

Zur Kenntnis von Böhmit und Diaspor im Bauxit¹

Von Dr. ROLF IBERG

Forschungsinstitut der Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft,
Neubausen am Rheinfall

1. Allgemeines

Bauxit stellt ein kompliziertes Gemisch verschiedener Mineralien dar^{2,3,4,5,6}. Die Menge und die Art der einzelnen Mineralien beeinflussen in hohem Maße die Qualität von Bauxit im Hinblick auf seine Verwendbarkeit zur Tonerdegewinnung^{3,7,8}.

Nach der chemischen Analyse bilden Al_2O_3 , Fe_2O_3 und SiO_2 die Hauptkomponenten^{5,6}. Erfahrungsgemäß liegt die Kieselsäure meistens als Kaolinit gebunden vor. In einzelnen Fällen kann sie aber auch als Quarz vorkommen. Die Eisenkomponente kann als Hämatit (Fe_2O_3), Goethit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) oder Lepidokrokit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) vorliegen. Die wichtigste Komponente ist die Tonerde (Al_2O_3). Diese kommt als Hydrargillit ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), Böhmit ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und Diaspor ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) vor.

Das Vorkommen und der Anteil von Hydrargillit, Böhmit und Diaspor bestimmen weitgehend die Aufschließbarkeit von Bauxit für die Tonerdegewinnung. Unter den gewählten Aufschlußbedingungen im BAYER-Prozeß ist hydrargillitischer Bauxit sehr gut, Böhmit-haltiger gut und Diaspor-Bauxit dagegen sehr schlecht aufschließbar.

Im BAYER-Prozeß wird eine bestimmte Menge Bauxit mit starker Natronlauge (etwa 300 g Na_2O im Liter) im Autoklav aufgeschlossen. Daraus bildet sich lösliches Natrium-Aluminat.

Durch besondere Maßnahmen wird dann aus der filtrierten Lauge das Trihydrat ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ausgefällt und zu Tonerde kalziniert.

Eine genaue mineralogische Kenntnis der verschiedenen Bauxitmuster ist daher unerlässlich. Da die einzelnen Bauxitminerale submikroskopische Größe haben, eignen sich nur bestimmte Feinstrukturmethoden zur Untersuchung, z. B. die Röntgenanalyse, die differentielle Thermoanalyse (DTA), die Dichtemethode⁴, die Aufnahmen am Elektronenmikroskop usw. Besonders schwierig und oft ungenügend erweist sich die quantitative Auswertung.

In neuerer Zeit wurde die Infrarot-Methode in die Bauxitforschung eingeführt⁹. So zeigen Hydrargillit, Böhmit und Diaspor voneinander stark verschiedene Absorptionsbanden. Eine Möglichkeit zur quantitativen Interpretation war bisher nicht bekannt. Die in der organisch-chemischen Konstitutionsaufklärung mit Infrarot gemachten Erfahrungen^{10,11} berechtigen aber zur Annahme, daß sich gewisse Eigenschaften, z. B. die Aufschließbarkeit von Bauxit, aus den Infrarotspektren ableiten lassen müssen.

Die vorliegenden Ausführungen befassen sich mit der Charakterisierung von Böhmit und Diaspor im Zusammenhang mit der Aufschließbarkeit von Bauxit im BAYER-Prozeß und der nach der Röntgenmethode ermittelten mineralogischen Probenzusammensetzung¹².

2. Kristallaufbau

Den charakteristischen Baustein von Hydrargillit, Böhmit und Diaspor bildet das $\text{Al}(\text{OH})_6$ -Oktaeder, in

¹ Vgl. R. IBERG, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.

² Amer. Inst. Min. Met. Eng., *Problems of Clay and Laterite Genesis*, Symposium Ann. Meeting, St. Louis 1951, New York 1952.

³ W. FULDA und H. GINSBERG, *Tonerde und Aluminium*, Verlag de Gruyter, Berlin 1951.

