>15</sup>

<sup>14</sup> Bei den Messungen war mir Herr Dipl. Ing. Chemiker TIBOR PAPP behilflich.

<sup>15</sup> DOELTER: Handbuch der Mineralchemie, Band Nr. III.

Der bei meinen Versuchen gebrauchte Hydrargillit<sup>16</sup> war von grauer Farbe, gleichmäßiger Tafelung. (Der Hydrargillit kristallisiert im monoklinen System.)

Das Versuchsmaterial (Hydrargillit) zeigte die folgende Zusammensetzung:

Glühverlust: 54·80%.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 65·96%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : Spur.,  
 $\text{SiO}_2$ : 1·56%.

Das theoretische Trihydrat enthält 64·51%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 54·58%  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Zusammensetzung meines Hydrargillits nähert sich demnach, abgesehen von dem Kieselsäure-Gehalt, der Zusammensetzung des reinen Hydrargillits. Dies ist wichtig, weil Hydrargillit ein seltenes Mineral ist, und auch die mineralogische Literatur keine reineren Hydrargillite aufzuweisen hat; es ist aber auch deswegen wichtig, weil diese von mir durchgeführten Versuche die ersten in dieser Richtung sind, da selbst WOHLIN die Erwärmungskurve vom Hydrargillit nicht konstruieren konnte.<sup>17</sup>

Die Dehydratationsresultate des reinen Hydrargillits zeigt die Tabelle Nr. 4 bei der graphischen Darstellung „1“ (Fig. 6—8.).

Die vollständige Entwässerung kann — trotzdem bis 550° C. mehr als 90% des Wassergehaltes entfernt werden — nur durch die Erhitzung auf eine bedeutend höhere Temperatur erreicht werden. Die Messungen der Entwässerung als endothermischer Reaktion haben die Wärmeabsorption bei den Bauxiten vom Hydrargillit-Typus im Verlauf der Erhitzungsversuche bei 510° C. ergeben. *Dagegen* sehen wir aus meinen Daten, daß die Zersetzung des Hydrargillits schon bei 250° C. respektive *noch früher* beginnt; bei dieser Temperatur entfernt sich mehr als 10% des Wassergehaltes. Vor der beobachteten Wärmeabsorptionstemperatur verliert der Hydrargillit mehr als 80% seines Wassergehaltes, über 510° C. kann die Entwässerung nur mehr mit starker Steigerung der Temperatur fortgesetzt, resp. beendet werden.

Die von mir konstruierten Kurven liefern somit entschieden ein charakteristischeres und zu Folgerungen geeigneteres Bild, als die mit der Methode LE CHATELIER'S aufgenommenen Erhitzungskurven. Nach eigenen Daten von WOHLIN zeigten sich schon bis 500° C mehr als 55% des Gesamtglühverlustes (Georgia-Bauxit, Nr. 9.). Auch das rechtfertigt meine Messungsdaten und Feststellungen.

<sup>16</sup> Ich erhielt meinen Hydrargillit aus der Sammlung des Ung. National Museums durch Herrn DR. V. ZSIVNY, Fundort: Brasilien.

<sup>17</sup> l. c. Nr. 50., Seite 767.

Wenn wir die von mir aufgenommene Kurve des Hydrargillits betrachten, sehen wir, daß diese vom 0-Punkt angefangen sehr langsam steigt, bis sie endlich charakteristischerweise ins Senkrechte übergeht. Die Kurve zeigt offensichtlich, daß der Hydrargillit vorher seinen Wassergehalt verliert, *schneller* zu entwässern ist, als bei  $510^{\circ}$  C; bei 80% Wasserverlust dagegen verliert die Kurve ihren Charakter, um sich ähnlich wie bei den übrigen Hydratmineralien sehr träge dem Endpunkt zu nähern.

Mit Recht taucht die Frage auf ob, wenn der Hydrargillit bei der gesteigerten Entwässerung die Zusammensetzung des Mono-

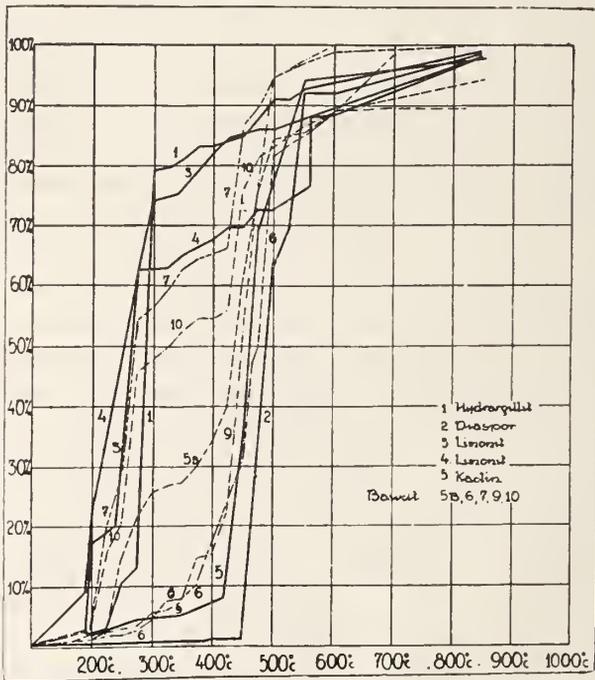


Fig. 6.

hydrates erreicht, die weitere Entwässerung so verläuft, wie die des Diaspors?

Es ist leicht auszurechnen, daß das theoretisch 54.59% Wasser enthaltende Trihydrat von seinem Gewicht etwa 25% Wasser verlieren muß, um sich in ein Monohydrat zu verwandeln. Auf Wassergehalt umgerechnet ist das ein Verlust von 66%. Wenn wir die Entwässerungskurve des Hydrargillits und Diaspors betrachten, sehen wir, daß der Hydrargillit schon bei  $500^{\circ}$ , resp. bis  $510^{\circ}$  C, etwa 80% seines Wassergehaltes verliert, wogegen beim

Diaspor die Kurve bei dieser Temperatur noch gar nicht steigt, ja sogar dieses Mineral bei  $500^{\circ}$  C. noch unverändert ist, während das numerisch in Monohydrat umgewandelte Hydrargillit schon bis  $300^{\circ}$  C. eine 66% stark übersteigende weitere Zersetzung erleidet. Diese meine Feststellung stimmt mit den Versuchen von WOHLIN mit Bauxiten vom Hydrargillit- und Diaspor-Typus, resp. mit seinen Folgerungen aus den Erhitzungskurven überein.<sup>18</sup> ..Weiters geht aus den Erhitzungskurven klar hervor, daß die Bauxite vom Hydrargillit-Typus beim Erhitzen ihr Wasser nicht derart abgeben, daß sie schließlich die Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

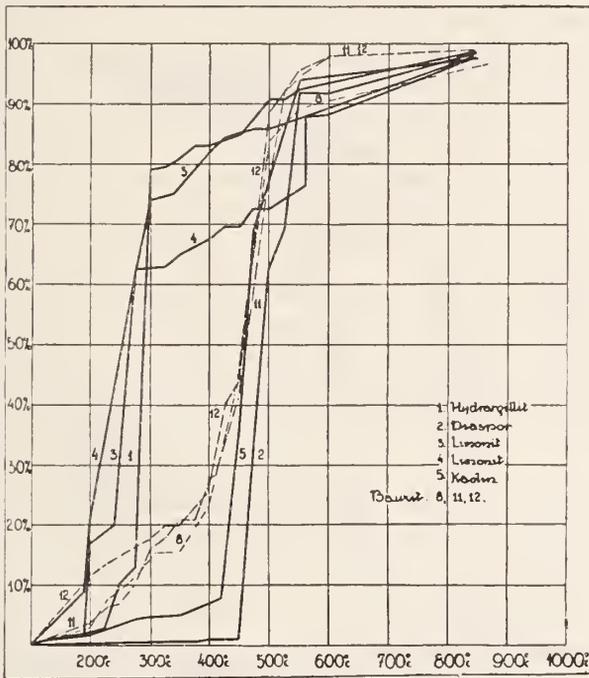


Fig. 7.

hätten, also dem Diaspor-Typus zustreben würden, sondern daß sie ihr Wasser innerhalb eines bei  $310^{\circ}$  C liegenden geringen Temperaturintervalles abgeben. Es ist also eine scharfe Grenze bezüglich der Zersetzungstemperatur zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Bauxiten und  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -Bauxiten gegeben.“ Das dokumentiert mein Entwässerungsversuch mit reinem Hydrargillit, aber ich betone, daß die Zersetzung des Hydrargillits auch schon unter  $310^{\circ}$  C

<sup>18</sup> I. c. No. 51., Seite 751.

sehr bedeutend ist. Obiger Satz müßte also richtig so konzipiert werden: Dessen ungeachtet, daß bei der Erhitzung des Hydrargillits die Zusammensetzung die  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Formel erreicht, ist trotzdem keine dem Diaspor entsprechende Verbindung gegenwärtig, sondern der Trihydrat-Charakter des Rückstandes bleibt auch weiter bestehen.

