

# Die Anwendung der Kolloidchemie auf Mineralogie und Geologie.

## Bauxit, ein natürliches Tonerdehydrogel.

Von E. Dittler und C. Doelter (Wien). (Eingegangen am 1. Dezember 1911)

Der jetzt angewendete Begriff „Bauxit“ hat infolge des Umstandes, daß man unter Bauxit unrichtigerweise alle tonerdehaltigen Produkte (Hydrargillit, Diaspor, Kaolin gemengt mit Eisenhydroxyd [Brauneisenerz] und Kieselsäure [Sand]) versteht, den Charakter eines Gesteins erhalten.

P. Berthier und E. Dufrénoy<sup>1)</sup> hatten seinerzeit ein in Baux vorkommendes Mineral untersucht und Bauxit genannt, nachdem die ursprüngliche Bestimmung als Gibbsit (Hydrargillit) sich als unrichtig erwiesen hatte.

Hausmann<sup>2)</sup> hat den Bauxit ebenfalls an den Gibbsit angereiht und denselben als ein Gemenge von Tonerdehydrat und Eisenoxyd und zwar als in der Mitte zwischen Gibbsit und Diaspor stehend betrachtet. Nach Hausmann entspricht der Bauxit der Formel  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Ein sehr toniges Vorkommen wurde von Fleckner 1866 Wocheinith genannt<sup>3)</sup>. J. Dana<sup>4)</sup> führte ebenso wie C. Doelter<sup>5)</sup> den Bauxit als selbständiges Tonerdehydrat an. P. v. Groth 1898<sup>6)</sup> und F. Zirkel 1907<sup>7)</sup> sind ähnlicher Ansicht.

<sup>1)</sup> C. Hintze, Handbuch der Mineralogie 1, (Leipzig 1910), 1953.

<sup>2)</sup> Hausmann, Min. 350 (1847).

<sup>3)</sup> Fleckner, Zeitschr. d. geol. Ges. 18, 181 (1866).

<sup>4)</sup> J. Dana, Min. 251 (1892).

<sup>5)</sup> C. Doelter, chem. Min. (Leipzig 1890).

<sup>6)</sup> P. v. Groth, Tab. Uebers. 48 (1898).

<sup>7)</sup> F. Zirkel, Min. 501 (1907).

In neuerer Zeit wurde von A. Lacroix<sup>8)</sup> und F. Cornu<sup>9)</sup> der Gelcharakter des Bauxites hervorgehoben und insbesondere F. Cornu hielt eine Unterscheidung gewisser isotroper aus Aluminiumhydrat bestehender Bauxite neben solchen, welche neben der isotropen Substanz auch Hydrargillit und Diaspor enthalten, für zweckmäßig. Die isotropen Bauxitvarietäten benannte F. Cornu nach dem alten Breithaupt'schen Namen „Kliachit“.

A. Liebrich<sup>10)</sup> fand, daß Bauxite von gleicher chemischer Zusammensetzung u. d. M. zum Teil amorph, zum Teil sich doppelbrechend verhielten.

Durch Zunahme des Eisenhydroxydgehaltes geht der Bauxit nach F. Cornu in tonerde-reiche Limonite beziehungsweise Toneisensteine über, welche mitunter kleine Mengen von Kieselsäure, Phosphorsäure und Titansäure enthalten können.

Auf Grund der Untersuchung von M. Bauer<sup>11)</sup> scheint es wahrscheinlich zu sein, daß auch der Laterit von manchem sogenannten Bauxit nicht wesentlich verschieden, sondern mit demselben durch Uebergänge verbunden ist. Der Laterit ist nämlich, wie M. Bauer zu zeigen vermochte, kein wasserhaltiges Aluminiumsilikat (Ton), sondern ein Aluminiumhydrat (Hydrargillit) mit einer variablen mechanisch beige-mengten Menge von Eisenhydroxyd  $2\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

<sup>8)</sup> A. Lacroix, Min. France. 3, 342 (1901).

<sup>9)</sup> F. Cornu, Koll.-Zeitschr. 4, 15 (1909).

<sup>10)</sup> A. Liebrich, Zeitschr. f. Krist. 23, 296.

<sup>11)</sup> M. Bauer, Beitrag zur Kenntniss des Laterits. Neues Jahrb. f. Min. 1907, Festband.