⁴ E. HERRMANN, *Erzmetall* 8 (1955) 518.

⁵ United States Dept. Int., Bureau of Mines: *Bauxite*, Washington 1953.

⁶ G. DE WEISSE, *Les bauxites de l'Europe centrale*, Bull. n° 87, Labor. Géol. Min., Université de Lausanne, 1948.

⁷ W. MOSCHEL, *Chem.-Ing.-Techn.* 27 (1955) 180.

⁸ T. G. PEARSON, *The Chemical Background of the Aluminium Industry*, The Royal Institute of Chemistry, Report No. 3, London 1955.

⁹ L. D. FREDERICKSON, *Anal. Chem.* 26 (1954) 1883.

¹⁰ W. BRÜGEL, *Einführung in die Ultrarotspektroskopie*, Verlag Steinkopff, Darmstadt 1954.

¹¹ L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca 1948.

¹² Vgl. R. IBERG, *Helv. Chim. Acta*, im Druck. Untersucht wurden griechische Bauxitproben mit variierendem Böhmit- und Diasporgehalt. Die Proben enthielten keinen Hydrargillit und waren möglichst frei von Goethit.

welchem das Al^{3+} im Zentrum sitzt und koordinativ von 6OH^- umgeben wird. Je nach der Art der Verknüpfung der Oktaeder¹³ entsteht das Strukturmodell von Hydrargillit, Böhmit oder Diaspor. Hydrargillit kristallisiert monoklin¹⁴, während Böhmit und Diaspor orthorhombisch aufgebaut sind¹⁵.

Strukturmäßig wurden Diaspor und Goethit, Böhmit und Lepidokrokit zueinander als isomorph erkannt. Sie haben somit zueinander analoge Kristallstrukturen. Diaspor wird als $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ und Böhmit als $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ dargestellt, entsprechend dem $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ für Goethit und dem $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ für Lepidokrokit. Grundlegende Arbeiten darüber liegen von EWING^{16,17}, ERVIN und OSBORN^{15,18}, REICHERTZ und YOST¹⁹, ROOKSBY²⁰, MILLIGAN und MCATEE²¹ vor.

Das Kristallgitter von Diaspor¹⁶ besteht aus Schichtebenen (Abb. 1), in denen die Oktaeder in Form von Doppelketten, den sogenannten *double rutile strings*, angeordnet sind. In diesen haben immer 2 Al-Oktaeder eine O-O-Kante gemeinsam. Diese Schichtebenen sind so über die O-Gruppen der Oktaederecken miteinander verknüpft, daß immer 3 Oktaeder eine Ecke gemeinsam

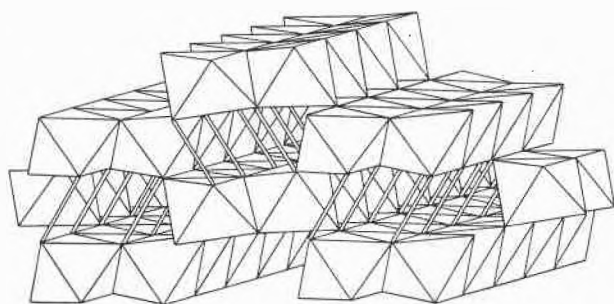


Abb. 1. Kristallgitter von Diaspor nach EWING¹⁶

haben. Nach elektronentheoretischen Überlegungen¹¹ und zwecks Einhaltung der stöchiometrischen Bedingungen wird der Wasserstoff einem Anion von der Form $(\text{OH} \frac{1}{2})^{-\frac{3}{2}}$ zugeordnet. Diese Anschauung führte zur berechtigten Annahme von -OHO-Brückenbindungen zwischen 2 benachbarten O-Gruppen verschiedener Oktaeder^{16,17}. Lokalisiert wird eine solche H-Brückenbindung auf den kürzesten O-O-Abstand von 2,71 Å zwischen zwei übereinanderliegenden Schichtebenen.

