

Zur Anwendung des Röntgen-Diffraktometers für die Bauxitanalyse

Von F. ROHNER

Forschungsinstitut der Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft Neuhausen am Rheinfall

1. Einleitung

Die Ergiebigkeit von Bauxiten bei der Verarbeitung zu Tonerde nach dem Bayer-Verfahren, d.h. die beim Aufschluß erzielbare Ausbeute, hängt in nur untergeordnetem Maß von der durch chemische Analyse feststellbaren Zusammensetzung ab. Wichtiger als die neben Aluminiumhydroxyden vorhandenen Beimengungen ist die kristallographische Zustandsform des Aluminiumhydroxydanteils selbst. J. DE LAPPARENT¹ zeigte 1935, daß vom mineralogischen Standpunkt böhmite, diaspor- und hydrargillithaltige Bauxite zu unterscheiden sind. Untersuchungen von griechischen Bauxiten, die DELYANNIS² im Jahr 1937 unter Zuhilfenahme röntgenographischer Methoden durchführte, ergaben, daß nach dem Bayer-Verfahren praktisch nicht aufschließbare Bauxite zur Hauptsache Diaspor enthalten. Aus einer Arbeit von BÖHM³ aus dem Jahr 1925 war andererseits bekannt, daß die mit Ausbeuten an Al_2O_3 von über 90 % aufschließbaren französischen Bauxite von Les Baux Tonerdehydrat in Form des kristallographisch von Diaspor völlig verschiedenen Böhmits enthalten. Im Jahr 1938 untersuchte schließlich ROTH⁴ 23 Bauxite verschiedenster Herkunft, einerseits röntgenographisch, andererseits durch Probeaufschluß nach Bayer. Seine Ergebnisse bestätigten die schlechte Aufschließbarkeit von Diasporbauxiten. Böhmitebauxite, in denen sich kein Diaspor nachweisen ließ, ergaben Ausbeuten, die durchwegs über 70 %, zum größten Teil sogar über 90 % lagen. Ferner wurden von drei Hydrargillitbauxiten indischer Herkunft Ausbeuten von über 90 % erhalten. Damit stand fest, daß das im Bauxit in Form von Böhmite und Hydrargillit vorliegende Tonerdehydrat leicht, das als Diaspor vorliegende schwer aufschließbar ist und daß mithin diese drei Tonerdehydratmodifikationen die Verwertbarkeit der Bauxite nach dem Bayer-Verfahren weitgehend entscheiden.

Eine quantitative Bestimmung verschiedener Hydroxydmodifikationen nebeneinander war mit der bis etwa 1945 allein gebräuchlichen röntgenographischen Debye-Scherrer-Technik nicht möglich. Die Absorption der Röntgenstrahlen in stäbchenförmigen Proben, wie sie für Debye-Scherrer-Aufnahmen verwendet werden, verursacht Komplikationen, die eine quantitative Auswer-

tung verunmöglichen. Als wesentlich günstiger haben sich plättchenförmige Proben erwiesen, wie sie in der Guinier-Kamera durchstrahlend und im Röntgen-Diffraktometer in Reflexionsstellung untersucht werden. Es kommt noch hinzu, daß dank der fokussierenden Anordnung in beiden Fällen eine größere Menge der zu untersuchenden Substanz zur Diffraktion beiträgt als bei Debye-Scherrer-Aufnahmen. Im Fall der Guinier-Kamera wird ferner mit einem gebogenen Quarzkristall als Monochromator gearbeitet; dadurch erhält man eine streng monochromatische Röntgenstrahlung und minimalen Untergrund. Dieselbe Möglichkeit besteht auch beim Diffraktometer.

Die ersten quantitativen Bauxituntersuchungen mit röntgenographischen Verfahren stammen von TERTIAN und Mitarbeitern^{5,6}. Sie geben als Relativwert für die Fehlerstreuung $\pm 5\%$ an. Vergleichsanalysen mit anderen Methoden, die Angaben über die Genauigkeit der röntgenographischen Bestimmung (An- oder Abwesenheit systematischer Fehler) erlauben würden, sind nicht gemacht worden. Dagegen wurde ein Korngrößeneinfluß festgestellt, und zwar in dem Sinne, daß Hydrargillite mit Korndurchmessern $< 1\mu$ ein geringeres Beugungsvermögen aufweisen als solche mit größerem Korn.

