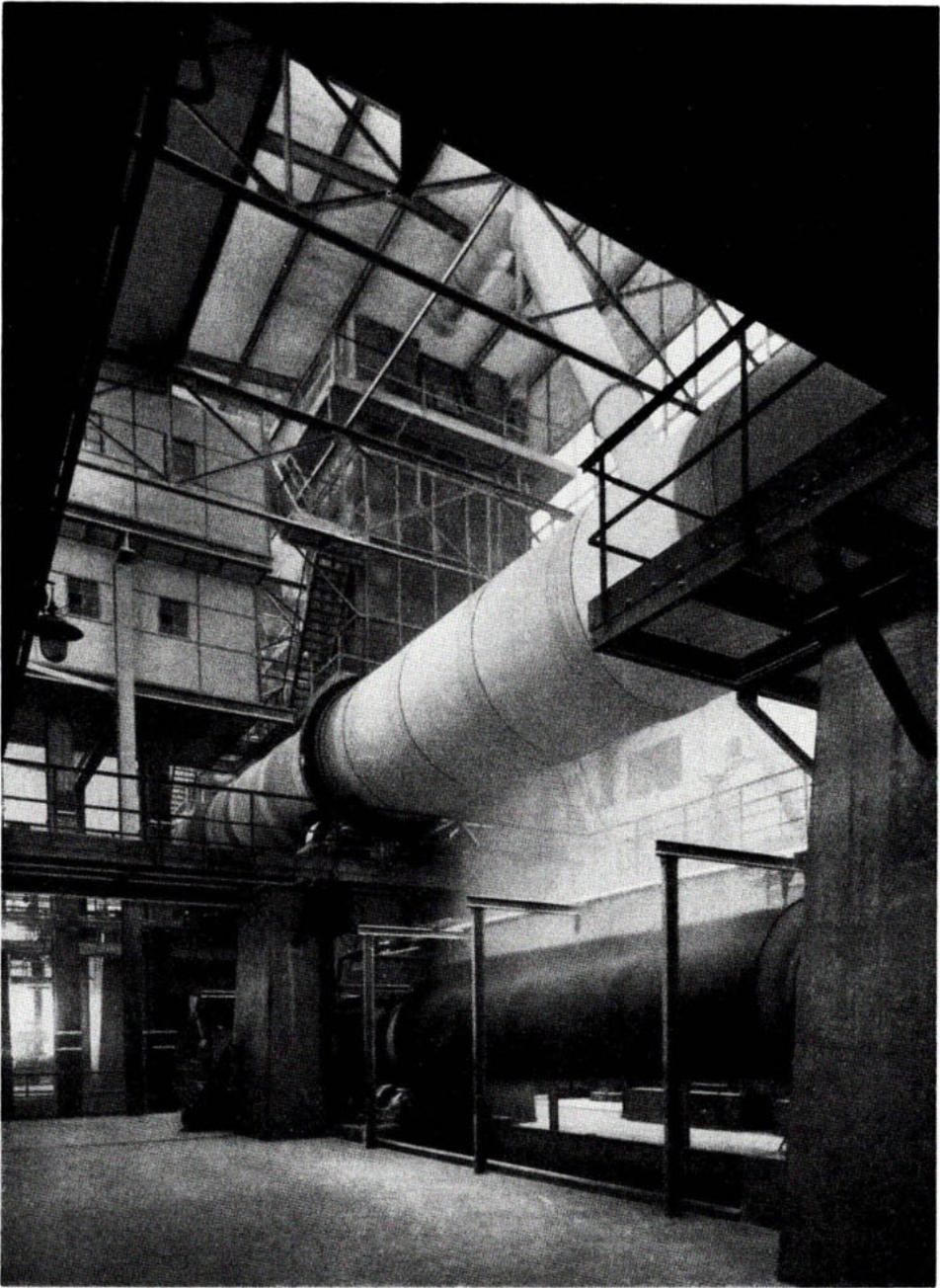


F U L D A — G I N S B E R G
T O N E R D E U N D A L U M I N I U M
I. Teil



TONERDE UND ALUMINIUM

ERGEBNISSE UND ERFAHRUNGEN AUS DER BETRIEBSPRAXIS

1920—1950

VON

WILHELM FULDA † und HANS GINSBERG

DR. PHIL.

DR.-ING. HABIL.

I. TEIL

DIE TONERDE

Mit 50 Abbildungen, 1 Tafel und 66 Tabellen



1951

WALTER DE GRUYTER & CO,

vormals G. J. Göschen'sche Verlagshandlung, J. Guttentag, Verlags-
buchhandlung, Georg Reimer, Karl J. Trübner, Veit & Comp.

BERLIN W 35

Unser Titelbild zeigt einen Ausschnitt aus dem Kalzinierbetrieb einer Tonerde-Fabrik

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung, vorbehalten

Copyright 1951 by Walter de Gruyter & Co.

vormals G. J. Göschen'sche Verlagshandlung — J. Guttentag, Verlagsbuchhandlung
Georg Reimer — Karl J. Trübner — Veit & Comp.

Berlin W 35

Archiv Nr. 528951

Printed in Germany

Satz: Walter de Gruyter & Co., Berlin W 35

Druck: H. Wendt G. m. b. H., Berlin W 35

Inhalt

	Seite
Vorwort	VIII
Einführung	1
A. Die Aufschlußverfahren für Bauxite	
I. Der Rohstoff	
1. Allgemeines zur Entstehungsgeschichte der Bauxite	3
2. Bestandteile des Bauxites und ihre Bedeutung für die Verarbeitung	6
3. Bauxite verschiedener Lagerstätten	16
II. Die Verfahren	
1. Der Aufschluß mit Natronlauge (Bayerverfahren)	30
a) Die chemischen Grundlagen des Verfahrens	30
b) Die physikalischen Eigenschaften der Bauxite und deren Einfluß auf die Verarbeitung	35
c) Die für den Prozeß benötigte Natronlauge	40
d) Der Gang und die Apparatur des Bayerverfahrens	44
aa) Aufschluß des Bauxits in Autoklaven	49
bb) Aufschluß des Bauxits in Türmen	64
cc) Die Verarbeitung von leicht aufschließbaren Bauxiten	84
e) Verbrauch, Personalbedarf, Kosten	99
2. Der Aufschluß des Bauxits mit Alkaliverbindungen bei 1200° C	109
a) Die chemischen Grundlagen des Verfahrens	109
b) Die physikalischen Eigenschaften des Bauxits und deren Einfluß auf die Verarbeitung	110
c) Gang und Apparatur des Verfahrens	110
aa) beim Aufschluß mit Soda	110
bb) beim Aufschluß mit Sulfat und Kohle	116
d) Gewinnung der Nebenprodukte Kristallsoda und Vanadinsalz	117
e) Verwertung des Rotschlammes, der bei den Verfahren 1. und 2. anfällt	120
f) Verbrauch, Personalbedarf, Kosten des Sinterverfahrens	126
3. Die Kombination des Bayerverfahrens mit dem Sinterverfahren	128
4. Die Verarbeitung von kieselensäurereichen Bauxiten	130
a) Ein amerikanisches Verfahren	130
b) Lautawerk-Verfahren	132
5. Aufschluß des Bauxits mit Kalk	135
Die chemischen Grundlagen des Verfahrens	135
a) Aufschluß im Elektroofen	139
aa) Die Anforderungen des Verfahrens an Roh- und Hilfsstoffe	140
bb) Die Apparatur und der Gang des Verfahrens bis zur Herstellung des Kalziumaluminates	140

b) Aufschluß mit Hilfe von Verbrennungsgasen im Drehofen, auf dem Sinterband- im kurzen Trommelofen, im Schacht- oder Hochofen	143
aa) Die Anforderungen des Verfahrens an Roh- und Hilfsstoffe	144
bb) Die Apparatur und der Gang des Verfahrens bis einschließlich zur Herstellung des Kalziumaluminates	144
c) Die Verarbeitung der Kalziumaluminatschlacken	148
d) Rohstoffverbrauch, Energiebedarf, Personalbedarf, Kosten	155
6. Gewinnung der Tonerde des Bauxits ohne spezielle Aufschlußmittel für Tonerde	159
a) Das Haglundverfahren	159
aa) Die chemischen Grundlagen des Verfahrens	159
bb) Die Abstimmung der Rohstoffbeschaffenheit und des Verfahrens aufeinander	161
cc) Gang und Apparatur des Verfahrens	162
dd) Die Nebenprodukte	171
ee) Verbrauch, Personalbedarf, Kosten	171
b) Das Korundverfahren	174
7. Zusammenfassende Beurteilung der Bauxitaufschlußverfahren	174