Das Kristallgitter von Böhmit ist aus Schichtpaketen zusammengesetzt, wie aus der Analogie zu Lepidokrokit¹⁷

¹³ P. NIGGLI, *Grundlagen der Stereochemie*, Verlag Birkhäuser, Basel 1945.

¹⁴ H. D. MEGAW, *Z. Kristallogr. A* 87 (1934) 187.

¹⁵ G. ERVIN und E. F. OSBORN, *J. Geology* 59 (1951) 381.

¹⁶ F. J. EWING, *J. Chem. Physics* 3 (1935) 203.

¹⁷ F. J. EWING, *J. Chem. Physics* 3 (1935) 402.

¹⁸ G. ERVIN, *Acta Crystallogr.* 5 (1952) 103.

¹⁹ P. P. REICHERTZ und W. J. YOST, *J. Chem. Physics* 14 (1946) 495.

²⁰ H. P. ROOKSBY, *Oxides and Hydroxides of Aluminium and Iron*, in G. W. BRINDLEY, *X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals*, S. 244-65. Mineralogical Society, London 1951.

²¹ W. O. MILLIGAN und J. L. MCATEE, *J. Physic. Chem.* 60 (1956) 273.

geschlossen werden konnte (Abb. 2). Im Gegensatz zu Diaspor fügen sich die Al-Oktaeder in der Weise zusammen, daß sie eine O-O-Kante, ferner 4 und 2 Ecken ge-

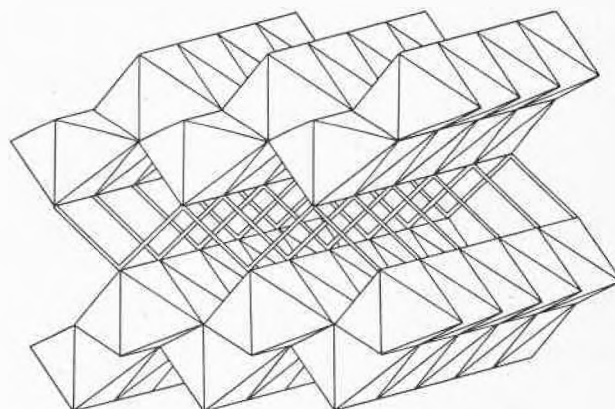


Abb. 2. Kristallgitter von Lepidokrokit (Böhmit) nach EWING¹⁷

meinsam haben. Daraus entsteht eine Art «Gratstruktur». Die Vierfachecken bilden die O_I -Gruppen und liegen im Paketinnern, während die Zweifachecken randständige O_{II} -Gruppen sind.

Ähnlich wie bei Diaspor werden bei Böhmit H-Brückenbindungen zwischen 2 benachbarten Schichtpaketen postuliert¹⁷. Im Unterschied zu Diaspor werden bei Böhmit $-\text{O}_{II}\text{HO}_{II}\text{HO}_{II}-$ Doppelbrücken angenommen, wie sie z. B. bei polymeren Alkoholen bekannt sind^{10,11}.

Umstritten ist der O-O-Abstand zwischen den benachbarten Schichtpaketen. Allgemein wird der von REICHERTZ und YOST¹⁹ mitgeteilte Abstand 2,47 Å angenommen. Die neuesten Untersuchungen²¹ ergaben für Böhmit einen O-O-Abstand von 2,70 bis 2,72 Å¹.

3. Charakterisierung der OH-Gruppen

Zahlreich sind die Infrarotuntersuchungen, die den Nachweis verschiedener OH-Gruppen zum Gegenstand haben^{10,11,22,23,24,25,26,27}. Von besonderem Interesse sind die Arbeiten von GLEMSEK und Mitarbeitern^{28,29,30,31,32}. An einer Serie kristallisierter Hydroxyde wurde der Zusammenhang zwischen OH-Radius³³ und Absorptions-

²² H. H. ALDER und P. F. KERR; E. E. BRAY und N. P. STEVENS; J. M. HUNT; W. D. KELLER und E. E. PICKETT, *Infrared Spectra of Reference Clay Minerals*, Amer. Petroleum Institute, Proj. 49, Preliminary Report Nr. 8, Columbia University, New York 1949.