.  $3\text{H}_2\text{O}$ . Ein derartiger „Bauxit“ mit Eisengehalt würde einen Laterit ergeben.

W. Meigen<sup>12)</sup> bemerkt mit Recht, daß der Laterit nichts anderes ist als ein Sammelname für alle möglichen tonerde- und eisenhaltigen Produkte; dasselbe gilt auch für den Bauxit, unter welchem Namen man kritiklos alle möglichen stark  $\text{Al}_2\text{O}_3$  haltigen Zersetzungsprodukte einschließlich des kolloiden Ausgangsproduktes, dem eigentlichen „Bauxit“ zusammengefaßt hat.

M. Bauer betonte in einer früheren Arbeit<sup>13)</sup>, daß der Bauxit im wesentlichen unreiner Hydrargillit ist, der durch Entfernung der Kieselsäuren und Alkalien aus ursprünglich tonerdehaltigen Gesteinen unter gleichzeitiger Bildung von Eisenhydroxyden entstanden ist.

Wenn nun der echte Bauxit, wie im folgenden zu zeigen versucht werden soll, wirklich ein Kolloid ist, so wird man den Namen „Bauxit“ auf solche aluminiumhydroxydhaltigen Mineralien, welche ausgesprochenen Gelcharakter erkennen lassen, einschränken und man kann dann zwischen echten Bauxiten und Gemengen von solchen mit kristallisierten Tonerdeverbindungen (Hydrargillit, Diaspor), Ton und Kaolin usw. unterscheiden.

Daß das, was man bisher Bauxite genannt hat, in Wirklichkeit nichts anderes als ein Gemenge von sehr verschiedenem Material darstellt, erkennt man insbesondere aus den Resultaten, welche F. Hundeshagen<sup>14)</sup> gelegentlich seiner Färbversuche an französischen (Montpellier), englischen (Linwood) und deutschen (Vogelsberg) „Bauxit“-haltigen Gemengen erhalten hatte. Manche „Bauxite“ färbten sich überhaupt nicht oder nur schwer an: „basophile und (pseudo-) oxyphile Färbbarkeit, welche sich nach dem Glühen beträchtlich änderte, wurde beobachtet. Kaolin, amorphe Kieselsäure, Hydrargillit, Diaspor und oolithische Einschlüsse von Eisenhydroxyd, welche auch in den ostafrikanischen Lateriten enthalten sind, bedingten, entsprechend dem Charakter eines Gemenges, ein färberisch sehr verschiedenes Verhalten“.

#### Methodo.

H. Stremme und B. Aarnio\*) haben Kaoline und Tone nach der Methode von J. M. van

<sup>12)</sup> W. Meigen, Laterit, Geol. Rundschau 2, 4 (1911).

<sup>13)</sup> M. Bauer, Neues Jahrb. f. Min., Geol. u. Pal. 2, 215 (1898).

<sup>14)</sup> F. Hundeshagen, Neues Jahrb. f. Min., Geol. u. Pal. 28, 335 (1909).

\*) H. Stremme und B. Aarnio, Zeitschr. f. prakt. Geol. 10, 349 (1911).

Bemmelen untersucht und das Verhältnis der Tonerde zur Kieselsäure in dem HCl-löslichen „Verwitterungssilikat“ zwischen 1:1.19 und 1:1.14 wechselnd gefunden, während der schwefelsäurelösliche Rückstand auch hier als kaolinartig sich erwies.

Sie kommen zu dem Schluß, daß die Methode von J. M. van Bemmelen zur Bestimmung der Kolloide deswegen nicht geeignet erscheint, weil durch die angewendeten starken Säuren die Hydrogele einerseits nicht in die Hydrosole verwandelt, andererseits aber viele nicht kolloide Mineralien mit gelöst würden.

Besser wären die Methoden der Farbstoffabsorption, welche, mit der nötigen Vorsicht (wegen der Anfärbung auch gewisser kristalliner Teile) angewandt, zu brauchbaren Resultaten führen können.

Die von F. Hundeshagen<sup>15)</sup> zuerst hervorgehobene Tatsache, daß für das Anfärbevermögen einer Substanz nebst den chemischen insbesondere die physikalischen Eigenschaften maßgebend sind, ließ die Hoffnung berechtigt erscheinen, mit Hilfe der Färbemethoden den Kolloidcharakter der Bauxite etwas näher zu erforschen.