B. Die Aufschlußverfahren für Tonerdesilikate

I. Die Rohstoffe

1. Tone (und Kaoline)	176
a) Allgemeines	176
b) Bestandteile und physikalische Eigenschaften; ihre Bedeutung für die Verarbeitung	176
2. Aschen	178
a) Allgemeines	178
b) Bestandteile und physikalische Eigenschaften; ihre Bedeutung für die Verarbeitung	178
3. Labradorit (Andalusit, Nephelin, Leuzit)	178
a) Allgemeines	178
b) Bestandteile und physikalische Eigenschaften, ihre Bedeutung für die Verarbeitung	179

II. Die Verfahren

1. Aufschluß mit Säuren	180
a) Die chemischen Grundlagen der Verfahren	180
b) Die Anforderungen der Verfahren an Roh- und Hilfsstoffe	183
c) Gang und Apparatur der Verfahren	183
aa) Aufschluß mit Salzsäure	183
bb) Aufschluß mit Schwefelsäure	185
cc) Aufschluß mit Bisulfat	186
dd) Der salpetersaure Aufschluß	190
ee) Aufschluß mit schwefliger Säure	194
d) Verbrauch, Personalbedarf, Kosten beim Aufschluß mit schwefliger Säure	201

	Seite
2. Aufschlußverfahren für Tonerdesilikate mit Kalk	203
a) Die chemischen Grundlagen des Verfahrens	203
b) Die Anforderungen an Roh- und Hilfsstoffe	203
c) Die Herstellung des Kalziumaluminates	204
aa) im Elektroofen	204
bb) im Schachtofen	205
cc) im Drehofen	206
dd) auf dem Sinterband oder auf der Sinterpfanne	207
d) Die Aufbereitung des Kalziumaluminates	208
e) Verbrauch, Personalbedarf, Kosten	210
3. Zusammenfassende Beurteilung der Tonerdesilikat-Aufschlußverfahren .	212
 C. Anhang	
I. Debeye-Scherrer-Diagramme	216
II. Verzeichnis der Apparate und Lieferfirmen	217
III. Verzeichnis der Abbildungen	222
IV. Verzeichnis der Tabellen	223
V. Stichwort-Verzeichnis	225
VI. Namen-Verzeichnis	226

Vorwort

Die Tonerdeindustrie als Erzeugerin des Vorstoffes für die Aluminiumhütte hat in Deutschland, bedingt durch die Zeitverhältnisse vor und während der beiden Weltkriege, ihre eigene Entwicklung genommen. Diese gab den Anlaß zu einer Berichterstattung aus der Praxis, von der der erste Teil zum Thema „Tonerde und Aluminium“ hiermit der Fachwelt übergeben werden soll.

Die vorliegende Arbeit will kein Lehrbuch im engeren Sinne sein. Sie will beim Studium möglichst getreu die Entwicklung unserer Betriebe miterleben lassen, einzelne Etappen, die heute nur noch historisches Interesse haben, festhalten, darüber hinaus aber auch zur weiteren Forschung anregen.

Es ist beklagenswert, daß es Herrn Dr. Wilhelm Fulda als Mitberichterstatter nicht mehr vergönnt war, seine Arbeit, die er auf Anregung des Unterzeichneten mit soviel Freude und Eifer aufgegriffen hat, abzuschließen. Herr Fulda starb am 25. 9. 1950 im Alter von fast 71 Jahren.

Bonn, im Februar 1951.

H. G i n s b e r g

EINFÜHRUNG

Eine recht umfangreiche Literatur über die Tonerde-¹⁾ und Aluminium-Produktion besteht bereits. Sie umfaßt Berichte über die technischen Arbeitsgänge in ihren allgemeinen Grundzügen und auch einzelne wissenschaftliche Abhandlungen spezieller Fragen dieses Fachgebietes. Doch fehlt bisher eine Zusammenfassung praktischer Betriebsergebnisse in ausführlicher Darstellung.

So wurden die Verfasser aus dem Kreise ihrer Kollegen in der Betriebspraxis und an der Hochschule immer wieder nach den im Betrieb gewonnenen Erfahrungen und den für die Weiterentwicklung der Arbeitsgänge vordringlichen wissenschaftlichen Problemen angesprochen.

Dies wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß unsere Industrie erst während der letzten drei Jahrzehnte aus kleinen Anfängen zu einer wirklichen Großindustrie herangewachsen ist und mit ihren Betriebserfahrungen aus leicht begreiflichen Gründen zunächst zurückgehalten hat.

Deutschland hatte Ende der dreißiger Jahre eine sehr moderne Tonerde- und Aluminium-Industrie. Man bedenke, daß im Jahre 1920 die Aluminium-Produktion Deutschlands nur rund 14000 t betrug, 1939 dagegen 200000 t. Die entsprechenden Weltproduktionen lagen um rund 128000 t im Jahre 1920 und 600000 t im Jahre 1939. Während dieser zwei Jahrzehnte war Deutschland also ganz beachtlich an der Ausweitung der Aluminium-Industrie beteiligt. Während des zweiten Weltkrieges verschoben sich die Verhältnisse infolge der enormen Anstrengungen der USA und Kanadas. Die Produktionszahlen erreichten 1943 in Deutschland rund 260000 t, in der Welt dagegen rund 1800000 t²⁾.

Der Kreis von Fachleuten, die einen Gesamtüberblick über die doch recht stattliche Reihe von Einzelprozessen auf dem Wege vom „Erz“ zum „Hütten-Aluminium“ bekommen haben, ist verhältnismäßig klein. Um so wünschenswerter erscheint es daher, daß nunmehr, nachdem die Prozesse eine gewisse Reife erreicht haben und in Deutschland die ganze Entwicklung mit Abschluß des Krieges einen jähen Einschnitt erfahren hat, bisherige Ergebnisse gesammelt werden, als Beitrag zur Geschichte einer bedeutenden Entwicklungsperiode unseres Industriezweiges, vor allem aber auch als Anknüpfungspunkt für weitere Forschungsarbeit.

Im Gegensatz zu der bereits vorliegenden Buchliteratur möchte daher diese Arbeit einen ausführlichen Bericht über Erfahrungen im Betrieb bringen und sich dabei vorzugsweise auf diejenigen der Verfasser und ihrer unmittelbaren Mitarbeiter stützen.

¹⁾ Mit der Bezeichnung Tonerde ist hier stets gemäß den Gepflogenheiten des fachlichen Sprachgebrauches der Chemie reines Aluminiumoxyd gemeint.

²⁾ Genauere Angaben vgl. Teil II, „Aluminium“.

Einführung

Man sollte annehmen, daß ein Verfahren, an dem über Jahrzehnte lang gefeilt worden ist, einen letzten Stand erreicht hat. Interessanter- und erfreulicherweise haben aber gerade die Jahre nach dem zweiten Weltkrieg besonders deutlich gezeigt, wie selbst so ausgeklügelte Arbeitsgänge wie die hier behandelten noch entwicklungs- und an neue Verhältnisse anpassungsfähig sind.

Es wird daher Wert darauf gelegt, nicht nur den letzten Stand des Verfahrens zu schildern, sondern einen möglichst umfassenden Überblick über die Entwicklungsstufen der einzelnen Arbeitsgänge während der letzten dreißig Jahre zu geben.

Von Verfahren, die in der Literatur erwähnt oder durch mündliche Mitteilung zur Kenntnis der Verfasser gekommen sind, werden nur die behandelt, die eine praktische Bedeutung erlangt haben oder in größeren Anlagen ausprobiert sind. In diesem Falle wird auf die Quelle ausdrücklich hingewiesen, während sonst Erfahrungen der Verfasser zugrunde liegen.

Besonderer Wert wird auch auf die Besprechung der benutzten Apparate und Maschinen gelegt. Diese werden nicht im einzelnen beschrieben, da sie bekannt und an anderen Stellen der Literatur behandelt sind. Berichtet wird lediglich, wie die Maschinen und Apparate sich im Rahmen des betreffenden Fabrikationsganges bewährt haben, welche Änderungen durchgeführt wurden bzw. für die Zukunft empfohlen werden oder auch nur an welcher Stelle des Fabrikationsganges sie mit Erfolg eingefügt werden konnten.

Unsere Erfahrungen wurden in den Werken der Vereinigte Aluminium-Werke A. G. (abgekürzt VAW) gesammelt. Nur dadurch, daß die VAW uns gestattete, diese zu veröffentlichen, war uns die nachfolgende Berichterstattung möglich, wofür wir an dieser Stelle nochmals besonders danken möchten.