## 2. Diaspor.

Meine Diaspor-Probe<sup>19</sup> stammt aus Chester (Massachusetts), die Zusammensetzung ist nach meiner Analyse die folgende:

$\text{Al}_2\text{O}_3$  : 85·12%. Glühverlust ( $\text{H}_2\text{O}$ ) : 14·88%

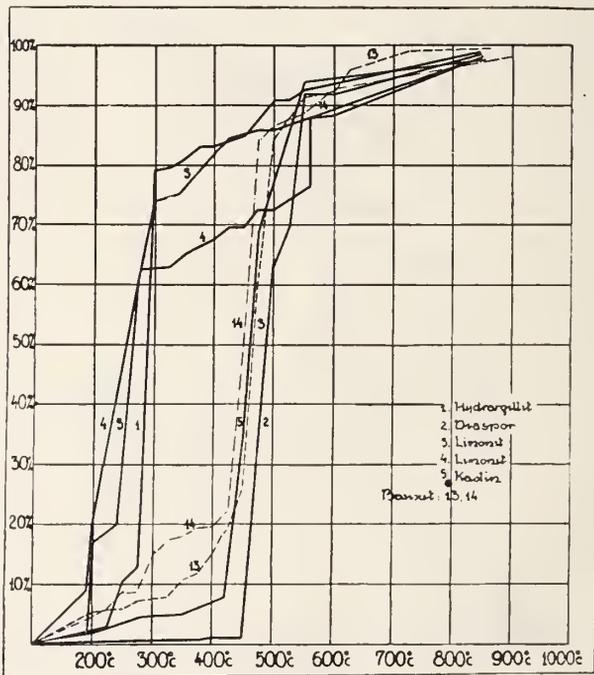


Fig. 8.

was annähernd der Zusammensetzung des theoretischen Diaspors, bezw. Aluminiumoxidmonohydrates entspricht, welches neben 85·01%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 14·99%  $\text{H}_2\text{O}$  enthält. In meiner Probe konnte weder Eisen, noch Kieselsäure nachgewiesen werden. Diaspor kann mit der Formel  $\text{AlHO}_2$  bezeichnet werden, kristallisiert im rhombischen System. Die Tatsache, daß das Wasser des Hydrargillits

<sup>19</sup> Aus der Mineralsammlung des Ung. National Museums von HERRN DR. V. ZSIVNY.

anch dann, wenn es numerisch dem Wassergehalt des Monohydrats gleichkommt, im Charakter vollständig anders ist, läßt darauf schließen, daß der Wassergehalt, resp. OH-Gehalt in verschiedener Weise gebunden ist.

Meine Dehydratisierungsergebnisse mit reinem Diaspor zeigt die Tab. Nr. 4, graphische Darstellung: „2“ (Fig. 6.—8.).

Der Gesamtglühverlust 14.88% (entsprechend 100%) kann nur bei höherer Temperatur erreicht werden.

Aus den Versuchsdaten, sowie aus der auf Grund der Zahlen angefertigten Kurve erhellt, daß der Diaspor bis 575° C ganz unverändert bleibt, weil der sonst schon bei 180° C sich zeigende Wasserverlust von 0.41% nur 0.06% bedeutet, wenn wir den Glühverlust nicht auf 100%, sondern nur das tatsächlich entfernte Wasser rechnen. Die Zersetzung des Diaspors beginnt langsam bei 400° C, mehr als 60% des Wassergehaltes kann bei 500° C vertrieben werden, bei 525° C beträgt der Wasserverlust schon nahezu 70%. Die Zersetzung, also die *Dehydration des Diaspors* beginnt somit schon *bedeutend früher*, als es die Erhitzungskurve als Brechpunkt in Verbindung mit dem mit der Dehydratisierung einhergehenden endothermischen Prozesse zeigt. Diese Methode zeigt also die Dehydratation *nur verspätet*, weil doch früher eine bedeutendere Wassermenge aus dem Diaspor entweicht, als wie bei dem Brechpunkt. *Nach diesem* entfernen sich nur mehr 20 weitere %-e des Wassers.

Nach der Wärmeabsorptionsregistrieremethode wäre 540° C die Zersetzungstemperatur des Diaspors, nach meiner Messung aber nähert sich die Entwässerung bei dieser Temperatur bereits ihrem Ende, da die Entwässerung, wie wir sehen, schon bei 500° sehr kräftig ist.

Nach dem Zeugnis der Kurve verliert der Diaspor seinen Wassergehalt sehr entschieden innerhalb *eines* Temperaturintervalls, es kann also der Folgerung THUGUT's,<sup>20</sup> die er auf die Hydratisierung des Korunds basiert hatte, namentlich, daß Diaspor *zweierlei OH-Bindungen* hätte, überhaupt kein Platz eingeräumt werden.

#### 5. 4. Limonit.

Die in der Natur vorhandenen Limonite zeigen eine sehr verschiedene Zusammensetzung, deshalb habe ich gleich zwei Arten von verschiedenem mineralogischem Charakter untersucht.

<sup>20</sup> St. J. THUGUT: Mineralchemische Studien IV. Umwandlungen des Korunds und des Diaspors. Zschr. für anorg. Chemie, 1892., II. S. 144.

Der eine, den ich in der Serie als No. 5 bezeichnet habe, zeigt den *Glaskopf*-Charakter, der andere, in der Serie mit No. 4 bezeichnete, ist ein *Brauneisenerz* aus der Zips.<sup>21</sup>

Die chemische Untersuchung der Limonit-Proben No. 5 und 4 ergab folgendes Resultat:

Probe:	H <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
No. 5	11·25%	85·88%	—	2·56%
No. 4	15·00%	81·91%	0·85%	4·25%

Nach der Analyse ist im Limonit No. 5 das Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O = 1·0 : 1·1, also diese Probe entspräche der Zusammensetzung Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O, bei No. 4 ist das Verhältnis 2·0 : 2·8, diese Probe kann somit als 2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O aufgefaßt werden. Tatsache ist, daß die zweierlei Limonite sich bei der Dehydratisation auf zweierlei Weise verhalten.

Die Dehydratisationsdaten zeigt die Tab. 4, die Kurven sind mit „5“ und „4“ bezeichnet (Fig. 6.—8.).

Wie wir sehen, ist es eine sehr charakteristische Eigenschaft der Limonite, daß ihre Dehydratisationskurve vollständig vom Diaspor abgetrennt ist. Nicht so verhält es sich dem Hydrargillit gegenüber, während aber beim Hydrargillit bis 250° noch keine Entwässerung zu beobachten ist, kann bei den Limoniten schon ein bedeutender Teil des Wassergehaltes bei dieser Temperatur entfernt werden. Trotzdem aber die Kurve des Limonits weniger markant ist, als die des Hydrargillits, liefert die Dehydratisation der beiden Minerale keine vollkommen sichere Grundlage zur Entscheidung der Frage, ob ein untersuchter Bauxit Hydrargillit oder Limonit enthält. So kann z. B. bei den Bauxiten No. 7 und No. 10 die Zusammensetzung rein auf Grund der Kurven nicht entschieden werden.