Benützt wurde das von der Fa. Gröbler & Co. gelieferte Ehrlich'sche Triazidgemisch Methylblau-Säurefuchsin, ferner Säureviolett und Fuchsin (Base), welche in verschieden konzentrierter Lösung auf Dünnschliffpräparate aufgetragen wurden. Die Farbstofflösungen wurden in der Regel nur einige Minuten auf die von Kanadabalsam befreiten Mineralkörper einwirken gelassen und hernach möglichst vollständig ausgewaschen, so daß nur die angefärbten Teile kolloiden Charakters vom Farbstoff tingiert und bloße Kapillarwirkungen, wie sie auch der Hydrargillit und Diaspor geben, von der Untersuchung ausgeschlossen blieben.

Zur Erläuterung der Farbreaktionen möge folgendes Verhalten des Hauptbestandteiles der Bauxite, der Tonerde, mitgeteilt sein: Das gelartige Tonerdehydrat und das wasserfreie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  läßt sich weder durch saure noch basische Farbstoffe (weder oxyphil noch basophil im Sinne F. Hundeshagen's) anfärben. Beide Verbindungen sind jedoch intensiv pseudooxyphil und pseudobasophil, also amphophil färbbar, das heißt, sie sind in Gegenwart sehr geringer Mengen von Säure oder Base imstande, saure, beziehungsweise basische Farbstoffe aufzunehmen. Mit anderen Worten, die Tonerde kann, wenn sie saure

<sup>15)</sup> Loc. cit.

und basische akzessorische Bestandteile adsorptionsartig enthält sowohl von Methylenblau wie von Säurefuchsin angefärbt werden. Durch Chromatolyse läßt sich sowohl der basische wie der saure Farbstoff mit Hilfe von schwach essigsauerm, beziehungsweise schwach alkalischem Wasser wieder ausziehen, eine Eigenschaft, welche besonders bei den infolge ihrer Eigenfärbung weniger deutlich sich anfärbenden eisenreichen Bauxitvorkommen vorteilhaft verwendet werden kann.

Die Kieselsäure als ein weiterer Bestandteil der Gemenge ist der Typus der rein basophilen Mineralsubstanz. Die kristallisierten Modifikationen der Kieselsäure (Quarz, Chalzedon, Tridymit) verhalten sich färberisch vollkommen indifferent. Zu erwähnen wäre ferner das eigentümliche Verhalten des Kaolins, welcher einmal infolge seines Kieselsäuregehaltes ausgesprochen basophil reagiert, daneben aber analog der Oxyphilie der freien Tonerde auch pseudo-oxyphile Eigenschaften erkennen läßt. Es würde sich demnach schwer eine Entscheidung zwischen Kaolin und reiner Tonerde treffen lassen, wenn wir nicht in der alkoholischen Suspension der Tonerde und des Kaolins ein Mittel hätten, zwischen beiden zu entscheiden. Die pseudo-oxyphilen Eigenschaften der Tonerde kommen nämlich besonders im alkoholischen Medium zur Geltung, was beim Kaolin nicht der Fall ist<sup>16)</sup>. Außerdem entscheidet in zweifelhaften Fällen der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt. Auf diesem färberisch differentiellen Verhalten der kristallisierten und gelartigen Tonerdehydrate, des Eisenhydroxyds, welches sich ähnlich wie Tonerde verhält, der Kieselsäure und des Kaolins Farbstofflösungen gegenüber, dürfte der hier gemachte Versuch, die sehr unzugänglichen komplexen „Bauxit“-Gemengteile einer Unterscheidung zuzuführen, gerechtfertigt erscheinen.

Die absorbierende Kraft der „Bauxite“ ausgedrückt durch die Geschwindigkeit, mit welcher die gänzliche Entfärbung der Farbstofflösung erfolgt war, ließ neben dem mikroskopischen Befund Schlüsse auf den molekularen Zustand, die Menge und das Alter der vorhandenen Gelsubstanz zu:

Sehr rasche Sedimentation und geringe Entfärbungskraft zeigten:

Die Vorkommen von Dép. Var., Dreistätten, Arbe, Ossek und Velka Vodica.

In 8 bis 10 Minuten entfärbten die Farbstofflösung:

Die Vorkommen von St. Helena, Drnis, Dirnsdorf und Pitten.