Verwertet sind Arbeiten zahlreicher Mitarbeiter, die wir leider nicht alle mit Namen aufführen können, denen wir aber an dieser Stelle herzlichst danken. Es sollen hier nur einige unserer Mitarbeiter namentlich genannt werden, die sich besonders bei Entwicklungsarbeiten verdient gemacht haben:

Herr Dr. G. Bauermeister (†),
Herr Dr. G. Holder,
Frl. Dr. M. Stäsche,
Herr Dr. R. Wittig,
Herr Dr. Fr. W. Wrigge.

Danken möchten wir auch Herrn Dr. G. Schumann, Lünen, für die Neuberechnung der Mengenumläufe, Herrn Dr. H. Bode, Grevenbroich, für einige Beiträge zu den „chemischen Grundlagen“, Frl. Maja Gieseler und Frau Elly Diener, geb. Gilbert, für die umfangreichen schriftlichen Arbeiten. Die Erstgenannten haben sich freundlicherweise auch für das Korrekturlesen zur Verfügung gestellt. Die zeichnerischen Vorarbeiten erledigte stud. chem. Alfred Ginsberg.

Wir hoffen, daß die Absichten, die bei der Abfassung des vorliegenden Buches richtungweisend waren, erreicht werden, nicht zuletzt zum Nutzen der jüngeren Fachkollegen.

A. Die Aufschlußverfahren für Bauxite

I. Der Rohstoff

1. Allgemeines zur Entstehungsgeschichte der Bauxite

Der Bauxit ist ein Gemenge von meist wasserhaltigen Sauerstoffverbindungen des Aluminiums, Eisens, Siliciums, Titans und einer Reihe anderer Stoffe von untergeordneter Bedeutung, die im Bauxit vorkommen. Die ersten Proben Bauxit, die näher untersucht wurden, stammten aus südfranzösischen Lägern¹⁾. Von dem kleinen Ort Les Beaux ist der Name hergeleitet. Berthier war der Auffassung, daß es sich dabei in der Hauptsache um ein Mineral der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ handele. Erst in neuerer Zeit haben Röntgenuntersuchungen erwiesen, daß diese Verbindung nicht existiert bzw. nicht nachzuweisen ist.

Während die südfranzösischen „Bauxite“ und auch die Mittelmeer-„Bauxite“ geologisch in Carbonatgestein, besonders in Kalkgebirge eingelagert sind, entstanden andere Tonerdehydratgesteine, namentlich die der Tropen, aber z. B. auch die am Vogelsberg vorkommenden, durch Verwitterung von Silikatgestein. Auch auf diese hat man die Bezeichnung Bauxit ausgedehnt. Bauxit ist also keine eindeutige Mineralbezeichnung, sondern ein Sammelbegriff für Tonerdehydratgesteine verschiedenster geologischer Herkunft geworden.

In Europa werden meist Bauxite verarbeitet, die aus Kalkgebirgen entstanden sind, in Amerika und Japan solche, die von Silikatgesteinen zurückblieben.

Die Gesamtmenge der nachgewiesenen Bauxitvorkommen ist sehr beträchtlich. Im ganzen werden die nachgewiesenen Bauxitvorkommen auf über 1000 Millionen Tonnen geschätzt. Sie reichen, soweit sich heute übersehen läßt, für mehrere hundert Jahre. Doch sind an den alten Fundstätten (Frankreich) die Bauxite mit niedrigem SiO_2 -Gehalt schon seltener geworden.

Die Entstehung des Bauxites aus Kalkgebirgen kann man sich so vorstellen, daß durch Regenwasser vorzugsweise der Kalk allmählich gelöst und entfernt wurde. In früheren Zeitaltern der Erde war der Gehalt der Luft an Kohlensäure wahrscheinlich sehr viel höher als heute, infolgedessen war auch im Regenwasser mehr Kohlensäure und dieses Wasser also angriffsfreudiger auf den Kalkstein als die heutigen Regenwässer. Außer dem Kalk wurde auch die Kieselsäure, die im Kalkgebirge als Ton vorhanden ist, größtenteils mitgelöst. Es blieben die Oxyde des Aluminiums Eisens, Titans und etwas Kieselsäure in Form von Ton sowie andere unbedeutende Substanzreste zurück. Der gesamte Rückstand wurde dann von dem Wasser me-

¹⁾ Der eigentliche Bauxitbergbau begann 1873 in Villeveyrac (Hérault) in Südfrankreich.

chanisch fortgeführt und sammelte sich an Stellen, an denen sich die Wasser wieder beruhigten. Zuweilen scheint die Umwandlung noch weiter gegangen zu sein, wie man aus den Vorkommen in Istrien sieht. Hier findet man Ablagerungen, sogenannte Dolinen, die teils aus Bauxit, teils nur noch aus Eisenoxyd bestehen.

Die Verwitterung der silikathaltigen Urgesteine in den Tropen hat man sich entsprechend vorzustellen. Es müssen hier hauptsächlich Alkalien und Kieselsäure gelöst worden sein. Die Lösung der Alkalien erfolgte offenbar relativ leicht, die der Kieselsäure viel schwieriger und nur unter Bedingungen, wie sie in tropischem Klima möglich sind. In den gemäßigten Zonen wurden die Urgesteine nur bis zum Kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) abgebaut, der deshalb in Deutschland als Ton oder Kaolin den verbreitetsten Tonerdeträger¹⁾ darstellt. Zur Zeit der Basalt-Erosion im Vogelsberg herrschte in Deutschland tropisches Klima.

Die Form, in der sich das Aluminiumoxyd bei der Erosion der Kalksteine und Silikatgesteine zunächst ausscheidet, ist wohl amorphes Aluminium-Hydroxydgel. Dieses Gel altert, wie man vielfach nachgewiesen hat, und es entstehen kristallisierte Produkte mit typischen Röntgendiagrammen. Sicher nachgewiesen sind zwei Reihen von Aluminium-Oxyden und -Hydroxyden:

Eine α -Reihe mit dem Diaspor ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$) und Korund (Al_2O_3) und eine γ -Reihe mit dem Hydrargillit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), dem unbeständigen Bayerit von derselben Zusammensetzung, ferner dem Böhmit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$) und dem γ - Al_2O_3 . Eine Verbindung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist — wie bereits erwähnt — bisher nicht nachgewiesen. Sieht man von dem Diaspor ab, so ist bei normalem Druck und normaler Temperatur das beständigste Aluminium-Hydroxyd das $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Hydrargillit). Aus künstlich hergestellten Aluminium-Hydroxyd-Gelen entsteht immer das Trihydrat meist als Hydrargillit, unter besonderen Verhältnissen auch als Bayerit. Erst bei erhöhter Temperatur entsteht in übersättigter Aluminatlauge als Bodenkörper Böhmit. Man hat keine Veranlassung anzunehmen, daß es in der Natur anders sein sollte. Man weiß überdies, daß der in den Tropen aus Silikatgestein entstehende Bauxit ein Trihydrat (Hydrargillit) ist.

Merkwürdig ist nur, daß in der Natur noch andere Aluminium-Hydrate mit weniger Hydratwasser vorkommen (Böhmit und Diaspor). Es ist nicht anzunehmen, daß bei der Entstehung des Bauxits Temperaturen von 100° und darüber bestanden haben. Die wahrscheinlichste Erklärung ist folgende: Der Bauxit ist nach seiner Bildung starkem Gebirgsdruck ausgesetzt gewesen und hat dabei Wasser abgegeben. Zur Begründung der Ansicht sei folgendes angeführt:

Die Dichte des Hydrargillit ist 2,424, die des Böhmit 3,014. Auch wenn man den Entwässerungsprozeß betrachtet:



so steigt die Dichte, selbst auch solange kein Wasser aus dem System entfernt ist, von 2,424 auf 2,549. Unter solchen Bedingungen muß nach bekannten Gesetzen bei erhöhtem Druck die Neigung bestehen, daß sich aus Hydrargillit der Böhmit bildet.

¹⁾ Mit der Bezeichnung „Tonerde“ ist hier stets gemäß den Gepflogenheiten des fachlichen Sprachgebrauches der Chemie reines Aluminiumoxyd, Al_2O_3 , gemeint.