Wenn wir die 2 Limonite vergleichen, sehen wir, daß der Glaskopf, welcher nach der Analyse Monohydrat ist, eine markantere Linie zeigt, als das Brauneisenerz, No. 4.

### 5. Kaolin.

Das Aluminiumhydroxilikat von der Zusammensetzung Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2 SiO<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, dem mineralogisch das im monoklinen System kristallisierte, und auch im kolloiden Zustand optisch als solcher qualifizierbare *Kaolin* entspricht, gehört zu den typischsten

<sup>21</sup> No. 5 stammt aus der Sammlung des Ung. National Museums von DR. V. ZSIVNY, No. 4 aus dem Ung. Geolog. Institut, von Herrn DR. K. EMSZT.

Bauxit-Mineralien. Die Untersuchung des Kaolins (der reinen „Tonsubstanz“) bei hoher Temperatur blickt schon auf eine große Vergangenheit zurück. Man kann behaupten, daß gerade die mit Kaolin (Tonen) ausgeführten Dehydratisationsversuche uns zur Frage der Dehydratisation von Bauxit und Bauxitmineralien geführt haben. Bezüglich der früheren Untersuchungen verweise ich auf die Arbeit RIEKE's.<sup>22</sup> Es müssen aber LE CHATELIER, der zuerst Versuche ausführte und die schon erwähnten englischen Forscher MELLOR und HOLDCROFT besonders hervorgehoben werden.

Zu den im einleitenden Teile angeführten Daten erwähne ich nachträglich, daß RIEKE bei einzelnen Kaolinen unsichere Brechpunkte resp. Linien beobachtet hat, woraus er folgerte, daß in diesen nicht die dem Kaolin entsprechende Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  gegenwärtig ist, sondern die STREMMER'schen Hydroxide von Gel-Charakter.<sup>23</sup> Übrigens hat RIEKE, wie ich erwähnte, den Brechpunkt bei  $560^\circ$  beobachtet und festgestellt, daß die letzten Spuren des Wassers sehr schwer auszutreiben sind, was ich bei sämtlichen Bauxiten und Bauxitmineralien gleichfalls festgestellt habe. Die Resultate geben keinen Anhaltspunkt dafür, daß im Kaolin zweierlei OH-Bindung gegenwärtig wäre.<sup>24</sup>

WOHLIN stellt fest, daß bei Tonen die Registrierung der Wärmeabsorption umso genauer ist, je mehr Tonsubstanz sie enthalten. Schon im Verlauf meiner mit dem Sárospataker Kaolin durchgeführten Untersuchungen<sup>25</sup> habe ich festgestellt, daß die auf Kaoline, oder Kaolinerden bezüglichen Daten immer auch daraufhin geprüft werden müssen, ob die Probe das reine, der Formel  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entsprechende Kaolinmaterial enthält. Auf dieser Grundlage habe ich vom Sárospataker Kaolin bewiesen, daß es dem anerkannten Zettlitzer Kaolin gleichwertig ist, wenn beide Materialien bis zur 100%-igen Reinheit geschlämmt sind. Deshalb können meiner Ansicht nach die Feststellungen, nach welchen im Kaolinmolekül die zwei OH nicht in zweierleiweise gebunden wären, auf mit unreinen Materialien ausgeführte Versuche zurückgeführt werden.

<sup>22</sup> Siehe bei <sup>11</sup>.

<sup>23</sup> H. STREMMER: Zur Klassifikation der Tone, Chemiker Ztg. 1911., 59., S. 529.

<sup>24</sup> Siehe bei MELLOR und HOLDCROFT.

<sup>25</sup> Meine Abhandlung über den Sárospataker Kaolin, und mein Vortrag über die Ungarischen Kaoline: „Magyarországi Kaolinelőfordulások“, Bányászati és Kohászati Lapok 1952., 3—4. sz.

Nach meinen Versuchen ist es als sicher zu betrachten, daß im Kaoliummolekül die zwei OH-Gruppen auf zweierleiweise, einerseits an Silizium, andererseits an Aluminium gebunden sind.

Zu meinen Dehydratisationsversuchen habe ich ebenfalls aus Sárospataker Kaolinerde mit elektroosmotischem Verfahren die reine Kaolinerde hergestellt, deren Zusammensetzung die folgende war:

H<sub>2</sub>O (Glühverlust): 14·05%. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 59·90%, SiO<sub>2</sub>: 46·20%,  
was der Zusammensetzung eines 15·90% Wasser, 59·90% Tonerde und 46·40% Kieselsäureanhydrid enthaltenden Kaolins entspricht, indem hier das Verhältnis von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O dem theoretischen 1:2:2 Verhältnis gegenüber 1·000:1·992:2·051 ist.

Die Dehydratationsdaten des Kaolins zeigt die Tab. 4, die graphische Darstellung ist mit „5“ bezeichnet (Fig. 6.—8.).

Auf Grundlage meiner Versuchsdaten muß ich RIEKE gegenüber feststellen, daß die Zersetzung des Kaolins, resp. die Dehydratation schon unter 500° beginnt, ja zwischen 450—500° C mehr als 80% des Wassergehaltes entfernt werden können, und der Wasserverlust bereits vor 450° C 10% erreicht, dagegen bis 250° kaum eine Wasserabgabe erfolgt.

Ein Vergleich mit den anderen Bauxitmineralien zeigt, daß die Kurve des Kaolins weit von jener des Hydrargillits und des Limonits abweicht und daß ihre charakteristische senkrechte Linie sich der Linie des Diaspors nähert. Die Zersetzung des Diaspors beginnt etwas später, immerhin nähern sich die beiden Kurven einander derart, daß wir in unseren Folgerungen gestört werden könnten, doch finden wir einen bedeutenden Unterschied darin, daß Kaolin schon von 275° C an stufenweise sich zersetzt, und so kommen die zwei Kurven am Beginn der Entwässerung weiter von einander zu stehen. Zur Trennung des Diaspors und Kaolins können wir die chemische Zusammensetzung benutzen, wie wir das bei der Entscheidung der Frage der Kieselsäure sehen werden.

Was die Kongruenz der senkrechten Dehydratationslinien von Kaolin und Diaspor betrifft, werde ich später eine Erklärung geben.

#### 6. Die Dehydratation der Bauxite.

Wie ich schon erwähnte, scheinen die Bauxite aus Bauxitmineralien zusammengesetzt zu sein, und da, wie erwähnt, von Mischkristallen keine Rede sein kann, müssen sich bei der Dehydratation diese gemischten Mineralien zeigen.

Im Interesse der Übersichtlichkeit demonstriere ich die Resultate und Prüfungsdaten tabellarisch. In der graphischen Darstellung enthält Fig. 6. die Bauxite No. 5B, 6, 7, 9, 10; Fig. 7. No. 8, 11, 12, und Fig. 8. die Bauxite No. 13, 14.