In 3 bis 4 Minuten entfärbten die Lösung:

Die Vorkommen von Les Baux, Brignoles, Zirl, Wochein.

Außer in Dünnschliffpräparaten wurden Versuche wie folgt ausgeführt:

Je 3 g gekörnte und gesiebte Substanz wurden in Eprovetten mit 30 ccm einer Lösung von 2 g Methylenblau in 300 ccm Wasser (destilliert) versetzt und geschüttelt, hernach absetzen gelassen und die Zeit der vollkommenen Entfärbung der überstehenden Farblösung notiert.

Nach etwa 10 Minuten wurde von der Farblösung abgesehen, mit Wasser bis zum Verschwinden der Farbe in der Waschflüssigkeit ausgewaschen und die blau gefärbten Teilchen unter dem Mikroskop untersucht; sie zeigten ein isotropes Verhalten und lösten sich in verdünnter HCl, die Lösungen enthielten größtenteils Tonerde und wenig Eisenhydroxyd, dagegen fast keine Kieselsäure. Tonige Teile waren sehr viel intensiver basophil gefärbt. Bei chromatolytischer Behandlung mit verdünnter Essigsäure und ammoniakalischem Wasser 1 : 5 wurde bei gleichzeitiger Anwendung eines sauren neben dem basischen Farbstoff Anfärbung mit beiden Farbstoffen erkannt.

Die einzelnen Versuchsergebnisse waren:

### *1. Französische Vorkommen.*

1. Vorkommen vom Dép. Var.: Sehr stark Fe-schüssige Varietät (Toneisenstein ähnliches Produkt).

Das Vorkommen vom Dép. Var. zeigt im Dünnschliff fast gar keine Chromatophilie. Vereinzelt basophil sich anfärbende isotrope Einschlüsse in einer sehr stark eisenhaltigen Grundmasse. Der in konzentrierter Salzsäure nach längerem Kochen und 30 stündigem Stehen unlösliche sehr beträchtliche Rückstand verhielt sich nach dem Auswaschen färberisch vollkommen indifferent; er war auch in Kalilauge unlöslich und wurde als Diaspor bestimmt. Damit würde der geringe Wassergehalt (10,8 Proz.) dieses „Bauxites“ übereinstimmen. Das beschriebene Vorkommen vom Dép. Var. enthält größtenteils in HCl unlöslichen Rückstand und wenig gelartige Substanz.

Eine Analyse dieses Vorkommens wurde von C. Doelter ausgeführt und erhalten:

<sup>16)</sup> F. Hundeshagen, loc. cit.

Gesamt - Analyse		HCl löslicher Teil	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62,09 Proz.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,96 Proz.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,18 "	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56,42 "
SiO <sub>2</sub>	4,70 "	SiO <sub>2</sub>	1,98 "
CaO	1,89 "	CaO	4,89 "
MgO	0,40 "	MgO	0,55 "
H <sub>2</sub> O	10,24 "		
100,50 Proz.		99,80 Proz.	
Spuren von CO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TiO <sub>2</sub> und Alkalien.			

## 2. Vorkommen von Les Baux:

a) Eisenfreie Einschlüsse u. d. M. zum Teil aus Hydrargillit bestehend. Der Farbstoff läßt sich zum Teil auswaschen. Außerdem sehr stark und sich intensiv basophil anfärbende Partien von optisch isotropem Charakter und Quellbarkeit nach dem Befeuchten mit konzentrierter Salzsäure. Auch als Randpartien der Hydrargillitschüppchen zu beobachten.

b) Eisenschüssige Varietät u. d. M., nur einzelne hellgefärbte Oolithe basophil reagierend. Der größte Teil färbert sich indifferent, ebenso wie der Salzsäurerückstand.

Sehr fett sich anfühlende Partien wurden aus dem Handstück heraus präpariert und in Pulverform der Farbstofflösung ausgesetzt. Sie erwiesen sich als sehr kieselsäurehaltig und bestanden aus Kaolin (basophil, bei geringem Zusatz von sehr verdünnter Essigsäure pseudooxyphil).

## 3. Vorkommen von Brignoles:

In allen untersuchten Schläffen der „Brignoler“ Bauxite waren u. d. M. fast keine kristallisierten Anteile zu entdecken. Die Dünnschliffe sowohl wie die grobgekörnten Pulver entzogen dem Triazidgemisch schon nach wenigen Minuten den basischen Farbstoff (die Lösung von Säureviolett blieb dagegen beinahe unverändert), so daß die überstehende Flüssigkeit die Farbe der Farbsäure „rot“ annahm.