Interessant ist, daß der Gehalt an gebundenem Wasser zuweilen bei Bauxiten, die aus benachbarten Vorkommen stammen, sehr verschieden ist. So war z. B. der Gehalt an gebundenem Wasser in den Jahren 1942, 1943 und 1944 im ungarischen Bauxit im Durchschnitt aus Lieferungen von hunderttausenden von Tonnen aus den Gruben bei Gant (Verladestation: Bodajk) 14,39% H_2O , bei der 20 km weiter südlich gelegenen Grube von Iszka Sankt Georgy (Verladestation: Moha) 20,16%. Es ist nicht anzunehmen, daß die klimatischen Verhältnisse an beiden Stellen verschieden gewesen sind, dagegen kann der Gebirgsdruck verschieden gewesen sein. In der zu derselben Formation gehörenden Bauxitgrube Ujbarok ist die Tonerde sogar ganz als Hydrargillit vorhanden, wie die Analyse der Tabelle 1 zeigt:

Tabelle 1

Analyse eines ungarischen Bauxits mit hohem Gehalt an Hydratwasser

Glühverlust	26,4%	TiO_2	2,1%
Al_2O_3	49,0%	MnO_2	1,4%
Fe_2O_3	15,1%	Cr_2O_3	Spuren
CaO	0,0%	V_2O_5	Spuren
SiO_2	5,9%		

Es wäre eine dankbare Aufgabe für ein wissenschaftliches Institut, obige Ansichten durch Experimente zu erhärten. Noch wichtiger wären Untersuchungen über den Diaspor.

Es ist bisher noch nicht gelungen, den Diaspor künstlich darzustellen. Da er in der Natur nur verunreinigt vorkommt, so kennt man seine physikalischen und chemischen Daten nicht genau. Man weiß, daß der Diaspor mit Natronlauge (und auch mit Salzsäure) sehr viel schwerer reagiert als Böhmit und Hydrargillit. Der Abbau des Wassers aus dem Diaspor verläuft dagegen bei Temperaturen um 400° vollständiger als beim Böhmit. Es entsteht dabei angeblich direkt Korund ($\alpha-Al_2O_3$). Bei normaler Temperatur scheint der Diaspor das energieärmste, d. h. beständigste von den Aluminium-Oxyhydraten zu sein. Über seine Bildungsweise in der Natur kann man keine Angaben machen. Es ist anzunehmen, daß bei extrem hohen Gebirgsdrucken statt Böhmit teilweise Diaspor aus dem Trihydrat entstanden ist, da seine Dichte mit 3,3 bis 3,5 sehr hoch liegt.

Die Aufschließbarkeit der Bauxite mit Natronlauge wird schwerer vom Hydratgillit über Böhmit zum Diaspor. Beim Hydrargillit braucht man keine starken Laugen zum Aufschluß anzuwenden, sondern kann sich mit dünneren Laugen begnügen. Andererseits genügen solche Laugen für den Aufschluß von Diaspor nicht. Man geht bei diesem am besten auf Laugen von 1,45 bis 1,48 spez. Gewicht ($45-47^{\circ}$ Bé) und erhöht die Temperatur und damit den Druck in den Autoklaven auf etwa 10—15 atü. Sehr günstig beeinflußt wird die Aufschließbarkeit des Diaspor, wenn man ihn so hoch erhitzt, daß das gebundene Wasser anfängt wegzugehen (bei ca. 400°). Nach Erfahrungen auf anderen Gebieten sind in solchen Stadien, in denen ein Kristallgitter einstürzt und das neue sich noch nicht gebildet hat, die Stoffe besonders reaktionsfähig. Dies hat sich auch im Falle des Bauxites als richtig erwiesen (vgl. S. 25 ff. unter griech. Bauxit!).

2. Bestandteile des Bauxits und ihre Bedeutung für die Verarbeitung

Der Gehalt an Aluminiumoxyd im Bauxit (auf getrocknete Substanz bezogen) liegt bei den zur Verwendung kommenden Sorten meist zwischen 50 und 60% Al_2O_3 . Gelegentlich gibt es auch Bauxite mit noch höherem Al_2O_3 -Gehalt. An Aluminium enthält also der Bauxit etwa 30%. Im Vergleich zu Eisenerzen hat der Bauxit, dieses reichste aller Aluminium-Erze, nur wenig Metallgehalt. Dies hat seinen Grund darin, daß im Aluminiumoxyd (Al_2O_3) von 54 Teilen Aluminium 48 Teile Sauerstoff, während im Eisenoxyd (Fe_2O_3) von 56 Teilen Eisen nur die Hälfte, nämlich 24 Teile Sauerstoff gebunden werden. — Es ist ein prinzipieller Nachteil der Leichtmetalle, insbesondere des Aluminiums, daß sie den Sauerstoff nicht nur sehr viel fester als die Schwermetalle, sondern auch viel mehr Sauerstoff je Gewichtseinheit binden. Schon aus diesem Grunde muß die Herstellung des Metalls bei dem Aluminium immer sehr viel teurer bleiben als beim Eisen.

Von den Nebenbestandteilen des Bauxits kommen Wasser, Eisenoxyd, Kieselsäure und Titansäure in allen Bauxitsorten in Mengen von mehreren Prozenten vor, dagegen sind Verbindungen von anderen Stoffen wie Kalzium, Mangan, Chrom, Zink, Phosphor, Arsen, Fluor, Vanadium, Schwefel, Kalium, Beryllium, Gallium, Zinn, Nickel, Kupfer und organischen Substanzen meist nur unter einem Prozent, vielfach gar nicht oder nur in Spuren vorhanden. Je genauer man den Spuren der Elemente nachgeht, um so mehr Elemente findet man. Im folgenden sollen eingehender nur die Nebenbestandteile behandelt werden, die bei der Fabrikation eine Rolle spielen oder vielleicht einmal wichtig werden können.

Tabelle 2
Analysen verschiedener Bauxite

	Indischer Bintang-Bauxit %	Kroatischer Mostar-Bauxit %
Glühverlust	30,26	13,66
Al_2O_3	56,44	61,08
Fe_2O_3	11,35	20,29
SiO_2	1,88	0,62
TiO_2	0,91	3,83
CaO	0,0	Spuren
Cr_2O_3	0,02	0,15
V_2O_5	0,0	0,12
P_2O_5	0,0	Spuren

Bezüglich des gebundenen Wassers nahm man an, daß das Trihydrat beim Erhitzen stets in Monohydrat übergeht und dieses bei höheren Temperaturen weiter Wasser verliert, die letzten Anteile erst bei verhältnismäßig hoher Temperatur. Geht man von einem in der Natur vorkommenden Monohydrat aus, so gibt dieses beim Erhitzen das Wasser zunächst langsamer ab als das natürliche Trihydrat bei den entsprechenden Temperaturstufen. Wie die Aufstellungen (Tabellen 2 und 3) zeigen, hat der Bintang-Bauxit (Trihydrat) bei 250° C noch 8,5% H_2O . dagegen Bauxit aus der Gegend von Mostar (Monohydrat) noch 12,9% H_2O . Offenbar wird

beim Trihydrat durch das Herausgehen der beiden ersten Wasseranteile das Gefüge des Moleküls stark gelockert, so daß das letzte Wasser leichter entweicht. Bei höherer Erhitzung gleichen sich die Unterschiede wieder annähernd aus (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3
Wassergehalte nach Erhitzen bis:

° C	Indischer Bintang-Bauxit %	Kroatischer Mostar-Bauxit %
105	30,26	13,66
150	29,88	13,36
200	28,65	13,18
250	8,51	12,94
300	5,02	12,04
350	4,68	11,83
400	3,58	10,16
450	1,50	3,13
500	1,18	1,12
600	0,92	0,57
700	0,67	0,38

In jüngster Zeit wurde gemeinsam mit W. Feldmann¹⁾ die Umwandlung des Monohydrates (Böhmit) in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ genauer untersucht. Auf verschiedene Weise hergestellte Proben von Monohydrat wurden in vorgeheizten dickwandigen Muffeln geglüht, so daß die Erwärmung auf die Soll-Temperatur schnell vor sich ging. In gewissen Zeitabschnitten wurden die Proben jeweilig röntgenographisch überprüft.

Nach den Versuchsergebnissen steht außer Zweifel, daß die bisher in der Literatur angegebene Umwandlungs-Temperatur von rd. 300° C zur Umwandlung nicht ausreicht. Nach 24-stündiger Glühung bei 380° und selbst nach 6-stündiger Glühung bei 430—445° C waren röntgenographisch keine Anzeichen einer beginnenden Umwandlung zu erkennen.