1. Tabelle.

*Vollständige Analyse der Bauxite.*

Muster No.	Glühvst.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
5B	15.78%	56.75%	24.15%	0.92%	2.00%
6	12.48	52.76	50.95	2.07	1.48
7	18.16	50.77	27.71	1.89	2.05
8	15.57	56.89	25.59	1.45	24.95
9	11.75	54.96	50.80	0.84	1.80
10	20.05	52.76	20.55	1.64	4.96
11	14.08	55.55	8.19	1.52	41.28
12	15.40	40.52	19.74	1.55	24.06
13	13.86	59.55	5.72	1.52	40.26
14	15.96	61.56	18.72	1.50	4.98

2. Tabelle.

*Rationelle Analyse der Bauxite.*

Muster No.	Mit Konz. Schwefelsäure aufgeschl.	Quarz	Sonst. Mineralien
5B	99.12%	0.21%	0.67%
6	99.50	0.15	0.55
7	99.54	0.52	0.14
8	99.17	0.68	0.15
9	99.12	0.20	0.68
10	98.88	0.78	0.54
11	99.24	0.50	0.46
12	92.86	1.56	5.58
13	—	—	—
14	95.65	—	—

3. Tabelle.

*Lösbare Kieselsäure der Bauxite.*

Muster No.	Mit Alkalien auslös- bare Kiesels., SiO <sub>2</sub>
5B	0.22%
6	0.27
7	0.05
8	1.58
9	0.15
10	0.56
11	0.49
12	0.77
13	0.05
14	0.06

## 4. Tabelle.

*Dehydratation der Bauxitminerale.*

Temperatur, °C	Wasserverlust %				Kaolin
	Hydrargillit	Diaspor	Limonit 3	Limonit 4	
150°C			0.98		
180	1.80	0.41	1.96	9.20	
200	2.19	0.41	16.85	20.49	1.54
225	3.09	0.41	19.87 <sup>1</sup>		1.54
250	10.59	0.41	—	59.77 <sup>4</sup>	1.54
275	13.52	0.41	62.29	62.02	4.26
300	78.75	0.41	75.75	62.98	4.76
325	79.54	0.41	75.00 <sup>2</sup>	62.98	
350	81.11	0.41	80.90	65.22	5.08
375	85.07	0.41		66.41 <sup>5</sup>	6.41
400	85.59	1.17	82.16	67.78	8.55 <sup>6</sup>
425	—	1.17	84.15	69.70	9.01 <sup>7</sup>
450	85.56	1.17		69.70	52.25
475	—	—	86.49	74.54	68.88
500	91.12	65.14	86.49	74.54	
525	91.12	68.55			
550	92.79	92.14	87.98 <sup>3</sup>	76.26	95.70
600		92.14		88.59	94.68
700					97.67 <sup>8</sup>
800					

<sup>1</sup> Bei 240°C, <sup>2</sup> bei 340°C, <sup>3</sup> bei 350°C gemessen, <sup>4</sup> bei 250°C, <sup>5</sup> bei 380°C, <sup>6</sup> bei 415°C, <sup>7</sup> bei 420°C, <sup>8</sup> bei 850°C gemessen

## 5. Tabelle.

*Dehydratation der Bauxite.*

Temp. °C	Wasserverlust %									
	5B	6	7	8	9	10	11	12	15	14
170	0.84									
200	1.75	1.10	2.41	2.84	1.07	5.00	5.72	11.54	5.20	4.59
225	1.75	1.75	19.58	7.05	2.15	15.20	6.67	13.50	5.68	5.88
250	14.19	1.75	28.91	8.97 <sup>2</sup>		20.50	7.00	15.01	5.76	8.60
275	21.15	2.52	54.50	14.06	5.15	45.50	10.14	16.51	7.14	8.60
300	25.62	4.26	56.55	14.29	5.29	47.70	15.90	17.71	7.58	14.61
325	26.65	7.46	59.20	15.26 <sup>3</sup>	5.65	49.65	17.79	19.84	7.72	17.22
350	27.08	7.75	62.61	15.41	7.25	52.40	20.85	19.84	10.57	18.00
375	50.00	10.27	64.21		14.45	54.40	20.85		11.74	19.25
400	54.05	16.98		25.19	15.02	56.40	27.55	25.80	14.87	19.57
425	40.20		66.14	56.45 <sup>4</sup>	22.10	56.65	55.61 <sup>5</sup>	59.45	18.96	22.09
450	60.50	50.41 <sup>1</sup>	86.66	44.50	52.91	75.80	41.57	45.85	25.95	49.95
475	75.64	49.59	89.76		77.06	81.20		88.54	60.50	85.86
500	84.16	81.18	94.95	85.85	94.55	85.00	76.64		84.12	86.65
525		85.25					91.98		91.05	
550	85.59	84.75	96.97	89.25	97.54	86.40	94.61	95.65	92.28	88.66
600	88.87	88.68	98.68	90.67		88.90	97.86	97.84	95.95 <sup>7</sup>	92.61
700	90.95	98.55				89.50			98.99 <sup>8</sup>	
800	94.25					89.50				

<sup>1</sup> bei 465°C 46.98%, <sup>2</sup> bei 240°C 8.15%, <sup>3</sup> bei 310°C 15.26%, <sup>4</sup> bei 450°C gemessen, <sup>5</sup> bei 410°C 28.08%, <sup>6</sup> bei 415°C 18.10%, <sup>7</sup> bei 625°C, <sup>8</sup> bei 725°C, <sup>9</sup> bei 450° gemessen. Bei dem Muster No. 7. bei 260°C 42.07%, bei No. 10., 51.70%.

## Charakteristische Daten und Benennungen der Bauxitmuster:

5B :	Fundort	Gánt,	Bauxit für Aluminiumoxidfabrikation
6 :	..	..	Sammlung der Geolog. Anstalt
7 :	..	..	Aluminiumerz-Bergwerk, Exportbauxit
8 :	..	..	Aluminiumerz-Bergwerk, No. IV. „Terra rossa“
9 :	..	..	„Terra rossa“
10 :	..	..	Aluminiumerz-Bergwerk, Zementbauxit
11 :	..	Pilisvörösvár	„Bauxitton“, Chamotte-Material „Drasche“
12 :	..	Pilisvörösvár	„Bauxitton“, Chamotte-Material „Drasche“
13 :	..	Hársányhegy, Komit. Baranya,	nicht körnig, Samml. Geol. Anst.
14 :	..	Hársányhegy, Komit. Baranya,	körnig, Sammlung Geolog. Anst.

Auf Grund der Tabellen und Dehydrationskurven können wir kurz den Verlauf der Entwässerung der einzelnen Bauxitmuster zusammenfaßen, resp. überblicken:

5B. Bis  $250^{\circ}$  C ist der Wasserverlust unbedeutend, dann steigt die Kurve an der Linie des Hydrargillits, erhöht sich langsam bei  $400\text{--}450^{\circ}$  und bei  $500^{\circ}$  C wird die Entwässerung vollständig.

6. Bewegt sich vom Beginn an in der Linie des Kaolins und des Diaspors, zeigt aber vor dem Einschmelzen in diese einen Wasserverlust, nur bedeutend weniger als 5B.

7. Bewegt sich sehr bestimmt im Feld des Limonits, resp. Hydrargillits, stagniert etwa nach  $500^{\circ}$ , aber schon bis dorthin sind 50% des Wassers entfernt. Nach der stagnierenden Zersetzung springt sie bei  $450^{\circ}$  wieder in die Senkrechte. Nach der Dehydratation des Limonits oder Hydrargillits übergeht die Kurve ins Gebiet des Diaspors.

8. Im Gebiet des Limonits, oder Hydrargillits ansteigend, übergeht sie in entschieden horizontaler Linie in jene des Diaspors und Kaolins. Menge des Aluminiumhydro-silikates nach der Analyse über 50%.

9. Die Kurve scheint an der Linie des Kaolins zu gehen, zeigt aber eine kleine Erhöhung, bevor sie in die Kaolin—Diaspor-Senkrechte übergeht.

10. Die Dehydratation geht hier mit No. 7 vollständig übereinstimmend vor sich, die Zersetzung entspräche dem Limonit, resp. Hydrargillit. Auf letzteren zeigt, daß die Menge des Wassers im Vergleich mit der Tonerde auffallend groß ist, auf Limonit weist der Umstand, daß auch schon unter  $250^{\circ}$  eine bedeutende Zersetzung zu beobachten ist. Charakteristisch ist das Stagnieren zwischen  $500\text{--}400^{\circ}$ , sodann bei  $450^{\circ}$  ein starker Anlauf der Zersetzung. Die Menge des Kaolins ist hier gering, so daß der Dehydratisationsprozess auf die Rechnung des Diaspors, resp. des Aluminiumoxidmonohydrates geschrieben werden muß.