Über quantitative Untersuchungen von Bauxiten mit dem Röntgen-Diffraktometer berichtete als erster R. H. BLACK⁷. Für den mittlern quadratischen Fehler gibt er Werte zwischen 0,5 und 2,0 % an. Chemische Vergleichsanalysen zeigen sehr gute Übereinstimmung mit den diffraktometrischen Resultaten. BLACK wertet absolut aus, unter Beziehung auf die Untergrundintensität bei einem bestimmten Beugungswinkel als «internal standard». TERTIAN und Mitarbeiter bestimmen im Gegensatz dazu nur das Konzentrationsverhältnis zwischen zwei nebeneinander vorhandenen Aluminiumhydroxydmodifikationen. BLACK machte die Beobachtung, daß die Verwendung von Mischungen künstlicher Hydroxyde zur Eichung seiner Methode ungeeignet ist. Er führt das darauf zurück, daß die künstlichen Hydroxyde von den natürlichen verschieden sind hinsichtlich Teilchen- und Kristallitengrößen und als Folge davon auch hinsichtlich Beugungsvermögen für Röntgenstrahlen. Unterschiede in dieser Richtung zwischen natür-

¹ J. DE LAPPARENT, *C. R. Congr. Internat. Géol. Appl. Paris* 1935, 375.

² A. A. DELYANNIS, *Metall u. Erz* 34 (1937) 282, 476.

³ J. BÖHM, *Z. anorg. allg. Chem.* 149 (1925) 203.

⁴ A. ROTH, *Metall u. Erz* 35 (1938) 447.

⁵ R. TERTIAN, R. HOUSSEMAINE, CH. LEGRAND und L. TERTIAN, *Bull. Soc. Chim. France* 20 (1953) 423.

⁶ R. TERTIAN und R. HOUSSEMAINE, *Chim. Anal.* 36 (1954) 36.

⁷ R. H. BLACK, *Anal. Chem.* 25 (1953) 743.

lichen Bauxiten hat er keine festgestellt. Das mag darauf zurückzuführen sein, daß er ausschließlich indische Hydrargillitbauxite untersucht hat.

GINSBERG und WEFERS⁸ analysieren Bauxite mit dem Röntgen-Diffraktometer, unter Zugabe von Calciumcarbonat oder Natriumchlorid als «internal standard». Zur Herstellung der Eichmischungen verwenden sie teils künstliche, teils natürliche Hydroxyde. Bei wiederholter Aufnahme der Eichmischungen schwankten die Meßwerte innerhalb einer Fehlerbreite von $\pm 2,5\%$. Vergleichsanalysen mit chemischen Methoden ergaben Differenzen, die weit über diese Fehlerbreite der reinen Reproduzierbarkeitsversuche hinausgehen. GINSBERG und WEFERS ziehen daraus den Schluß, daß das Beugungsvermögen der Aluminiumhydroxyde in den Bauxiten stark von der Provenienz abhängt. Sie führen das auf unterschiedlichen Ordnungszustand des Kristallgitters zurück.

2. Problemstellung

Aus der eben besprochenen Literatur^{5, 7, 8} geht hervor, daß Aluminiumhydroxyde je nach Provenienz unterschiedliches Beugungsvermögen für Röntgenstrahlen aufweisen können. Die Verwendung von künstlichen Hydroxydpräparaten zur Aufstellung von Eichkurven ist deshalb zu vermeiden oder diese sind mit einem entsprechend ihrem Beugungsvermögen für Röntgenstrahlen korrigierten Eichwert in die Auswertung einzusetzen. Ferner soll man nicht dieselben Eichkurven für Bauxite verschiedener Provenienz verwenden, ohne eingehend geprüft zu haben, ob dadurch keine systematischen Fehler entstehen. Wegen des variablen Beugungsvermögens der Aluminiumhydroxyde erscheint es sicherer, lediglich die Verhältnisse der Hydroxyde untereinander zu bestimmen, indem gewissermaßen die eine Modifikation als «internal standard» für die andere herangezogen wird. Es darf angenommen werden, daß der Ordnungszustand des Kristallgitters in ein und demselben Bauxit für die verschiedenen Hydroxydmodifikationen ähnlich ist. Es erscheint deshalb möglich, auf diese Weise größere Gruppen von Bauxiten mit ein und denselben Eichkurven untersuchen zu können, als wenn ein «internal standard» zugemischt würde.