Dagegen war nach einer Glühdauer von 1 Stunde bei 450—470° C die Bildung einer geringen Menge $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dadurch feststellbar, daß eine der schwachen Böhmit-Linien, die sehr nahe bei der stärksten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Linie liegt, durch das Auftreten dieser Linie eine Verbreiterung und damit eine scheinbare Schwächung erfuhr. Nach 3-stündiger Glühung hatte diese $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Linie beträchtlich an Intensität zugenommen. Nach 5-stündiger Glühung waren die stärksten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - und Böhmit-Linien praktisch gleich deutlich. Nach 9-stündigem Glühen waren die Böhmit-Linien gänzlich verschwunden, die Präparate also völlig in γ -Oxyd übergegangen. Die Fortsetzung der Glühung bis zu 24 Stunden änderte das Diagramm nicht mehr.

Analoge Untersuchungen am Trihydrat haben gezeigt, daß beim Erhitzen bei 500—520° C nach etwa einer Minute im Röntgenogramm noch die beiden stärksten Trihydrat-Linien, daneben das vollständig durchgebildete Linien-System des Böhmit und auch schon die stärksten Linien des γ -Oxyds feststellbar sind. Nach 5 Minuten war die Probe praktisch völlig in γ -Oxyd umgewandelt.

¹⁾ W. Feldmann und H. Ginsberg (noch unveröffentlicht).

Diese Ergebnisse stimmen mit denen der Tabelle 3 qualitativ überein (vgl. auch die Debye-Scherrer-Diagramme im Anhang!).

Die Verbindungen des Eisens sind abgesehen vom Wassergehalt der bedeutendste Nebenbestandteil des Bauxits. Bei den Bauxiten des Mittelmeergebietes beträgt der Gehalt an Fe_2O_3 im getrockneten Bauxit meist zwischen 15% und 23%. Bezüglich des Eisengehalts gibt es aber auch Ausnahmen. So haben einige französische Vorkommen nur sehr wenig Eisen und werden als „weißer“ Bauxit bezeichnet. Dieser enthält aber sehr viel Kieselsäure. Er wird wegen seines geringen Eisengehaltes hauptsächlich zur Herstellung von Aluminiumsulfat verwendet. Ein Beispiel für eine Analyse eines solchen Bauxits enthält Tabelle 4.

Tabelle 4
Analyse eines sogenannten „weißen“ Bauxits

Glühverlust.	14,62%	SiO_2	24,20%
Al_2O_3	53,83%	Fe_2O_3	2,95%
		TiO_2	4,40%

In den Bauxiten, die aus Silikatgesteinen entstanden sind, ist die Menge des Eisens oft sehr viel geringer, als bei den Bauxiten des Mittelmeergebietes. So hat der in den Vereinigten Staaten in größtem Maßstabe verwendete Guyana-Bauxit meist weniger als 5% Fe_2O_3 . Der oben erwähnte indische Bauxit hat 11% Fe_2O_3 .

Im Bauxit ist das Aluminiumoxyd und das Eisenoxyd sehr ineinander verwachsen, so daß es bisher nicht gelungen ist, beide Substanzen mit Hilfe physikalischer Methoden zu trennen. Man hat probiert, den fein gemahlenen Bauxit durch Schlämmen oder durch Flotation oder auf Grund der verschiedenen spezifischen Gewichte seiner Bestandteile unter Anwendung spezifisch schwerer Flüssigkeiten in Al_2O_3 - und Fe_2O_3 -reiche Anteile zu zerlegen. Eine gewisse Anreicherung tritt ein, aber keine auch nur annähernd quantitative Trennung. Wäre das der Fall, so könnte man daran denken, das Al_2O_3 aus dem Bauxit ohne chemischen Prozeß zu gewinnen.

Das Eisen liegt im Bauxit als Fe_2O_3 mit oder ohne Kristallwasser vor. Andere Verbindungen (FeS und Fe_3O_4) kommen nur gelegentlich vor und sollen bei der Beschreibung der Einzelvorkommen erwähnt werden. Für den Sinteraufschluß des Bauxits spielt es keine Rolle, in welcher Form in physikalischer Hinsicht die Eisensauerstoff-Verbindungen im Bauxit vorhanden sind. Denn beim Glühen des Bauxits mit Soda werden auch diese aufgeschlossen. Es bilden sich dabei Alkali- bzw. Erdalkaliferrate-(III). Bei der darauf folgenden Auslaugung des Sinters erhält man hydrat-haltige Eisenverbindungen im Rotschlamm, deren Korngröße und Wassergehalt unabhängig von den Eigenschaften des Fe_2O_3 im Bauxit sind. Anders beim Bayerprozeß. Dabei wird das Fe_2O_3 im Autoklaven nicht aufgeschlossen und seine physikalische Form, die es im Bauxit hat, bleibt erhalten. Diese tritt dann in der „Klär-fähigkeit“ der entstehenden Rotschlämme zutage, d. h. in der Fähigkeit der Eisenverbindungen, sich in der Aluminatlauge abzusetzen. Dieses Klären der Lauge ist bei der modernen Bayerapparatur eine Notwendigkeit, denn der Bayerprozeß ist ohne Klärung der Laugen in Eindickern nicht durchzuführen. Auf Einzelheiten soll bei der Besprechung in den folgenden Abschnitten eingegangen werden. Hier sei nur soviel gesagt, daß man eine schlechte Klärung nicht immer auf die physikalischen Eigenschaften der Eisenverbindungen im Bauxit schieben kann. Wenn man z. B. einen Bauxit schlecht aufschließt oder den Aufschluß mit Laugen ver-

dünnt, bei denen das Hydrat schon anfängt auszufallen, so klärt er auch im allgemeinen schlecht. Das hängt sehr wahrscheinlich damit zusammen, daß die Aluminiumhydrate ein geringeres spezifisches Gewicht haben als die Eisenoxyde und daß deshalb der tonerdehaltige Rotschlamm leichter in der Lauge schwimmt als der tonerdefreie. Es können aber auch kolloidchemische Verhältnisse die Ursache sein (vgl. den Aufschluß beim Pedersen-Verfahren S. 138 und „Klären der Laugen“ S. 38)

Man weiß, daß in einigen Bauxiten z. B. bei dem Drniš-Bauxit das Eisen in Form von Limonit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1 \text{H}_2\text{O}$) vorliegt, in anderen, besonders den dunkelroten harten Bauxiten als wasserfreier Hämatit (Fe_2O_3). Man hat keinen Anhalt, wie die Klärfähigkeit des Bauxits vom Zustand des Fe_2O_3 im Bauxit abhängt. Es bleibt nichts übrig, als die verschiedenen Bauxite auf ihre Klärfähigkeit von Fall zu Fall zu prüfen (s. S. 36).

Der im Bauxit ermittelte Glühverlust besteht zum größten Teil aus dem an Al_2O_3 und Fe_2O_3 gebundenen Wasser. Um nun einige Anhaltspunkte über die Art der Eisen- und Aluminium-Hydrate zu gewinnen, sind von W. Fuld folgende recht interessante Überlegungen angestellt und experimentell durchgeprüft worden:

Wenn man den Bauxit vor dem alkalischen Aufschluß nur bei 105° trocknet, so müßten die Hydrate des Aluminiums und Eisens unverändert bleiben, d. h. beim Glühen des nach dem Aufschluß anfallenden und getrockneten Rotschlammes noch vollständig nachweisbar sein. Glüht man aber den Bauxit vor dem Aufschluß auf $400\text{--}450^\circ$, so sollte das im Bauxit enthaltene Eisen sein Kristallwasser praktisch restlos verlieren, das Hydratwasser der Tonerdeverbindung aber im wesentlichen zurückbleiben. Getrocknete Rotschlämme aus derartig verschieden vorbehandelten und aufgeschlossenen Bauxiten müßten also bezüglich ihres Glühverlustes eine Differenz aufweisen, die entsprechend ausgewertet werden kann.

Mit einer Reihe von Bauxiten verschiedener Herkunft wurde eine derartige Versuchsreihe durchgeführt. Die Resultate enthält die Tabelle 5.

Tabelle 5
Glühverluste von Rotschlämmen aus Bauxiten verschiedener thermischer Vorbehandlung

Bauxit bezeichnet nach Fundort	Trocknung bzw. Glühen des Bauxites	Glühverlust, der nach dem Aufschluß gewonnenen Rotschlämme bez. auf 1 Mol Fe_2O_3	Differenz von a) und b) der Spalte 3	Mol H_2O	Abgerundet und bezogen auf Fe_2O_3
1	2	3	4	5	6
Iszka-szent-Georgy (Ungarn)	{ a) 105°C	44,4	21,0	1,17	1 H_2O
	{ b) 400°C	23,4			
Bintang (Indien)	{ a) 105°C	23,8	8,6	0,48	$1/2 \text{H}_2\text{O}^1)$
	{ b) 450°C	15,2			
Bihar (diasporhalt.), Rumänien)	{ a) 150°C	12,9	1,6	0,09	$\div \text{H}_2\text{O}$
	{ b) 450°C	11,3			
Mostar I (Jugoslawien)	{ a) 105°C	18,7	8,7	0,48	$1/2 \text{H}_2\text{O}$
	{ b) 400°C	10,0			
Mostar II (Jugoslawien)	{ a) 105°C	36,7	23,6	1,3	1 H_2O
	{ b) 400°C	13,1			

¹⁾ Ein Hydrat mit $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ist zwar u. W. nicht bekannt!