²³ A. E. v. ARKEL und C. P. FRITZIUS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 50 (1931) 1035.

²⁴ H. DEUEL, G. HUBER und H. H. GÜNTARD, *Helv. Chim. Acta* 35 (1952) 1799.

²⁵ R. A. FRIEDEL und J. A. QUEISER, *Anal. Chem.* 28 (1956) 22.

²⁶ W. D. KELLER und E. E. PICKETT, *Amer. J. Sci.* 252 (1954) 87.

²⁷ W. LÜTTKE und H. MARSEN, *Z. Elektrochem.* 57 (1953) 680.

²⁸ O. GLEMSEK und E. HARTERT, *Naturwiss. (Mitt.)* 42 (1956) 534.

²⁹ O. GLEMSEK und G. RIECK, *Angew. Chem. (Mitt.)* 68 (1956) 182.

³⁰ O. GLEMSEK und E. HARTERT, *Z. anorg. allg. Chem.* 283 (1956) 111.

³¹ E. HARTERT und O. GLEMSEK, *Naturwiss. (Mitt.)* 40 (1953) 199.

³² L. HOFACKER und O. GLEMSEK, *Naturwiss. (Mitt.)* 42 (1956) 369.

³³ Nach GLEMSEK wird darunter der halbe Abstand von 2 nicht dem gleichen Metallion koordinierten OH-Gruppen verstanden.

maximum im Infrarotspektrum untersucht. Es wird gezeigt, daß das Auftreten von H-Brücken vom O-O-Abstand zweier nicht dem gleichen Metallion zugehöriger O- bzw. OH-Gruppen abhängig ist. Der maximale O-O-Abstand wird auf 3,2 Å festgelegt, während PAULING¹¹ hierfür 2,9 Å annimmt.

Mit zunehmender Annäherung von 2 OH-Gruppen oder einer OH-Gruppe an ein O-Atom wird daher der Hydroxylwasserstoff immer mehr von seinem zugehörigen Sauerstoff gelockert. Zuletzt gehen die Eigenschaften des Hydroxylwasserstoffes verloren, und die OH-Gruppen werden sauer.

Der Übergang von den ungestörten OH-Gruppen zu den -OHO-Brücken verläuft kontinuierlich, wie dies Abb. 3 zum Ausdruck bringt. In analoger Weise müssen sich auch die sauren Eigenschaften ändern. Dies erklärt, warum die basischen Hydroxyde im rechten und die mehr sauren im linken Kurvenabschnitt von Abb. 3 liegen.

Bezogen auf die hier interessierenden Hydroxyde, muß demnach der saure Charakter wie folgt zunehmen:

Hydrargillit Lepidokrokite Goethit Diaspor →

Die von GLEMSER und HARTERT³⁰ berechneten Bindungsenergien der H-Brücken sind in Tab. 1 zusammengestellt:

Tab. 1. H-Brücken-Energien einiger Mineralien

Mineral	H-Brücken-Energie in kcal/Mol
Hydrargillit	4,81
Lepidokrokite	5,83
Goethit	6,28
Diaspor	6,83