11. Den Wasserverlust charakterisiert hier, daß er stufenweise ansteigt. Hier haben wir ein reines Aluminiumhydro-silikat, bei 450° C legt sich die Kurve auf die Linie des Kaolins, bezw. Diaspors.

Hier sehen wir, daß bei Materialien, welche nach der Analyse reine Kaolinnmoleküle ergeben, die Linie der Kurve ebenso wie bei reinem Kaolin, mit der Linie des Diaspors übereinstimmt, wofür ich bei meinen Schlusfolgerungen eine Erklärung zu geben beabsichtige.

12. Anfang, wie beim Limonit, geht aber an der langsam steigenden, kontinuierlichen Linie des Kaolins in die Senkrechte des Diaspors und Kaolins über.

15. Geht nach stärkerem Beginn an der Linie des Kaolins und auch die Senkrechte deckt sich völlig mit jener des Kaolins. Dieses Material enthält kaum Tonerdehydrat, die Hauptmasse ist Kaolin.

14. Nach stärkerem Beginn übergeht die Kurve ebenso wie bei No. 15 in die Senkrechte des Kaolins, bezw. Diaspors. Auffallend ist die starke „Trihydrat-Steigung“.

Wenn wir die Dehydrationskurven unserer Bauxite betrachten, sehen wir, daß abgesehen vom starken Trihydrat- oder Limonit-Beginn der Muster No. 7 und 10, jeder Bauxit an der Linie des Diaspors dehydratisiert, resp. die Entwässerung an der Linie des Diaspors vollendet. Die Dehydratation geht keinesfalls an der Linie des Hydrargillits vor sich! Auf Grund der Dehydrationskurven müssen wir also unsere Bauxite auf den ersten Blick als Diasporartige qualifizieren. Die Untersuchungen, welche mit der Wärmeabsorptionsmethode durchgeführt wurden, ergeben dieselben Resultate. Die meisten Bauxite zeigen mit dieser Methode einen Brechpunkt bei 540°. Nach meinen Untersuchungen beginnt die Zersetzung des Diaspors schon bedeutend früher, aber auch unsere Bauxite entwässern sich bedeutend früher, so daß ich mich mit der scheinbaren Bestätigung des Diasporotypus nicht zufrieden geben konnte, sondern zwecks richtiger Erklärung der Dehydrationskurven neue Erwägungen in Anspruch nehmen mußte. In erster Reihe steht die Erwägung, daß im Aluminiumoxidhydrat der Bauxite das Wasser und Aluminiumoxid in einem bestimmten Verhältnis vorhanden sein muß. (Verhältnis  $H_2O : Al_2O_3$ ).

Im Diaspor resp. im Aluminiumoxidmonohydrat ( $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ) entfällt auf 1 Molekül Aluminiumoxid 1 Molekül Wasser, wonach also das Verhältnis von Wasser und Tonerde, resp. der Quotient der zwei Werte: 0.1767 ist. Derselbe Quotient ist beim Hydrargillit, also beim Aluminiumoxidtrihydrat: 0.5502. Bei meinem Diaspor- und

Hydrargillit-Versuchsmaterial bekommen wir die mit diesen theoretischen Zahlen genügend übereinstimmenden Werte 0·1748 und 0·5441. Mit den schon erwähnten amerikanischen Autoren GANDRUD und VANEY übereinstimmend, habe ich diese Verhältnißzahl auch für unsere Bauxite bestimmt, die Dehydratisationskurven zeigen aber, wie wir gesehen haben, daß außer den Hydraten des Aluminiumoxids auch andere hydratisierte Mineralien, besser Verbindungen in unseren Bauxiten zu finden sind, so in erster Reihe Kaolin, oder kaolinartige Hydrosilikate. Mit Rücksicht darauf, daß Limonit ganz bestimmt und in größerer Menge bloß bei den Mustern No. 7 und 10 sich zeigt, habe ich vorläufig nur das Hydratwasser des Kaolins in Berechnung, resp. Abzug gebracht.

Wie erwähnt, wurde die Gegenwart des Kaolins in Bauxiten und Lateriten aus der Tatsache gefolgert, daß die Bauxite und Kaoline übereinstimmend einen exothermischen Brechpunkt ( $960^{\circ}$  C) zeigen. Ich bestimmte die Menge des Quarzes, und der durch Alkalien löslichen Kieselsäure; so bestimmte ich, daß in unseren Bauxiten die Kieselsäure beinahe gänzlich in gebundenem Zustande vorhanden ist. Das bezieht sich so bestimmt nur auf die Gánter Bauxite. Bevor ich aber diese Daten bekannt mache, muß ich die Untersuchungen von MELLOR und HOLDCROFT<sup>26</sup> bezüglich der Konstitution der Kaolinmoleküle erwähnen, obzwar ich auf die Kaolinmoleküle bezüglichen Teil gelegentlich bestreiten werde. Jetzt interessiert uns nur der folgende Abschnitt ihrer Arbeit:<sup>27</sup> „Die Verfasser nehmen nun an, daß sich Kaolin in der Nähe von  $500^{\circ}$  C in freie Kieselsäure, freie Tonerde und Wasser zersetzt.“

Der exothermische Punkt, den MELLOR und HOLDCROFT sowohl beim Kaolin, als auch bei der Tonerde bei  $800^{\circ}$  C beobachtet haben, wurde auf Kosten der physischen Veränderung der freien Tonerde geschrieben. Es ist also kein *genügender Beweis für die Gegenwart von Kaolin*, daß auch in den Bauxiten der exothermische Punkt beobachtet wird, denn dies kann das Aluminiumoxid verursachen, welches ein natürlicher Bestandteil der Bauxite ist. Wenn wir also voraussetzen, daß das Kaolinmolekül sich um  $500^{\circ}$  zersetzt (nach meinen Untersuchungen ist die Zersetzung schon bei  $465^{\circ}$  vollendet), dann kann ich auch das sehr leicht erklären, *warum die Dehydratisationskurve (Senkrechte Linie) des*

<sup>26</sup> l. c.

<sup>27</sup> l. c. Seite 566.

*Kaolins mit jener des Diaspors identisch ist, was die Bestimmung des Kaolins und Diaspors nebeneinander mittels Dehydratisierung stört. Die Dehydratisierungskurven des Kaolins und Diaspors müssen aneinander, oder nebeneinander liegen, da doch bei der Zersetzung des Kaolins Aluminiumoxidhydrat entsteht, welches mit dem Diaspor identisch zu sein scheint. Da die Zersetzung des Kaolins bei ca 465° vollendet ist, tritt mit einer Differenz von 25° auch Diasporzersetzung ein, und weil dann die Dehydratation der Kieselsäure schon beendet ist, folgt gesondert die Dehydratation des Aluminiumoxidhydrates. Zum Teil folgere ich hieraus im Gegensatz zu den bisherigen Feststellungen, daß im Kaolinnolekül die zwei OH-Gruppen gesondert an Aluminium, resp. an Silizium gebunden sind. Wenn wir die Dehydratationskurve des Kaolins bei 50% Wasserverlust mittels einer Senkrechten mit jener des Diaspors verbinden, erhalten wir den Ausgangspunkt der Dehydratationskurve des letzteren!*

Die chemische Untersuchung des in den Bauxiten vorhandenen  $\text{SiO}_2$ -Gehaltes zeigt mit voller Bestimmtheit, daß dieser gebunden ist. Bei der in der Keramik gebräuchlichen rationellen Analyse wird die Tonsubstanz mit konzentrierter Schwefelsäure aufbereitet, und wir können Quarz neben anderen Mineralien bestimmen. Auf solcher Grundlage die Untersuchungen ausführend, wird ersichtlich, daß in den Bauxiten mehr als 99%, also beinahe die ganze Menge mit Schwefelsäure aufbereitbar ist. Weil aber der nichtaufbereitbare Teil nicht nur aus Quarz besteht, habe ich diesen nach einer Ausglühung mit HFl aufgeschlossen. Es ist unzweifelbar, daß in entweichenden Teil auch jene Kieselsäure enthalten ist, welche nicht aus dem Quarz, sondern aus den eventuellen nicht aufbereiteten Mineralpartikeln herkommt. Dies bedeutet als Endresultat, daß die bestimmten Werte die maximalen Werte sind, insofern nicht aufbereitete Mineralteile — in minimaler Menge — zugegen sind. Danach ist die tatsächliche Quarzmenge noch geringer, als die angegebenen Zahlen.