Im allgemeinen ergibt sich aus den Differenzwerten der Spalte 4 ein etwas höherer Hydratwasser-Gehalt, der offensichtlich darauf zurückzuführen ist, daß im Rotschlamm aus dem geglühten Bauxit weniger organische Substanz enthalten ist als in dem Rotschlamm aus nur getrocknetem Bauxit. Ferner kann auch die bei 400° C schon beginnende Entwässerung von Aluminium-Monohydrat zu einer Erhöhung der Differenzwerte führen. Entsprechende Versuche an Präparaten haben gezeigt, daß die Entwässerung von Eisen-Monohydrat bei 400° doch ziemlichen Schwankungen unterliegt (80—100% des normalen Wertes). Diese werden offensichtlich durch die erwähnten Ungenauigkeiten kompensiert. So kommt es, daß die in der vorstehenden Tabelle nach dieser etwas groben Methode erhaltenen Versuchsergebnisse doch noch brauchbar sind. Nach Abzug des an Eisen gebundenen Hydratwassers verbleibt ein restlicher Glühverlust, der einige Anhaltspunkte über die im Bauxit vorliegenden Tonerdehydrate gibt.

Während es für den Aufschluß des Bauxits keine Bedeutung hat, ob etwas mehr oder weniger Eisen vorhanden ist, spielt der Gehalt des Bauxits an Kieselsäure für die alkalischen Aufschlußverfahren eine entscheidende Rolle. Die Kieselsäure liegt im Bauxit meist als Kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) vor, daneben kommt hier und da Quarzit vor. Daß die Kieselsäure in Form von Kaolinit vorliegt, kann man durch Erhitzen des Bauxits beweisen. Erhitzt man Ton auf 900° C, so bildet sich neben Sillimanit freie SiO_2 , die mit verdünnter Lauge bei 90° C herausgelöst werden kann. Die Kieselsäure des Bauxits verhält sich ganz entsprechend. Darauf beruht die Möglichkeit, den Bauxit teilweise zu entkieseln (s. Abschnitt A II, 4 b S. 132).

Beim Sintern des Bauxits mit Soda oder beim Aufschließen desselben im Autoklaven mit Natronlauge wird der Kaolinit des Bauxits angegriffen und verwandelt sich in ein unlösliches Natrium-Aluminium-Silikat: $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (nicht $9\text{H}_2\text{O}$, wie infolge eines Druckfehlers in einem alten Fachbuch oft angegeben). Diese Verbindung entsteht übrigens nicht direkt beim Aufschluß des Bauxits, sondern zunächst geht Kieselsäure in Lösung und setzt sich dann weiter zu obigem Salz um. Dies geht unter anderem daraus hervor, daß man beim Bauxitaufschluß mit aluminatfreier Natronlauge leicht sehr kieselsäurereiche Lösungen erhält, ähnlich denen, die beim Lösen des Sinteraufschlusses regelmäßig anfallen, wobei Laugen mit 2 g/l SiO_2 und mehr vorkommen. Nach der Formel enthält das Natrium-Aluminium-Silikat auf 1 g SiO_2 1,13 g Al_2O_3 . In der Praxis ist der Verlust noch größer, bis zu 2 g Al_2O_3 . Außerdem geht noch das 1,18-fache an Alkali (als Na_2CO_3 gerechnet) verloren. In früheren Jahrzehnten kamen deshalb nur Bauxite von etwa 3% Kieselsäure zur Verwendung. Auf dieser Grundlage und der des Al_2O_3 -Gehaltes wurde auch der Bauxit gekauft. Hatten die Bauxite mehr als 3% SiO_2 , wurde die doppelte Menge des überschießenden Betrages an dem Al_2O_3 -Gehalt des Bauxits gekürzt und der Bauxit entsprechend geringer bewertet.

Mit der Zeit wurden die Bauxitvorkommen mit 3% SiO_2 seltener. Man verarbeitete vor dem Kriege solche bis zu Gehalten von 5% SiO_2 , während des Krieges ging man sogar bis zu 7,5%. Durch den hohen Kieselsäuregehalt hat man nicht nur hohe Verluste an Alkali und Tonerde, sondern auch die Kapazität der Tonerdefabrik sinkt erheblich. Wenn man die den tatsächlichen Verhältnissen angepaßte Annahme macht, daß bei der Verarbeitung von Bauxit mit z. B. 3,75% SiO_2 ein

Filterrückstand (Rotschlamm) mit 8% SiO_2 (auf getrocknete Substanz gerechnet) erhalten wird, so erhöht sich der Trockenrückstand bei Verarbeitung von im übrigen gleich zusammengesetztem Bauxit aber mit 7,5% SiO_2 :

$$\begin{aligned} & \text{um 8 Teile für } \text{SiO}_2 \text{ . . .} = 8 \text{ Teile} \\ & 8 \times 1,13 \text{ Teile für } \text{Al}_2\text{O}_3 = 9,1 \text{ ,,} \\ & 8 \times 0,69 \text{ ,, ,, } \text{Na}_2\text{O} = 5,5 \text{ ,,} \\ & \text{also insgesamt um } \underline{22,6 \text{ Teile.}} \end{aligned}$$

Die Leistung der Tonerdefabrik sinkt entsprechend. Da bei hochkieselsäurehaltigen Bauxiten der Aufschluß der gewinnbaren Tonerde meist schlechter ist als bei hochwertigeren, erhöht sich die Rotschlammmenge noch mehr und damit geht die Kapazität der Tonerdefabrik noch weiter zurück.

Im Gegensatz zum Kieselsäuregehalt schwankt der Gehalt an Titanverbindungen in den europäischen Bauxiten nicht erheblich. Er bewegt sich meist um 3% herum. In welcher Kristallform oder Verbindung das Titan im Bauxit vorliegt, ist nicht bekannt. Es wird angenommen, daß das Titan im Rotschlamm als Natriummetatitanat vorliegt. Man verliert also durch die Gegenwart von Titanverbindungen im Bauxit wohl Alkali, aber keine Tonerde. Wenn auch diese Titanverbindungen von der Natronlauge etwas gelöst werden, kommen doch solche Konzentrationen in den Laugen im allgemeinen nicht vor, wie sie bei der Kieselsäure erwähnt wurden. Die gewonnene Tonerde hat unter 0,01% TiO_2 ; wenn sie mehr hat, rührt das daher, daß der Rotschlamm nicht sauber aus der Aluminatlauge ausgeschieden wurde. Nur wenn man den Bauxit mit sehr hoch konzentrierten Laugen über 42° Bé (spez. Gewicht 1,410) aufschließt, erhält man erhebliche Mengen Titan in den Laugen gelöst, so daß man bei einigen Bauxiten mit besonders leicht aufschließbaren Titan-Verbindungen daran denken kann, nebenher auf diese Weise oder auch durch Aufbereitungsverfahren aus dem Rotschlamm TiO_2 zu gewinnen. Es sind eine Reihe von entsprechenden Vorschlägen gemacht worden¹⁾. Bisher hat aber keiner dieser Vorschläge praktische Anwendung gefunden.