Nach den aus obigen Ausführungen hervorgehenden Richtlinien sollte untersucht werden, mit welcher Sicherheit die Aufschließbarkeit griechischer Bauxite durch diffraktometrische Bestimmung ihrer Böhmit- und Diasporanteile beurteilt werden kann. Da wir keine von der Röntgenographie unabhängige Methode kennen, die Böhmit- und Diasporgehalte nebeneinander zuverlässig zu bestimmen gestattet, fällt die Möglichkeit der Durchführung von Vergleichsanalysen dahin. Wir standardisierten das Aufschlußverfahren und untersuchten die Frage, ob zwischen den nach dieser Standardvorschrift ermittelten Aufschlußausbeuten und den diffraktome-

trisch ermittelten Böhmit- und Diasporanteilen eine Korrelation mit annehmbarer Streubreite bestehe. Die Untersuchung wurde auf griechische Bauxite beschränkt; es kamen aber Bauxitproben von verschiedenen Fundorten zur Untersuchung.

3. Beschreibung der Apparatur

Die Untersuchung wurde mit einem Röntgen-Diffraktometer der Pariser Firma Compagnie Générale de Radiologie (CGR) durchgeführt. Das dazu verwendete Zählrohrgoniometer stammt von Berthold. Der Apparat ist mit einer elektronischen Stabilisierung ausgerüstet; diese wird direkt durch die mit einem strahlungsempfindlichen Cadmiumsulfid-Halbleiterwiderstand am Austrittsfenster gemessene Röntgenstrahlintensität gesteuert. Der Apparat arbeitet mit einer zerlegbaren Röntgenröhre. Die Erzeugung des Vakuums geschieht mit einer rotierenden Schieberpumpe und je einer Quecksilber- und Öldiffusionspumpe. Der Anodenzyylinder trägt 5 verschiedene Beläge, die jederzeit ohne Beeinträchtigung des Vakuums mit einem Sechskantschlüssel vor die Kathode gedreht werden können. Der Eisenoxydgehalt der Bauxite verbietet das Arbeiten mit Kupferstrahlung. Wir verwenden Co-K-Strahlung, die über einen vor dem Austrittsfenster angebrachten gebogenen Quarzkristall monochromatisiert wird.

Zwischen dem Monochromator und dem Präparat sitzt eine verstellbare Spaltblende, deren Spaltbreite auf 1,5 mm eingestellt wird, so daß auch bei kleinen Beugungswinkeln der Röntgenstrahl in seiner vollen Breite vom Präparat aufgefangen wird. Für die Zählrohrblende wählen wir eine Spaltbreite von 2 mm. Eine zusätzliche Blende von untergeordneter Bedeutung sitzt zwischen Präparat und Zählrohr. Sie soll Streustrahlung abfangen; ihre Spaltbreite wird auf 3 mm eingestellt.

Der Antrieb des Goniometers wird auf $0,2^\circ$ je Minute geschaltet. Diese Angabe bezieht sich auf die Winkelgeschwindigkeit des Präparates; das Zählrohr wird mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit nachgeführt. Die Trägheit der Registrierelektronik wird so gewählt, daß der RC-Wert etwa viermal kleiner ist als die Zeitbreite des Zählrohrspalts. Die Zeitbreite, d. h. die Zeit, in welcher der Zählrohrspalt um seine eigene Breite vorrückt, beträgt unter den oben aufgeführten Bedingungen 69 Sekunden. Den RC-Wert stellen wir dementsprechend auf 15 Sekunden ein. Für Böhmit wird die Interferenz $d = 6,15 \text{ \AA}$ gemessen, für Diaspor $d = 3,97 \text{ \AA}$. Man beginnt die Registrierung etwa $0,5^\circ$ vor dem Scheitelwert der Interferenz und registriert $0,5^\circ$ darüber hinaus, also insgesamt über 1° .