Die als maximal zu betrachtenden Quarzmengen sind also sehr kleine Werte. Die Bauxite vom Komitat Baranya (Harsányhegy) werden nicht so vollkommen mit Schwefelsäure aufbereitet, in diesen kann also eine größere Menge Quarz enthalten sein. Ihre Bestimmung ist bloß mit Schlämmung möglich, weil die bei den Gánter Bauxiten befolgte und oben beschriebene Methode nicht anwendbar war. Bei diesen (No. 13 und 14) zeigte sich auch ein Teil des Aluminiumoxids unlöslich, die Menge des Quarzes war somit auf chemischen Wege nicht zu bestimmen. Die Bauxite

vom Harsányhegy sind nicht identisch mit den Gánter Bauxiten und so muß ich diese aus meinen Folgerungen ausschliessen.

Die lösbare Kieselsäure bestimmte ich so, daß ich den Bauxit mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ — $\text{NaOH}$ -Lösung<sup>28</sup> kochte. Ein (1) Gramm Material wurde mit  $100\text{ cm}^3$  Lösung am Wasserbad eine Stunde lang in solcher Weise gekocht, daß die Konzentration der Lösung mit nachgefülltem Wasser gleichgehalten wurde. Diese Resultate zeigt die Tabelle 3. Mit Ausnahme des Musters No. 8. blieb bei allen die auslösbare Menge Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ ) unter 1·00%. Bei den „Bauxiten“ vom Harsányhegy löst sich beinahe nichts, größer ist die Menge bei den Mustern 11 und 12, wo auch die gesamte Kieselsäuremenge sehr bedeutend ist (41·28%, resp. 24·06%). Bei dem Muster No. 8 ist die Gesamtkieselsäure 24·95%, die lösbare Kieselsäure 1·58%, es besteht also ein gewisser Zusammenhang zwischen der gesamten, und mit Alkalien auslösbaren Menge bei den Gánter Bauxiten. Bei dem Bauxit vom Harsányhegy No. 15 beträgt die Menge der Kieselsäure 40·26%, trotzdem ist keine auslösbare Kieselsäure vorhanden. Es ist wichtig, daß man bei den Gánter Bauxiten überall lösbare Kieselsäure findet, nur bei No 7 fand ich wenig (0·05%). Wie schon erwähnt, ist bei dem Gánter Bauxit No. 8 die lösbare Kieselsäure 1·58%! Wenn also die erhaltenen geringen Werte zeigen, daß die Kieselsäure auch nach diesen Untersuchungen in gebundenem Zustande vorhanden ist, kann die Tatsache nicht ohne Bemerkung bleiben, daß bei den Gánter Bauxiten doch auslösbare Kieselsäure gefunden wird.

*Mit Abzug des nachgewiesenen geringen Quarzes und der lösbaren Kieselsäure können wir also entschieden behaupten, daß in den Bauxiten die Kieselsäure gebunden ist, und zwar nach meinen Dehydratationskurven in Form des dem Kaolin entsprechenden  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Aluminiumhydroxysilikates.*

Wenn wir aus der nach Abrechnung des Quarzes und der lösbaren Kieselsäure übrig bleibenden gebundenen Kieselsäure auf Grund der Formel  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  das gebundene  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und gebundene  $\text{H}_2\text{O}$  berechnen, bekommen wir die Menge des im Bauxit enthaltenen Kaolins (Tonsubstanz). Wenn wir die erhaltenen Werte vom Wert des Gesamtwassers, resp. des Gesamtaluminiumoxids abziehen, erhalten wir jene Wasser-, resp. Aluminiumoxidgehalt, die in Form von Aluminiumoxidhydrat zugegen sein muß. Der Wert des Wassers muß noch um das an lösbare Kieselsäure

<sup>28</sup> 57 Gramm  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 10 Gramm  $\text{NaOH}$  in 1 Liter Wasser.

gebundene Wasser vermindert werden. (Nach der Formel  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Diese Berechnungsdaten veranschaulichen die folgenden 2 Tabellen. Wie erwähnt, dient der Quotient der Werte des bestimmten Wassers und Aluminiumoxids zur Feststellung des Trihydrats, oder Monohydrats. Dieser Quotient ist in der letzten Kolonne der Tabelle 6b enthalten.

6a. Tabelle.

Muster No	Gesamt $\text{SiO}_2$	Quarz $\text{SiO}_2$	Lösbare $\text{SiO}_2$	Im $\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{SiO}_2$	$2\text{SiO}_2$ $\text{Al}_2\text{O}_3$	$2\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{O}$	Kaolin
5B	2.00%	0.21%	0.22%	1.57%	1.55%	0.47%	5.57%
6	1.48	0.15	0.27	1.06	0.90	0.52	2.28
7	2.05	0.52	0.05	1.50	1.27	0.45	5.22
8	24.95	0.68	1.58	22.67	19.27	6.80	48.74
9	1.80	0.20	0.15	1.47	1.25	0.44	5.16
10	4.96	0.78	0.56	5.82	5.25	1.14	8.21
11	41.28	0.50	0.49	40.49	54.41	12.14	87.04
12	24.06	1.56	0.77	21.75	18.47	6.52	46.72
15	40.20	—	0.07	40.15	54.11	12.05	86.27
14	4.58	—	0.05	4.55	5.85	1.56	9.74

6b. Tabelle.

Muster No	Gesamt $\text{H}_2\text{O}$	Kaolin $\text{H}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$ $\text{H}_2\text{O}$	Rest $\text{H}_2\text{O}$	Gesamt $\text{Al}_2\text{O}_3$	Kaolin $\text{Al}_2\text{O}_3$	Rest $\text{Al}_2\text{O}_3$	Verhältnis $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$
5B	15.78%	0.47%	0.07%	15.24%	56.75%	1.55%	55.40%	0.275
6	12.48	0.52	0.07	12.09	52.76	0.90	51.86	0.255
7	18.16	0.45	0.01	17.70	50.77	1.27	49.50	0.557
8	15.57	6.80	0.47	6.10	56.89	19.27	17.62	0.546
9	11.75	0.44	0.04	11.27	54.96	1.25	55.71	0.209
10	20.05	1.14	0.11	18.80	52.76	5.25	49.51	0.579
11	14.08	12.14	0.09	1.85	55.55	54.41	0.74	2.500
12	15.40	6.52	0.25	6.65	40.52	18.47	21.85	0.504
15	15.86	12.05	0.02	1.81	59.55	54.11	5.22	0.546
14	15.96	1.56	0.01	12.59	61.56	5.85	59.27	0.219

Während also die Dehydratisationskurven scheinbar den Diasporcharakter zeigen, gibt der mit korrigierten Werten berechnete Quotient *niemals* den Wert, welchen wir bei Diaspor erhalten müßten, also 0.1767. Danach also ist *neben Diaspor auch ein anderes Hydrat* zugegen, als das schon in Berechnung gezogene Aluminiumoxidhydrat. Hier müssen wir uns in erster Reihe mit dem Eisenoxidhydrat befassen, dessen mineralogische Form der Limonit ist. Meine mit Limoniten durchgeführten Messungen zeigen, daß diese vor dem Hydrargillit zu entwässern sind. Die Kurven der Bauxite zeigen, daß abgesehen von kleineren Werten, hauptsächlich die Bauxite No 7 und 10 sich entschieden als limonitisch erweisen. Wenn wir das erhaltene Eisen- resp. Eisenoxid nach der

Formel  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  umrechnen, gelangen wir zu dem Resultat, daß von dem Wassergehalt bei No. 7 4·67%, bei No. 10 5·45% im Limonit enthalten sein können. Danach ist Restwasser bei No. 7 15·05%, und  $\text{H}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis 0·265 Restwasser bei No. 10 15·57%, und  $\text{H}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis 0·310 die obigen extremen Werte 0·557, resp. 0·579 sind also auf die Quotienten der übrigen Bauxite gesunken! Auch so ist die Verhältniszahl doch noch größer als 0·1767.