Der Gehalt an organischen Substanzen wird meist dadurch bestimmt, daß man den Bauxit im Luftstrom auf 600° C erhitzt. Man findet dann z. B. bei Mostarbauxit 1,1—1,5% Kohlensäure (auf die angewandte Bauxitmenge bezogen). Eine andere Methode, die zwar wissenschaftlich nicht einwandfrei aber praktisch nützlich ist, besteht darin, daß man den Bauxit in Natronlauge aufschließt und dann den Verbrauch an n/10-KMnO₄ der auf 25° Bé (spez. Gewicht 1,21) verdünnten Aufschlußlauge bestimmt. Man erhält damit einen Vergleichswert. Die Aufschlußlauge des obengenannten kroatischen Bauxits verbrauchte z. B. 175 ccm n/10-KMnO₄ je Liter Lauge. Je nach der Herkunft schwankt natürlich der Gehalt an organischer Substanz: ungarische Bauxite haben oft doppelt so viel, indische nur halb so viel, wie dieser kroatische Bauxit. Die Bestimmung der organischen Substanz läßt voraussagen, ob im Betrieb eine helle, durchsichtige Lauge, oder eine dunkelbraune, wenig durchsichtige mit dem jeweiligen Bauxit erhalten wird, wenn man diesen vorher nicht besonders hoch erhitzt. Mit der erwähnten Methode läßt

¹⁾ Z. B. DRP. 525908 (1927) VAW — H. Ginsberg. DRP. 702397 (1936) VAW — O. Peter. DRP. 478740 (1928) Metallgesellschaft.

sich das einfach kontrollieren. Ein ungarischer Bauxit gab nach dem Aufschluß mit Natronlauge (40° Be spez. Gewicht 1,38) eine kaffeebraune (verdünnte) Aluminatlauge mit einem Verbrauch von 300 ccm $n/10$ - KMnO_4 je Liter; derselbe Bauxit, auf 300° C erhitzt, gab eine gelbgrüne Lauge mit einem Verbrauch von nur 49 ccm $n/10$ - KMnO_4 je Liter. Die organische Substanz der Lauge reagiert beim Erhitzen der Aluminatlauge mit dem Ätznatron und verwandelt dies teilweise in Soda, die abgeschieden werden muß, was wegfällt, wenn man den Bauxit vorher glüht. Die Schädlichkeit der organischen Substanz für den Ausrührprozeß des Bayerverfahrens ist umstritten, ist aber bei einigen Bauxiten nachgewiesen. Es kommt sicher auf die Art der organischen Substanz an. Durch Untersuchungen an Bauxiten über die Zusammensetzung der organischen Substanz wurde Huminsäure nachgewiesen. Systematische Untersuchungen an verschiedenen Vorkommen fehlen (vgl. hierzu „Ausrühren des Hydrats“ S. 86).

Selbst die Bauxite, die aus Kalkgebirgen entstanden sind, haben oft keinen Kalk oder nur in Spuren. Bei anderen kommen Gehalte an Kalk von 0,2 bis 0,4% CaO vor, gelegentlich auch über ein Prozent. Es scheint, daß die Bauxite, die Phosphor enthalten, auch Kalk zeigen, so daß man annehmen kann, daß der Kalk teilweise als Phosphat (Apatit) vorliegt. Untersuchungen darüber sind noch nicht angestellt. Der Kalk des Bauxits hat keine Nachteile für den Aufschluß. In vielen Fabriken wird regelmäßig Kalk zum Aufschluß nach dem Bayer-Verfahren und dem Sinter-Verfahren zugegeben.

Das Vorkommen von Manganverbindungen im Bauxit beschränkt sich in den meisten Fällen auf weniger als 0,1%, z. B. wurden in französischem Bauxit 0,07% Mn_2O_3 , in Gant-Bauxit (Ungarn) 0,08% gefunden. Es reichert sich bei einigen Gruben an den Rändern der Läger an. Eine solche Probe liegt offenbar der oben mitgeteilten Analyse des Ujbarok-Bauxits zugrunde, mit 1,4% MnO_2 (Tabelle 1 S. 5). Man erkennt den Gehalt an Mangan oft an einer lebhaften violetten Färbung des Bauxits. — Das Mangan hat keinen schädlichen Einfluß auf den Aufschluß, im Gegenteil, es befördert die Oxydation der organischen Substanzen im Autoklaven. Zuweilen wird deshalb sogar dem Aufschlußgemisch etwas Braunstein zugesetzt.

Chromverbindungen kommen in den europäischen Bauxiten meist in Mengen von 0,1 bis 0,3% Cr_2O_3 vor. Da das Chrom vermutlich ähnlich an Eisen gebunden ist wie im normalen Chromerz, so wird das Chrom im Bayer-Verfahren nicht aufgeschlossen, wohl aber beim Sinterverfahren durch Soda bei 1200° C. Bei diesem Prozeß sammelt es sich in den Aluminatlaugen als Natriumchromat an und muß regelmäßig abgeschieden werden, wenn man nicht die Gesundheit besonders der in der Eindampferie beschäftigten Arbeiter gefährden will. Das Chrom kann z. B. durch Na_2S aus den Laugen in Form von $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ausgeschieden werden. Dieses kann man dann für die Herstellung von Natriumchromat oder auch von grüner Farbe verwenden (Veralu-Farbe der VAW). Sonst scheidet man es mit FeSO_4 -Lösung in den Aufschlußlaugen ab.

Viele Bauxite enthalten auch Zink. Abschließende Untersuchungen der Bauxite in dieser Richtung liegen noch nicht vor. Aber es zeigt sich, daß die Aluminatlaugen

des Bayerprozesses regelmäßig Zink enthalten, und zwar etwa 0,02 g im Liter der Ausrühr-*lauge*. Ein Teil des Zinks geht beim Ausrühren in die Tonerde und mit dieser ins Metall. Im Aluminium schwankt der Zinkgehalt zwischen 0,02% bis 0,06%. Er ist immerhin so hoch, daß man ihn bei der Festlegung der Normen für die Reinheit des Metalles berücksichtigen muß. Der größere Anteil des Zinks im Aluminium stammt aber gewöhnlich aus den Aschen der Anodenkohlen (s. im zweiten Teil „Aluminium“).

Beim Gehalt des Kalks im Bauxit wurde darauf hingewiesen, daß dieser in Beziehung mit dem Phosphorgehalt des Bauxits steht. Dies zeigt auch die nachfolgende kleine Aufstellung (Tabelle 6).

Tabelle 6
Beziehung zwischen Kalk- und Phosphorgehalten im Bauxit

	Bintang-Bauxit (Indien)	Gant-Bauxit (Ungarn)	Französischer Bauxit	Jugoslawischer Bauxit (Mostar)
CaO	0,0%	0,39%	0,29%	Spur
P ₂ O ₅	0,0%	0,44%	0,21%	Spur

Die Phosphorverbindung wird auch beim Bayer-Verfahren teilweise (etwa ein Drittel bis zur Hälfte) aufgeschlossen, sammelt sich bis zu etwa 1—1,2 g/l in der ausgerührten Lauge an und scheidet sich dann zusammen mit den weiter unten angegebenen Bestandteilen nach dem Eindampfen der Laugen beim Abkühlen ab. Sind größere Mengen Phosphorverbindungen im Bauxit, wie z. B. bei dem von Gant, so spielt der Phosphorgehalt eine Rolle bei der Anfertigung der richtigen Analyse des Bauxits. Bei den Analysen, die dem Kauf des Bauxits zugrundegelegt werden, wird häufig so vorgegangen, daß man zunächst in den Filtraten der Kieselsäurebestimmung eine Gesamtfällung der Oxyde Al₂O₃, Fe₂O₃ und TiO₂, vornimmt und wägt. Die in gesonderten Proben bestimmten Mengen von Fe₂O₃ und TiO₂ werden dann von dem gefundenen Gewicht abgezogen. Der Restbetrag wird als Al₂O₃ angesehen. Man muß von diesem Betrag auch das vorhandene P₂O₅ abziehen, da dieses mit den Oxyden ausfällt. V₂O₅ und Cr₂O₃ werden in der Regel vernachlässigt. Wenn man, wie beim Sinterverfahren, die Tonerde mit Kohlensäure aus der Aluminatlauge fällt, so fällt das in der Aluminatlauge befindliche P₂O₅ mit aus und kommt dann mit der Tonerde in die Aluminiumbäder, in denen es zu elementarem Phosphor reduziert wird und an der Badoberfläche verbrennt.

Neben der Phosphorsäure sind in den Aluminatlaugen geringe Mengen von Arsensäure, die zusammen mit den im folgenden behandelten Vanadinverbindungen abgeschieden werden.

Größere Bedeutung hat der Gehalt des Bauxits an Vanadin-Verbindungen. In den verschiedenen Bauxiten schwankt der Vanadinegehalt sehr (Tabelle 7).

Tabelle 7
V₂O₅-Gehalt verschiedener Bauxite, bezogen auf getrockneten Bauxit

Ungarischer Bauxit (Gant und Iszka) . .	0,07%
Französischer Bauxit	0,05%
Jugoslawischer Bauxit (Mostar)	0,15%
Indischer Bauxit (Bintang)	0,00%

Beim Bayer-Verfahren geht etwa ein Drittel des Vanadiums in die Lauge, beim Sinterverfahren erheblich mehr.

Die Gewinnung des Vanadiums in Form von Natrium-Vanadat wird später beschrieben (s. S. 118).