Im Dünnschliff werden durch längeres Kochen mit konzentrierter HCl gerade die blau (basophil) gefärbten Stellen der Präparate am stärksten angegriffen. Eine Quellung mit Wasser konnte bei den Bauxiten nicht beobachtet werden<sup>17</sup>. Es kann sich hier weder um Hydrargillit noch Diaspor handeln, da beide färbertisch indifferent sind und nur bei Zusatz geringer Mengen von Säure oder Base insbesondere nach dem Glühen oxyphile Anfärbung zeigen.

F. Hundeshagen erwähnte, daß manche „Bauxite“ im rohen Zustande Andeutung einer

pseudooxyphilen Färbbarkeit erkennen lassen. Bei Abwesenheit der Kieselsäure wäre dieses Verhalten der Bauxitsubstanz ohne weiteres verständlich.

Feinstes Pulver verschiedener Bauxitvorkommen, welches wir mit Phenolphthalein- und Lackmuslösung versetzten, zeigte weder saure noch alkalische Reaktion. Nach dem Glühen trat jedoch stets alkalische Reaktion ein.

Die Vorkommen von Brignoles enthalten bis zu 70 Proz. Tonerde<sup>18</sup>), etwa 16 Proz. Wasser, wenig Eisen und nur eine Spur, etwa 0,5 Proz. Kieselsäure.

In der Einleitung wurde nun erwähnt, daß die amorphe Tonerde sowohl sauren wie basischen Farbstoffen zugänglich ist; der vornehmlich aus Tonerde bestehende Bauxit von Brignoles reagiert aber wie alle Bodenkolloide nur auf basische Farbstoffe, was mit dem von F. Hundeshagen betonten amphophilen Charakter des Aluminiumoxyds nicht recht übereinstimmt. Die geringe Menge Kieselsäure — 0,5 Proz. — und etwa vorhandene adsorbierte basische Bestandteile müßten demnach die Basophilie bzw. (pseudo-) Basophilie des Bauxites bedingen, obwohl dieser Reaktion die in allen Bauxiten anzutreffenden Spuren von pseudooxyphil reagierenden Säuren im Wege stehen; trotzdem reagierte die isotrope Substanz sehr stark basophil.

Zur Untersuchung dieser Frage wurden einige synthetischen Versuche ausgeführt: Es ist bekannt, daß Ton (kolloides Tonerdesilikat) ein großes Adsorptionsvermögen besitzt, während das der kristallisierten Tonerdehydrate kaum in Frage kommt. Nachdem echte, z. B. französische Bauxite nur etwa 1 bis 1,5 Proz. Kieselsäure enthalten<sup>19</sup>), der Gehalt an Tonsubstanz demnach ein sehr geringer ist, so müßte für das Bindungsvermögen basischer Farbstoffe der Bauxite ein anderer Grund vorhanden sein.

Es wurde ein Gemisch von wenig Kiesel in viel Tonerdegel dadurch bereitet, daß zu einer Lösung von Kieselsäure in Natronlauge gelöstes Tonerdehydrat aus Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> und NH<sub>3</sub> hinzugefügt und das Gemisch im Exsikkator (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) teilweise entwässert wurde<sup>20</sup>). Man bekommt dann keine salzartigen Verbindungen, sondern ein Gemenge verschiedener Gele aus

<sup>18</sup>) C. Hintze, Min. 1, 1963 (1910).

<sup>19</sup>) Elf verschiedene Bauxitvorkommen Frankreichs enthalten nur 0,8 bis höchstens 2 Proz. Kieselsäure.

<sup>20</sup>) J. Hissink, Die kolloiden Stoffe im Boden und ihre Bestimmung. Ged.-B. J. M. van Bemmelen 67, 1 (1910).

<sup>17</sup>) Dieses Verhalten deutet auf Tonerdegel, welches ebenso wie Eisenoxyd nicht wieder aufquillt. J. M. van Bemmelen, Die Absorption, 318.

folgenden Komponenten:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ .