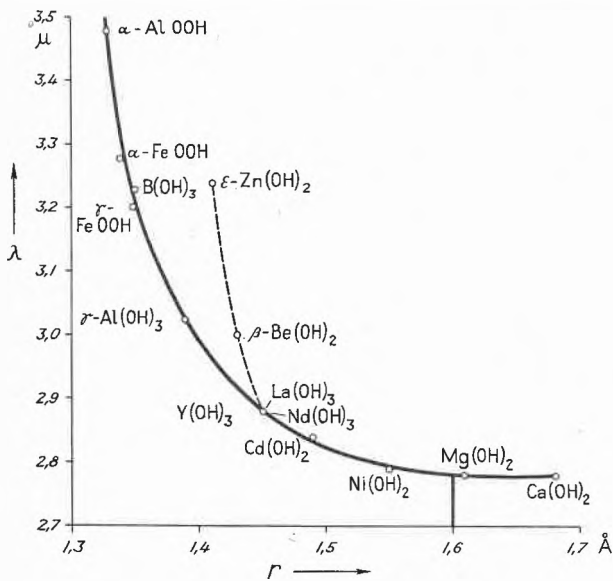


Abb. 3. Zusammenhang zwischen OH-Radius* und Absorptionsmaximum der OH-Schwingung nach GLEMSER und HARTERT³⁰

* Vgl. Fußnote 33.

Diaspor hat somit die stärksten und Hydrargillit die schwächsten H-Brücken. Über Böhmit liegen diesbezüglich keine Angaben vor. Aus der Analogie der Kristallgitter von Diaspor-Goethit und Böhmit-Lepidokrokite dürfte für Böhmit eine H-Brücken-Energie von etwa 6,3 kcal/Mol zu erwarten sein.

Aus Abb. 3 geht klar hervor, daß die OH-Absorptionsbanden mit zunehmender H-Brücken-Energie nach längeren Wellen verschoben werden. Hydrargillit, Böhmit und Diaspor lassen sich daher eindeutig anhand der OH-Valenzschwingungen im Infrarotspektrum nachweisen, wie dies Tab. 2 zum Ausdruck bringt.

Damit läßt sich auch das unterschiedliche Verhalten von Hydrargillit, Böhmit und Diaspor in der Elektrolyse erklären³⁴. Diaspor und Böhmit reagieren als schwache Säuren. Hydrargillit, welcher bedeutend schwächere H-Brücken aufweist, reagiert amphoter mit einem isoelektrischen Punkt zwischen pH 4,8 bis 5,2.

Tab. 2. OH-Absorptionseffekte von Hydrargillit, Böhmit und Diaspor (nach FREDERICKSON⁹)

Hydrargillit		Böhmit		Diaspor	
λ in μ	Freq. cm ⁻¹	λ in μ	Freq. cm ⁻¹	λ in μ	Freq. cm ⁻¹
2,975	3361	3,247	3079	3,42	2900
2,960	3378	3,065	3262		
2,917	3428				
2,842	3518				
2,765	3616				

4. Charakterisierung von Bauxit im Infrarotspektrum

Die funktionell verschiedenartigen OH-Gruppen zwischen Böhmit und Diaspor kommen ebenfalls in den Infrarotspektren von griechischen Bauxitmustern zum Ausdruck. So wird bei abnehmendem Diasporgehalt eine Intensitätsverminderung der OH-Absorptionsbande bei 3,45 μ und gleichzeitig eine Verstärkung der für Böhmit typischen zwei OH-Banden bei 3,06 μ und 3,26 μ beobachtet.