Über den Gehalt an Fluor im Bauxit ist wenig bekannt. Eine kolorimetrische Bestimmungsmethode ist ausgearbeitet. Das Fluor scheidet sich mit dem oben erwähnten Vanadinsalz ab. Aus der Menge des abgeschiedenen Fluors kann man schließen, daß im Bauxit 0,01 bis 0,02% F vorhanden sind, wenn man die Annahme macht, daß alles Fluor beim Aufschluß in Lösung geht. Das Fluor reichert sich in der verdünnten Aluminatlauge auf 1 g F im Liter an. Einige Bauxite (z. B. einige ungarische) enthalten so viel Fluor, daß dieses nicht allein mit dem Vanadinsalz aus der Lauge entfernt werden kann. In diesem Falle scheidet sich Natriumfluorid als harte Kruste beim Eindampfen ab und hemmt den Wärmeübergang in den Eindampfkörpern. Auf die Verhinderung der Krustenbildung wird später eingegangen. Erwähnt sei nur, daß im Lautawerk bei einer Produktion von über 100 000 t Tonerde im Jahr etwa 50 t Natriumfluorid abgeschieden werden mußten.

Ein Element, das meistens gar nicht, hier und da aber in beträchtlichen Mengen im Bauxit vorkommen kann, ist der Schwefel. Er liegt dann als FeS_2 (Markasit) vor. In anderen Fällen ist der Bauxit mit Alunit vermischt. Der Markasit oxydiert sich leicht an feuchter Luft zu Ferrosulfat und schwefliger Säure und veranlaßt dadurch, ebenso wie der Alunit, einen Verbrauch an Soda. Es entsteht in den Aluminatlaugen Natriumsulfat. Wenn nicht zuviel Sulfat aus anderen Quellen, z. B. durch unreine Heizgase, den Laugen zugeführt wird, reichert es sich trotzdem nicht in diesen an. Denn es wird bei der Bildung des Natrium-Aluminium-Silikates mit in dieses Salz eingebaut und mit diesem abgeschieden. So enthielt ein Rotschlamm, der aus einer Lauge mit 0,23 g SO_3 je Liter sich absetzte, 0,82 g SO_3 (auf getrockneten Rotschlamm berechnet). Der Rotschlamm enthielt 13% SiO_2 . Beim Sinterverfahren geht der Schwefel teilweise mit den Abgasen des Aufschlußofens aus dem Prozeß heraus.

Wenn der Schwefel im Bauxit als Alunit vorliegt, so wird im Bauxit natürlich auch Kalium nachgewiesen.

Beryllium wird unter Umständen in den Bädern der Aluminiumelektrolyse gefunden, in die es mit der Tonerde gelangt ist. Es verursacht dort sehr harte Krusten des Kryoliths und beeinträchtigt dadurch die Arbeiten an den Öfen sehr erheblich. Bei näherem Nachforschen stellte sich heraus, daß in dem besonderen Falle die Tonerde, die für die Elektrolyse benutzt worden war, aus Hydrat stammte, das bei sehr tiefer Temperatur ausgerührt war. Dabei schied sich, zusammen mit dem Hydrat, das oben erwähnte Vanadinsalz ab, das offenbar auch das Beryllium enthielt; es wurde auch in der Ausrührhlauge nachgewiesen. Nach Literaturangaben¹⁾ enthalten Bauxite BeO bis 0,01%.

¹⁾ Nach Th. Ernst im Taschenbuch f. Chemiker u. Physiker 1949, S. 1269.

Auch Galliumverbindungen kommen im Bauxit vor, offenbar in sehr wechselnden Mengen. Bisher ist noch keine Trennungsmethode des Galliums für die hier vorliegenden Verhältnisse ausgearbeitet. Auch hat man sich noch nicht mit seinem Einfluß in der Fabrikation und im Metall beschäftigt. Nach Angaben von geologischer Seite begleiten Spuren von Gallium das Aluminium in den Silikaten. Die Analysendaten schwanken zwischen 0,1 und 0,003% Ga_2O_3 im Bauxit.¹⁾

Verbindungen des Zers und anderer seltenen Erden sind in den ungarischen Bauxiten in kleinsten Mengen nachgewiesen worden; sie bleiben im Rotschlamm, ebenso wie das Nickel, während man Spuren von Kupfer in der Tonerde gefunden hat.

Magnesium kommt als Begleiter von Kalzium im Bauxit in sehr geringen Mengen vor.

Zum Schluß sei noch eine Zusammenstellung über die Gehalte an Verunreinigungen gegeben, die durch den Bauxit bei normalen Aufschlußbedingungen in die Tonerde hineinkommen (Tabelle 8).

Tabelle 8

Normale Grenzgehalte der Verunreinigungen
in der Tonerde in %

SiO_2	. . .	0,03	—	0,12
Fe_2O_3	. . .	0,02	—	0,05
TiO_2	. . .	0,005	—	0,015
CaO	. . .	0,01	—	0,03
ZnO	. . .	0,01	—	0,06
MgO	. . .	0,0	—	0,01
Mn_2O_3	. . .	0,001	—	0,003
V_2O_5	. . .	0,001	—	0,003
Cr_2O_3	. . .	0,001	—	0,006
CuO	. . .	0,0007	—	0,007

¹⁾ Neuerdings scheiden amerikanische Tonerdefabriken das Gallium laufend aus den Laugen ab.

3. Bauxite verschiedener Lagerstätten

Die Bauxitvorkommen in den verschiedenen Ländern sind in den folgenden Kartenskizzen vermerkt; die Erfahrungen, die mit verschiedenen Erzen gemacht wurden, werden mitgeteilt¹⁾ (Abb. 1).

Deutschland (Nr. 1 und 2 der Karte von Europa)

Das einzige Vorkommen, wenn auch nur von geringer Bedeutung, ist dasjenige vom Vogelsberg (Oberhessen). Es wurden in den Jahren 1920 bis 1922 einige tausend Tonnen aus dieser Lagerstätte im Lautawerk verarbeitet. Der Bauxit ist aus Basalt entstanden und enthält die Tonerde in Form von Trihydrat (Tabelle 9).

Tabelle 9

Bauxit vom Vogelsberg

Analyse:	Glühverlust. . .	27,0%
	Al ₂ O ₃	49,0%
	SiO ₂	3,9%
	TiO ₂	3,6%
	Fe ₂ O ₃	17,0%

Das Vorkommen ist für den Abbau nicht nur deshalb ungünstig, weil es sich beschränkt auf kleine Teilvorkommen, meist auf den Kuppen der Hügel, sondern auch deshalb, weil der Bauxit mit Ton und anderem erdigen Material vermischt ist. Der Bauxit selbst besteht aus bis faustgroßen kugeligen Knollen, die wie Kartoffeln im Erdreich sitzen. Um sie zu verwerten, war eine Waschanlage (in Münster am Vogelsberg) bestehend aus einer rotierenden Trommel aufgestellt worden. Die Gewinnung eines brauchbaren Bauxites war so teuer, daß er mit den ausländischen Erzen nicht konkurrieren konnte. Er wurde später nicht mehr für die Herstellung von Aluminium verwendet.

Österreich (Nr. 3 bis 5 der Karte von Europa)

Auch die österreichischen Bauxitlager sind nicht sehr mächtig. Sie liegen alle in den nördlichen Kalkalpen. Ihr Wert wird noch dadurch beeinträchtigt, daß sie kieselsäurereich sind. Z. B. wurden bei einem Salzburger Bauxit 43% Al₂O₃ und 10% SiO₂ gefunden. Der Bauxit ist meist in Streifen in den Kalkschichten eingelagert. Im Liegenden befindet sich Dolomit. Über dem Bauxit befinden sich jüngere Kalkgebirge. Die einzige Stelle, an der einige Millionen Tonnen Bauxit nachgewiesen sind, liegt bei Unterlauba. Dort wurden in der letzten Zeit des Krieges etwa 3000 t im Monat gewonnen. Zum Abtransport des Bauxits, der teilweise in 1000 m Höhe gefunden wird, waren verschiedene Seilbahnen errichtet worden. Der Bauxit selbst ist sehr hart und dicht. Der Kieselsäuregehalt des Bauxits schwankt zwischen 4 und 16% SiO₂. Eine Durchschnittsanalyse einer Partie von 6500 t enthält Tabelle 10.

¹⁾ Eine ausführliche Darstellung der Bauxitvorkommen findet sich in Gmelins Handbuch, Band Aluminium, Teil A, S. 88—99; ferner in der Zeitschrift „Metall“ 1949, S. 62.