4. Präpariertechnik

Eine repräsentative Probe des Bauxits von etwa 3 g wird während 10 Minuten in einem Achatmörser fein pulverisiert. Als Präparatehalter benützen wir recht-

⁸ H. GINSBERG und K. WEFERS, *Erzmetall* 10 (1957) 499.

eckige Rähmchen aus Aluminiumblech von $1\frac{1}{2}$ mm Dicke; die Außenabmessungen betragen 50×23 mm, die des Fensters 32×11 mm. In diese Rähmchen wird das Bauxitpulver ohne Bindemittel auf einer Glasunterlage nach den Angaben von McCREERY⁹ eingepreßt, mit dem Unterschied, daß wir das Pulver nicht durch ein Sieb passieren. Unsere Versuche haben gezeigt, daß diese Maßnahme mindestens im Fall böhmite- und diasporhaltiger Bauxite verwerflich ist. Zwei Bauxite, von denen Bauxit A etwa zu gleichen Teilen Böhmit und Diaspor, Bauxit B überwiegend Böhmit enthielt, wurden im Achatmörser kurze Zeit pulverisiert. Diese Bearbeitung im Achatmörser wurde absichtlich nicht so weit getrieben, wie sie für die Röntgenuntersuchung üblich und notwendig ist. Hierauf wurde je eine Probe durch ein Sieb von 0,297 mm und ein solches von 0,09 mm Maschenweite passiert. Vom gröberen Sieb wurde der Rückstand auf seine Böhmit-Diaspor-Verteilung untersucht, vom feineren das gesiebte Material. Tabelle 1 zeigt das Ergebnis. In beiden Fällen blieb der Diaspor bevorzugt in der gröberen Fraktion zurück.

Tab. 1

Bauxit	Fraktion	Böhmit : Diaspor
A	> 0,297	47 : 53
A	< 0,09	57 : 43
B	> 0,297	83 : 17
B	< 0,09	89 : 11

Bei wesentlich feiner pulverisiertem Material werden die Verhältnisse günstiger liegen. Aber man muß prinzipiell damit rechnen, daß der Diaspor der Zerkleinerung einen größeren Widerstand entgegensetzt als der Böhmit.

Die oben beschriebene ohne Bindemittel auskommende Präpariertechnik ist jeder andern auf Bindemittel angewiesenen weit überlegen. Es gibt allerdings Substanzen, bei denen sie wesentlich schwieriger anzuwenden ist als bei Bauxiten.

5. Aufstellung der Eichkurven und Bestimmung der Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit

Für die Eichaufnahmen benützten wir zwei Bauxite, die das Aluminiumhydroxyd in einheitlicher Form, der eine als Böhmit, der andere als Diaspor, enthalten. Diese beiden Bauxite waren zuvor durch Guinier-Aufnahmen geprüft worden. Dank ihrer Untergrundarmut können Guinier-Aufnahmen relativ stark exponiert werden; es sind deshalb für Böhmit und Diaspor qualitative Erfassungsgrenzen erreichbar, die etwa bei 1 % liegen. Bauxit F 243 zeigte keine Spur einer Diasporlinie und Bauxit H 211 keine Andeutung von Böhmit. Tabelle 2 gibt die Zusammensetzung dieser Bauxite:

⁹ G. L. McCREERY, *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 32 (1949) 141.

Tab. 2

Bauxit Nr. AlOOH-Modifikation	F 243 Böhmit	H 211 Diaspor
SiO ₂ %	0,47	0,32
Fe ₂ O ₃ %	2,11	0,15
TiO ₂ %	5,42	3,70
Glühverlust %	14,89	14,73
CaO %	0,0	0,05
MnO %	0,04	Spur
Al ₂ O ₃ %	77,07	81,19

Von diesen Bauxiten wurden Mischungen mit folgenden Gewichtsverhältnissen Böhmit : Diaspor hergestellt:

Tab. 3

Mischung Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Böhmit %	100	99	98	95	75	50	25	5	2	1	0
Diaspor %	0	1	2	5	25	50	75	95	98	99	100

Abb. 1 gibt die mit diesen Mischungen erstellte Eichkurve wieder. Auf der Ordinate ist das Verhältnis $\frac{B}{B+D}$ aufgetragen. Dabei bedeutet B die Intensität der Böhmitinterferenz $d = 6,15 \text{ \AA}$ und D jene der Diasporinterferenz $d = 3,97 \text{ \AA}$.