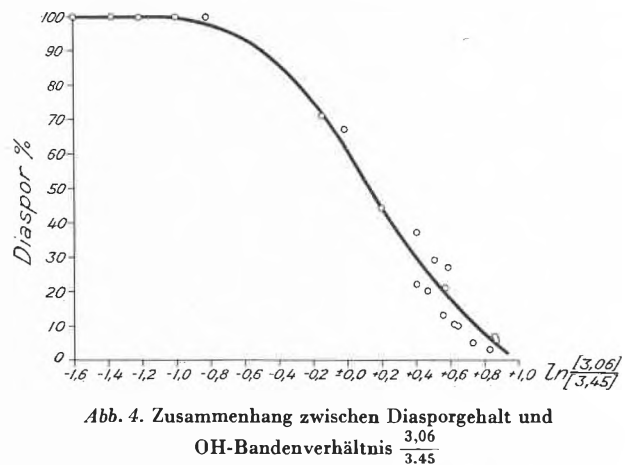
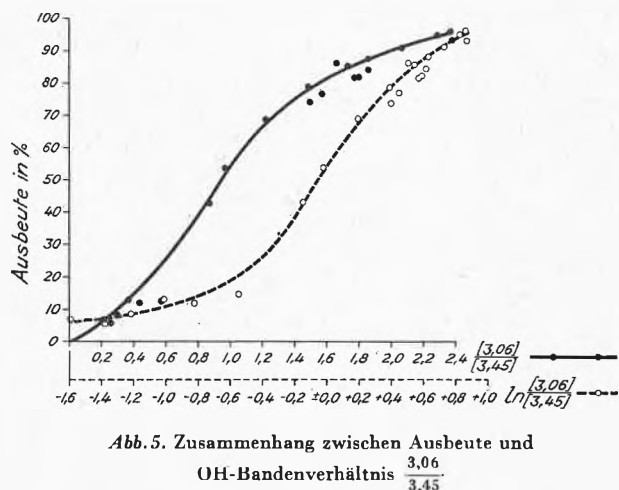


Abb. 4. Zusammenhang zwischen Diasporgehalt und OH-Bandenverhältnis $\frac{3,06}{3,45}$

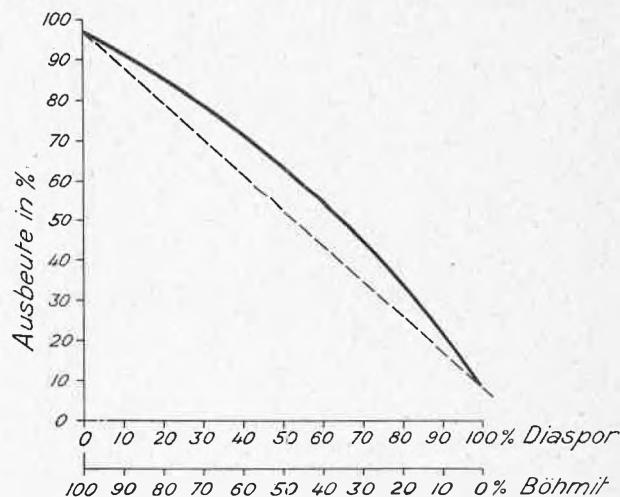
³⁴ J. v. SCHUYLENBORCH und A. M. H. SÄNGER, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 68 (1949) 999.

Abb. 4 zeigt, daß sich das Verhältnis der Intensitäten zwischen den OH-Banden bei 3,06 μ und 3,45 μ mit dem Diaspor- und Böhmitgehalt der Proben ändert. In ähnlicher Weise veranschaulicht Abb. 5 eine gesetzmäßige Abhängigkeit zwischen dem OH-Bandenverhältnis $\frac{3,06}{3,45}$ und der Ausbeute von Bauxit. Es scheint, daß die Aufschließbarkeit von Bauxit weitgehend auf die unterschiedliche Stärke der H-Brückenbindungen im Diaspor- und Böhmitkristall zurückgeführt werden kann.



Die Aufschließbarkeit verläuft aber nicht linear zum Böhmit- und Diasporgehalt. Die Abhängigkeit kommt in einer gleichmäßig gekrümmten Kurve zum Ausdruck,

wie dies die aus den Abb. 4 und 5 hervorgegangene Abb. 6 zeigt.



5. Zusammenfassung

Untersucht wurde die Struktur von Böhmit und Diaspor im Zusammenhang mit der Aufschließbarkeit von Bauxit für die Tonerdegewinnung.

Am Beispiel von griechischen Bauxitmustern wurde auf die Bedeutung der OH-Gruppen im Böhmit- und Diasporokristall hingewiesen. Die verschiedene Aufschließbarkeit von Bauxit ließ sich mit der unterschiedlichen Stärke der H-Brückenbindungen im Diaspor- und Böhmitgitter darstellen.