Das Mehrwasser kann eventuell von in kleinerer Menge vorhandenem Hydrargillit stammen.

Wenn wir die Tabellen No. 4 und 5, und die Dehydratationskurven betrachten, sehen wir, daß außer den Mustern No. 7 und 10, welche entschieden limonitisch sind, die Muster 6, 9 und 14 überhaupt kein Wasser bei der Temperatur abgeben, wo die Entwässerung des Hydrargillits vor sich geht. Bei diesen Bauxiten geht die Dehydratisationskurve unter der Linie des Hydrargillits in jene des Kaolins und Diaspors über, bedeutender Wasserverlust ist nur zwischen  $500-400^\circ$  zu beobachten, wo der Hydrargillit seinen Wassergehalt schon verloren hat. No. 15 vom Harsányhegy zeigt auch kein Hydrargillit, die Kurven der Muster No. 8 und 11 schneiden die Kurve des reinen Hydrargillits, ohne daß sie an der fraglichen Stelle eine Steigerung zeigten. Ebenso No. 12, deren Kurve mit geringem Limonit-Anfang, aber ohne Hydrargillit-Steigerung die Linie des Hydrargillits kreuzt. Allein die Kurve 5B erhöht sich an der Linie des Hydrargillits. Die Dehydratationskurven zeigen also keine entschiedene Gegenwart von Hydrargillit in den ungarischen Bauxiten, aber ein geringes Maß ist nicht auszuschließen: Hydrargillit ist eher dort zu beobachten, wo auch Limonit vorhanden ist. Meine Theorie über die Genesis der Bauxite *erklärt dieses parallele Vorhandensein von Limonit und Hydrargillit.*

Bei der Prüfung der Dehydratationskurven können wir beobachten, daß bei der Entwässerung der Bauxite ein Wasserverlust bei einer Temperatur zu beobachten ist, wo *keinerlei Bauxitmineral* einen Wasserverlust aufweist. Danach ist das Mehrwasser, welches die höheren 0·2—0·5 Zahlen aufweist, *nicht an Bauxitminerale gebundenes Wasser, sondern absorbiertes Wasser*, welches aller Wahrscheinlichkeit nach zum kolloidalen Aluminiumhydroxidsilikat ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), und *nicht* zu Aluminiumhydroxid gebunden ist, denn, wie Tabelle 7 zeigt, ist der Quotient

7. Tabelle.

Muster No.	Kaolin, bezw. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Alum. oxyd $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt	Verhältnis $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$	Bemerkungen
5B	5.57%	55.40%	0.275	Limonit u. Hydr.
6	2.28	51.86	0.253	
7	5.22	49.50	0.265	Limonit
9	5.16	55.71	0.209	
10	8.21	49.51	0.510	Limonit u. Hydr.
14	9.74	59.27	0.219	
8	48.74	17.62	0.546	
11	87.04	0.74	2.500	
12	46.72	21.85	0.504	
15	86.27	5.22	0.546	

vom Mehrwasser, resp. „Restwasser“ und „Rest-Aluminiumoxid“ dort höher, wo die Menge der Tonsubstanz größer und die Menge des Aluminiumoxids geringer ist. Unter Aluminiumoxid verstehe ich das „Restaluminiumoxid“.

Das Mehrwasser stammt von absorbiertem Wasser, und so ist es im Grunde nebensächlich, ob das Mehrwasser an Aluminiumhydroxid, oder an Hydrosilikat gebunden ist, doch ist zu bemerken, daß aus den Tabellen die Bindung an Hydrosilikate ersichtlich ist.

Wenn das absorbierte Wasser, wie Tabelle 7 zeigt, als zu  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  absorbiert berechnet wird, da die Dehydrationskurven dem Diaspor entsprechendes  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entscheiden ausweisen, können wir die Menge des absorbierten, bezw. Gelwassers bestimmen, wenn das dem Restaluminiumoxid entsprechende Wasser durch Multiplikation mit 0.1767 festgestellt wird, und dies aus dem gefundenen Restwasser abgezogen wird. Diese Zahlen demonstriere ich in der Tabelle No. 8.

8. Tabelle.

Muster No.	Gesamt $\text{H}_2\text{O}$	In Kaolin $\text{H}_2\text{O}$	In Kieselsäure $\text{H}_2\text{O}$	Im $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Gel(absorp.) $\text{H}_2\text{O}$
5B	15.78%	0.47%	0.07%	9.79%	5.45%
6	12.48	0.52	0.07	9.16	2.95
7	18.16	0.45	0.01	8.74	8.96
8	15.57	6.80	0.47	5.11	2.99
9	11.75	0.44	0.04	9.49	1.78
10	20.05	1.14	0.11	8.75	10.05
11	14.08	12.14	0.09	0.15	1.72
12	15.40	6.52	0.25	5.86	2.79
15	15.86	12.05	0.02	0.92	0.89
14	15.96	1.56	0.01	10.12	2.47

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, daß die Muster No. 5B, 7 und 10 in der letzten Zeile mit sehr großem Wert figurieren. Wir wissen, daß gerade diese bei der Dehydratation Limonite aufweisen, und eventuell auf Gegenwart von Hydrargillit schließen lassen. Wenn die Werte dieser, — wie vorher bei No. 7 und 10 — auf Limonit umgerechnet werden, dann teilt sich die letzte Rubrik folgendermaßen:

8a Tabelle.

Muster No.	Limonit-Wasser	Gel-Wasser
5B	4.07%	1.58%
7	4.67%	4.29%
10	5.45%	6.62%

Demnach ist auch so die Menge des „Gelwassers“ bei den Mustern No. 7 und 10 größer, was mit meiner folgenden Genesis-Hypothese im Einklang steht. Bei der Herstellung von Tonerdehydrat (J. M. VAN BEMMELEN) können die künstlich gefällten Tonerdehydrate sehr verschiedene Mengen Wasser in sich einschließen. So ergeben die künstlich hergestellten Tonerdehydrate nicht die Zusammensetzung von Mono- und Trihydrat, wie es im Diaspor und Hydrargillit zu finden ist. Sowohl LE CHATELIER, als auch WOHLIN haben festgestellt, daß die künstlich hergestellten Tonerdehydrate zwischen 250—300° C und darüber zu *Monohydraten* werden. LE CHATELIER beobachtete die Austreibung des Wassers zwischen 200—360°. WOHLIN beobachtete bei 270° C den Anfangspunkt, und die konstruierte Kurve steigt nicht bis 310°, als Beweis der auftretenden endothermischen Reaktion, und nur bei 375° beginnt die Zurückbiegung der restlichen Kurve zu der Grundlinie. Danach können wir mit Recht auf Grund der Dehydratisationskurven unsere diasporartig sich zeigenden Bauxite als mehrweniger Wasser enthaltende Tonerdehydrate bezeichnen, resp. auf Grund der Tabelle 7 als ein Hydratgemisch, welches neben Aluminiumhydroxid ein Aluminiumhydroxysilikat von der Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  enthält, das außer den gebundenen zwei Wassermolekülen noch X absorbiertes Wasser enthält.

Auf Grund meiner Dehydratisationsversuche kann man mit Hilfe der ausgeführten Prüfungen und Berechnungen, wie das die Tabellen 8 und 8a zeigen, den Wassergehalt des Bauxits mineralogisch genau trennen, resp. zerteilen. Noch besser wird das Resultat meiner Prüfungen veranschaulicht, wenn die Verteilung des Wassergehaltes so berechnet wird, wie es die Tabelle 8b zeigt:

8b. Tabelle.