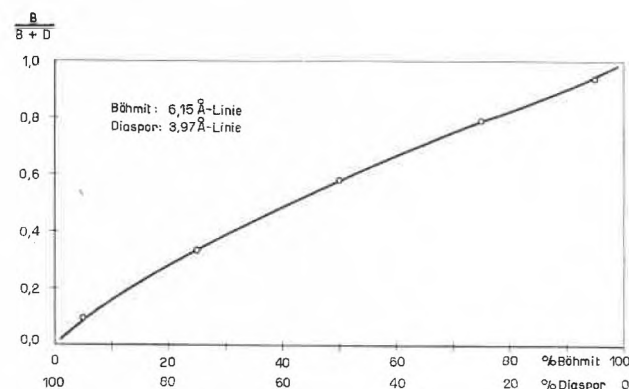


Abb. 1. Eichkurve für Böhmit-Diaspor-Bauxite
Auswertung mit dem Diffraktometer

Die Erfassungsgrenze liegt für Diaspor und für Böhmit bei 2 %, d. h. bei diesem anteilmäßigen Gehalt sind in der Registrierkurve gerade noch Interferenzspitzen erkennbar, die sich von den statistischen Schwankungen des Untergrundes deutlich abheben. Zur Ermittlung der Fehlerstreuung wurde jede der Mischungen Nr. 4 bis 8 25mal aufgenommen. Um nicht nur die apparativen Fehler, sondern auch jene der Präpariertechnik mit zu erfassen, wurde dabei nach jeder fünften Aufnahme das Präparat erneuert, d. h. von jeder Mischung kamen fünf verschiedene Präparate zur Aufnahme. Die Ausmessung der Registrierkurve wurde auf zwei Arten ausprobiert. Einmal wurde die Höhe des Interferenzmaximums unter Abzug des Untergrundes gemessen. Als zweite

Möglichkeit wurde die planimetrische Vermessung des Flächeninhalts der Interferenzglocken versucht, unter Verwendung eines Planimeters von G. CORADI, Zürich. Die einfachere erstgenannte Auswertungsart hat sich, obwohl sie theoretisch nicht ganz hieb- und stichfest ist, als genauer erwiesen. Bei der planimetrischen Auswertung gehen Fehler in der Bestimmung der Intensität des Untergrundes relativ stark in das Resultat ein. Andererseits variiert die Breite der zur Vermessung kommenden Interferenzen bei den Bauxiten so wenig, daß der prinzipielle Vorteil, den die planimetrische Auswertung in Hinsicht auf Mitberücksichtigung der Linienbreiten bietet, kaum zur Auswirkung kommt. Wir legten uns deshalb auf die Auswertung mit Messung der Höhe des Interferenzmaximums über dem Untergrund fest. Die mittleren Fehler aus den je 25 Parallelbestimmungen, berechnet nach der Formel $f_m = \sqrt{\frac{\sum(f)^2}{n-1}}$ sind aus Tabelle 4 ersichtlich.

Tab. 4

Diasporgehalt %	Mittlerer Fehler absolut %	Mittlerer Fehler in % des Gehalts
5	0,48	9,6
25	0,75	3,0
50	1,2	2,4
75	1,2	1,6
95	0,63	0,66

Auch bei einem Gehalt von nur 5% Diaspor kann man also mit einem mittleren relativen Fehler unter 10% rechnen. Die Wahrscheinlichkeit, daß bei einer Einzelbestimmung der mittlere Fehler unterschritten wird, ist bekanntlich doppelt so groß, als daß er überschritten wird.

6. Zusammenhang zwischen röntgenographisch bestimmtem Böhmit : Diaspor-Verhältnis und Aufschlußausbeute

Unsere Untersuchung umfaßt 34 griechische Bauxite mit wechselnden Böhmit- und Diasporgehalten. Der Böhmitanteil variiert von 0 bis 98 %. Die Aufschließbarkeit wurde nach einem mit synthetischer Aluminatlauge arbeitenden Standardverfahren ermittelt, das durch folgende Angaben charakterisiert sei:

Die Aufschlußversuche werden in einem Labor-Autoklav von etwa 2 Liter Inhalt ausgeführt, der entweder mit Rührwerk versehen oder als Rollautoklav ausgebildet ist. Tourenzahl 115 je Minute.

Die Aufschlußtemperatur, die beim Anheizen in etwa ¼ Stunden erreicht werden soll, beträgt 183 bis 185°C und die Dauer des Aufschlusses (bei 184°C) 6 Stunden. Der entsprechende Aufschlußdruck beträgt 8 atü.

Die synthetische Aluminatlauge wird durch Auflösen von Tonerdehydrat in einer aus chemisch reinem, SiO₂-freiem Ätznatron gewonnenen Natronlauge hergestellt.

In den Autoklav werden chargiert: 1½ l Aluminatlauge von etwa 42°Bé (20°C), die 316 g Na₂O/l und 112 g Al₂O₃/l enthält.