Durch geeignete Auswahl in der Konzentration gelingt es, solche Gelgemenge mit einem großen Ueberschuß von Tonerde und wenig Proz. Kieselsäure herzustellen. Die Gelgemenge wurden einem langsamen Trocknungsprozesse am Wasserbade unterworfen.

Es wurde ferner in eine 3 prozentige Lösung von Kaliumsilikat gefälltes und ausgewaschenes Tonerdegel in großem Ueberschusse eingetragen und schwach erwärmt. Schon nach wenige Minuten dauernder Erwärmung bildeten sich eigentümliche oolithische Gebilde, welche aus einem dunkleren Kern und einer helleren Randzone bestanden und bei Zusatz von Eisenhydrosol rotbraune Farbe annahmen.

Nachdem vorerst das amphophile Verhalten des reinen, von Säure und Ammoniak befreiten Tonerdegels gegenüber Methylenblau, Säureviolett und Triazidgemisch festgestellt worden war, wurden die oben beschriebenen künstlichen Gelgemenge Farbstofflösungen von gleicher Konzentration ausgesetzt und 10 Minuten lang einwirken gelassen; es erfolgte Anfärbung nur von Seiten des basischen Farbstoffes „Methylenblau“, während Säureviolett und Säurefuchsin ohne jede Wirkung auf die Gele blieben. Das sehr  $\text{SiO}_2$ -arme Tonerdegel verhält sich ganz ähnlich wie die Kolloidsubstanz des Bauxites. H. Stremme<sup>21)</sup> hat nachgewiesen, daß bei Zusatz von Kieselsäuresol zu einer Aluminiumsulfatlösung im Verhältnis  $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{ SiO}_2$  ein Niederschlag von  $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 13 \cdot 1 \text{ SiO}_2$  entsteht, während  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Lösung ging. Man sieht also die außerordentliche Fähigkeit der Tonerde in saurer Lösung Kieselsäure niederzuschlagen. Schon äußerst geringe Mengen  $\text{SiO}_2$  (selbst in schwach essigsaurer Lösung) beeinflussen die Farbwirkung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im basophilen Sinne. Reines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gel wirkt auch auf saure Farbstoffe, Ton niemals.

Durch Dialyse wurden noch folgende Hydrosole in reinem Zustande gewonnen: Kieselsäure und Ferrihydroxyd.

Eine mäßig verdünnte Lösung von Wasserglas wurde in verdünnte Salzsäurelösung eingegossen, wobei kein Niederschlag sondern ein Gemenge des Hydrosols der Kieselsäure, gemengt mit Natriumchlorid und Salzsäure entstand. Das Kieselsäurehydrosol wurde nach dem Graham'schen Verfahren von den Elektrolyten befreit, wobei eine klare Flüssigkeit entstand, welche

nach einiger Zeit koagulierte und sich stark basophil anfärbte.

Schon sehr geringe Mengen des Kieselsäurehydrosol zum Aluminiumoxydhydratgel, das durch Hydrolyse des Azetates und Wegkochen der freien Essigsäure hergestellt wurde, hinzugefügt, verwandelten, ebenso wie bei dem früheren Versuch, den an und für sich amphophilen Charakter des Aluminiumhydroxydes in den basophilen und auf Zusatz verschiedener Mengen von Eisenhydroxydgel trat dieselbe, nur schwächere Wirkung ein. Man erkennt also, daß die Basophilie der kolloiden Tonerde durch schon sehr geringe Mengen Kieselsäure hervorgerufen wird.

## II. Oesterreichische Vorkommen.

4. Vorkommen von Dreistätten (Nied. Oesterreich). Dunkel rotbraun gefärbte Varietät mit sehr beträchtlichem Fe-gehalt. Die dunkle Färbung des Bauxites ließ nur das Verfahren der Chromatolyse zu; Salzsäure-rückstand färberisch indifferent, Laugerückstand amphophil reagierend. Ein bestimmtes Quantum (etwa 2 g) von dem Material wurde mit 25 ccm einer verdünnten Farbstofflösung 10 Minuten lang versetzt und ausgewaschen, bis die überstehende Waschflüssigkeit eine Farbstoffaufnahme nicht mehr erkennen ließ. Das getrocknete Pulver wurde hernach mit 25 ccm einer normalen Essigsäure, chromatolytisch behandelt, wobei der basische Farbstoff des Triazidgemisches aus dem Mineralgemenge ausgezogen und kalorimetrisch mit der Ausgangsflüssigkeit verglichen werden konnte. Die Lösung war beinahe farblos, es hatte also sehr geringe Farbstoffaufnahme stattgefunden.