Muster No.	Gesamt. H <sub>2</sub> O.	Im Kaolin H <sub>2</sub> O.	In Kiesels H <sub>2</sub> O.	Im „Diaspor“ H <sub>2</sub> O.	Im Limonit H <sub>2</sub> O.	Gel(Abs) H <sub>2</sub> O.
5B	100.00%	2.97%	0.44%	62.05%	25.79%*	8.75%
6	100.00	2.56	0.56	75.40	—	25.48
7	100.00	2.47	0.054	48.15	25.72	25.62
8	100.00	50.86	5.52	25.26	—	25.56
9	100.00	5.75	0.54	80.78	—	15.15
10	100.00	5.68	0.55	45.64	17.11	55.02
11	100.00	86.22	0.64	0.92	—	12.22
12	100.00	48.66	1.71	28.81	—	20.82
13	100.00	86.81	0.14	6.62	—	6.45
14	100.00	9.74	0.07	72.59	—	17.60

\* Es kann auch auf Hydrargillit gerechnet sein.

Mit Hilfe dieser Zahlen, sowie der Entwässerungsdaten der reinen Bauxitmineralien (Tabelle 4) ist es möglich, die Dehydratisationskurven *theoretisch zu konstruieren* und obwohl meine eigenen Versuche bezüglich Verlust des Gelwassers, nicht abgeschlossen sind, stimmen die aus den zu meiner Verfügung stehenden Daten konstruierten Kurven recht gut mit den durch Messungen erhaltenen Kurven überein, was die Richtigkeit meiner Daten und Berechnungen bestätigt.

Die Dehydratisationskurven und die damit verbundenen Untersuchungen erklären die Probleme des Gánter Bauxits. Die Bauxite vom Komitat Baranya (Harsányhegy) sind in keinerlei Zusammenhang weder nach Zusammensetzung, noch nach Ursprung mit den Gánter Bauxiten. Meine Schlußfolgerungen beziehen sich also ausschließlich auf die Gánter Bauxite, obwohl die Resultate meiner Dehydratationsversuche auch auf die Bauxite vom Harsányhegy gültig sind.

Die Resultate meiner Untersuchungen fasse ich im folgenden zusammen:

1. Auf Grund der Dehydratisationskurven können die Bauxite bildenden, hydratisierten Mineralien genau charakterisiert werden. Die Dehydratation von Diaspor, Hydrargillit, Limonit und Kaolin läßt sich mit markanten Kurven illustrieren.

2. Die Bauxitmineralien, in erster Reihe Hydrargillit und Diaspor zersetzen sich, resp. sind *bedeutend früher* zu entwässern, als bei jener Temperatur, die von anderen Forschern auf Grund der registrierten endothermischen Brechpunkte angegeben wurde.

3. Das Aluminiumoxidtrihydrat (Hydrargillit) und Aluminiumoxidmonohydrat (Diaspor) haben räumlich vollständig isolierte Dehydratisationskurven und es ist bewiesen, daß die Kurve des Hydrargillits, auch nachdem die Entwässerung bis zum Wasser-

gehalt des Monohydrates vorgeschritten ist, doch auch weiterhin auf der charakteristischen Linie des Hydrargillits geht. So sind die OH-Bindungen bei den zwei Mineralien verschieden, und Hydrargillit und Diaspor können in Bauxiten leicht identifiziert werden.

4. Dadurch, daß bei der Entwässerung des Kaolins das diasporartige Aluminiumoxidhydrat abgeschieden wird, ist es natürlich, daß die Dehydratisationskurve des Kaolins im zweiten Abschnitt identisch mit jener des Diaspors verläuft.

5. Die Zersetzung des Kaolins geht entschieden in zwei Abschnitten vor sich: im zweiten Abschnitt (4. Punkt) identisch mit der Kurve des Diaspors, an einer markant verlaufenden, nahezu senkrechten Linie, im ersten Teil dagegen *stufenweise*, an einer einen größeren Temperaturunterschied bedeutenden Linie. Meine Versuche beweisen, daß der bisherigen Auffassung gegenüber die zwei OH—OH Gruppen in dem Kaolilmolekül an Aluminium und an Silizium gebunden sind.

6. Das in den Bauxiten vorhandene, resp. analytisch nachweisbare  $\text{SiO}_2$  ist zum größten Teil in gebundenem Zustand, als Silikat, zugegen. Im freien Zustand als Quarz ist es nur in sehr geringer Menge, in Zehntelprozenten nachweisbar. Hydratisiertes  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , durch Lösung mittels Alkalien festgestellt, ist ebenfalls wenig enthalten, aber wichtig ist es, daß es in solchem Zustande tatsächlich zugegen ist, u. zw. in Muster No. 8 sogar in der Menge von 1·58%!

7. Die Dehydratationskurven der Bauxite zeigen genau die enthaltenen Bauxitminerale an.

8. Die Dehydratationskurven zeigen charakteristisch das Aluminiumoxidmonohydrat, als das typischste Bauxitmineral, zeigen aber auch, daß Aluminiumoxidtrihydrat in einzelnen Ausnahmefällen nicht auszuschließen ist, *besonders dort, wo auch Limonit vorhanden ist*. Eisenoxid ist sowohl hydratisiert, als auch dehydratisiert nachweisbar.

9. Die gebundene Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ ) ist als Silikat  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , also dem Kaolin entsprechendes Hydrosilikat, zugegen.

10. In dem auf Tonerde gerechneten Hydrat erhalten wir statt dem theoretischen Wert 0·1767 Zahlen zwischen 0·2—0·5. Nach den Dehydratationskurven stammt das nachgewiesene Mehrwasser vom absorbierten Wasser (Gelwasser). Nach Tabelle 7 kann das absorbierte Wasser mit Aluminiumhydrosilikat in Zusammenhang gebracht werden, so daß die Zusammensetzung richtig  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  wäre.

11. Da jedes künstlich gefällte Aluminiumhydroxid bei der Ausglühung Monohydrat ergibt, deutet der bei der Entwässerung sich zeigende Diasporotypus, und die Gegenwart von absorbiertem Wasser darauf hin, daß die Gánter Bauxite das Resultat der in der Natur einst abgelaufenen chemischen (Lösungs-) Vorgänge sind, wobei zugleich Aluminiumhydrosilikate entstehen konnten. Wenn solche, in der Natur entstandene Hydrate auf ca 500° erhitzt werden, können in ihnen limonit- oder hydrargillitartige Hydrate nicht mehr gegenwärtig sein, weil diese Mineralien nach meinen Versuchen bei dieser Temperatur schon einen bedeutenden Teil ihres Wassers verlieren. Dies erklärt, daß in den Bauxiten, als stark hydratisierten Gesteinen neben hydratisiertem Aluminiumoxid meistens das Eisenoxid in *dehydratisierter Form zu finden ist*, was mineralogisch dem Hämatit entsprechen würde. Ich halte den Mineralcharakter der in Gánter-Bauxit erkannten *Verbindungen* nicht für feststellbar, wenn einzelne Forscher auch Diaspor, oder Hydrargillit zu finden meinen.

Die Gánter Bauxite sind ein Gemisch, der als Resultat in der Natur abgelaufenen chemischen Reaktionen zustande gekommenen *Verbindungen*.

Zu Beginn meiner Versuche beabsichtigte ich mich keineswegs mit dem geologischen Ursprung der Gánter Bauxite zu befassen, ich wollte bloß die Bauxite erkennen, um auf dieser Grundlage die Mischmineralien separieren, resp. das Aluminiumoxid anreichern zu können. Zu diesem Zweck hielt ich die Dehydratation der Bauxite für die geeigneteste Methode, was im Vergleich mit der Prüfung der Kieselsäure sich auch als erfolgreich erwiesen hat. Gerade diese positiven Resultate, welche ich erreicht habe, halfen mir dazu, resp. ermutigen mich, eine Theorie bezüglich der Genesis der Gánter Bauxite aufzustellen, da wie erwähnt, die Geologie bisher noch keine annehmbare Erklärung für die Entstehung der Bauxite gegeben hat.

---