Da die Betriebslauge stets Natriumcarbonat suspendiert enthalten, das die industrielle Al₂O₃-Ausbeute unter Umständen beeinflussen kann, so fügt man zu 1½ l Aluminatlauge noch 61,5 g fein pulverisiertes, wasserfreies Na₂O₃ hinzu, entsprechend 24 g Na₂O/l. Diese Lauge besitzt, auf das Gesamt-Na₂O bezogen, folgenden Faktor:

$$\frac{g \text{ Na}_2\text{O}}{g \text{ Al}_2\text{O}_3} \cdot 1,65 = \frac{316 + 24}{112} \cdot 1,65 = 5,0.$$

Diese Aluminatlauge wird mit Bauxit auf Grund nachfolgender Formel auf einen Faktor von 1,9 chargiert:

$$\frac{(f-f_1) \cdot e \cdot 100}{f_1 \cdot p} = g \text{ getrockneter Bauxit/l Aluminatlauge.}$$

Darin bedeutet:

f = Faktor der verwendeten Aluminatlauge

f_1 = gewünschter Chargierungsfaktor, in unserm Fall 1,9

e = g Al₂O₃/l Aluminatlauge

p = g Al₂O₃/100 g getrockneter Bauxit.

Die sich aus obiger Formel ergebende Bauxitcharge für 1 Liter Aluminatlauge bezieht sich auf getrocknetes Material. Bei Einwaage von feuchtem Bauxit muß die Feuchtigkeit F durch Multiplizieren von p mit $\frac{100-F}{100}$ berücksichtigt werden.

In Abb. 2 sind auf der Ordinate die nach dem Standardverfahren ermittelten Aufschlußausbeuten, bezogen auf freie Tonerde (eine dem SiO₂-Gehalt entsprechende Menge Tonerde wurde in Kaolinit gebunden angenommen), auf der Abszisse die diffraktometrisch bestimmten Böhmitanteile aufgetragen. Wenn wir die Abweichungen der einzelnen Punkte von der Ausgleichskurve – auf der Ordinate gemessen – als Einzelfehler betrachten, so ergibt sich ein mittlerer relativer Fehler in der Aufschließbarkeitsbestimmung von $\pm 5,1\%$; bei dieser Fehlerrechnung sind die sechs Punkte der Abb. 2, die reinen Diasporbauxiten entsprechen, weggelassen. Dieses Ergebnis ist sehr befriedigend. Wenn man es mit den Erfahrungen von GINSBERG und WEFERS vergleicht, ist man versucht, anzunehmen, daß die Aufschließbarkeit des Böhmits mehr oder weniger parallel mit seinem Beugungsvermögen für Röntgenstrahlen geht. Man weiß ja, daß auch reine Böhmitbauxite unterschiedliche Aufschließbarkeiten aufweisen können. Wenn nun das Beugungsvermögen und die Aufschließbarkeit der Böhmiten unabhängig voneinander oder gar gegenläufig streuen würden, müßte die in unserer Abb. 2 gewählte Art der Auftragung und die anschließende Fehlerrechnung einen

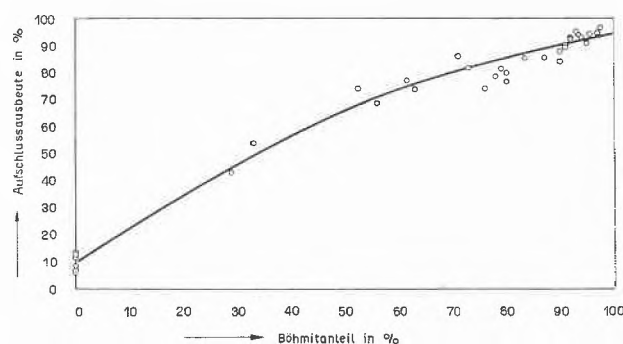


Abb. 2. Aufschließbarkeit von Böhmit-Diaspor-Bauxiten als Funktion ihres Böhmitgehalts

viel größeren mittleren quadratischen Fehler als $\pm 5,1\%$ ergeben.

Es soll hier deutlich festgehalten werden, daß der in Abb. 2 dargestellte Zusammenhang erstens an ein stan-

dardisiertes Aufschlußverfahren gebunden und zweitens ausgesprochen statistischer Natur ist. Für die Beurteilung von Bauxitfunden hat sich diese Art von Röntgenanalyse bei uns als wertvoll erwiesen.