Das Vorkommen wurde schon seinerzeit von V. v. Zepharovich<sup>22)</sup> als Toneisenstein und nicht als Bauxit bezeichnet. Der erste Name ist beizubehalten.

## 5. Vorkommen von St. Helena, Istrien.

Das Gemenge enthält sehr viel Ton von roter Farbe, daneben Brauneisenerz, Hydrargillit und Diaspor, welcher bei der Behandlung mit Salzsäure und Natronlauge im Rückstande verblieb.

Die sehr zahlreichen oolithischen Einschlüsse zeigen nach erfolgter Anfärbung teilweise denselben gelartigen Charakter, den man in den früheren Schliffen beobachten konnte. Bringt man z. B. die kombinierte verdünnte Farbstofflösung mit Hilfe einer Kapillare u. d. M. auf

<sup>21)</sup> H. Stremme, Zeitschr. f. Min. u. Geol. 1908.

<sup>22)</sup> Min. Lex. 1859, 195.

den von Kanadabalsam gereinigten Dünnschliff und läßt die Farblösung einige Minuten einwirken, so zeigen sich alsbald blau gefärbte, konzentrisch aneinander gelagerte Schichten, welche zum Teil von ungefärbten kristallinen Ringen durchzogen sind. Man kann auf diese Weise sich sofort Klarheit über die Menge des im „Bauxit“ verbreiteten Kolloides verschaffen. Meist zeigten nur die äußersten Rinden der oolithischen Einschlüsse die Umwandlung in die Kolloidsubstanz.

#### 6. Vorkommen von Pitten (Nied. Oesterreich).

(Hohlraumausfüllungen im paläozoischen Kalk und auch am Kontakt von Phyllit und Kalk anzutreffen), besteht ebenso wie das Vorkommen vom Tollinggraben bei Leoben zum großen Teil aus Hydrargillit, u. d. M. homogen aussehende isotrope limonitische Masse, welche sich erst nach längerer Zeit mit basischen Farbstoffen anfärbte. Beide Produkte reagierten deutlich sauer und verhielten sich dem Limonit ähnlich.

Die Analyse des sogenannten Bauxites vom Tollinggraben, welche nach einer freundlichen Mitteilung des Herrn Prof. K. Redlich Herr F. Ruß ausführte, ergab:

Glühverlust	. 23,31	Proz.
$\text{Al}_2\text{O}_3$	. . . 41,65	„
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	. . . 22,50	„
$\text{SiO}_2$	. . . 12,65	„
$\text{MnO}_2$	. . . 0,27	„

Summa: 100,38 Proz.

Berechnet für  $6 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ Fe}_2\text{O}_3$

$3 \text{ SiO}_2 \cdot 20 \text{ H}_2\text{O}$

Glühverlust	. . 24,5	Proz.
$\text{Al}_2\text{O}_3$	. . . 41,6	„
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	. . . 21,7	„
$\text{SiO}_2$	. . . 12,2	„

Summa: 100,0 Proz.

Im Dünnschliffe gewahrt man deutlich Hydrargillitschüppchen mit  $\gamma'$  in der Längsrichtung in einer isotropen Grundmasse, welche sich anfärbte. Diese enthält kolloide Tonerde mit sehr viel Eisenhydroxyd. Das Produkt ist mehr zum Toneisenstein gehörig.

7. Vorkommen von Dirnsdorf (Nied.-Oesterreich). Spaltenausfüllungen im paläozoischen Kalk; gehört eher zu Toneisenstein.

Das Material enthält:

$\text{Fe}_2\text{O}_3$	. . . 46,30	Proz.
$\text{Al}_2\text{O}_3$	. . . 26,20	„
$\text{SiO}_2$	. . . 5,80	„
$\text{H}_2\text{O}$	. . . 20,00	„

Summa: 98,30 Proz.<sup>23)</sup>

U. d. M. scharf abgesetzte und nicht mit dem eingeschlossenen Kalk in irgendwelcher Verbindung stehende Fe-haltige oolithische Einlagerungen. Man sieht u. d. M. sehr deutlich, wie die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltigen Lösungen in den bereits vorhandenen Kalk eingedrungen und sich in feinen Aederchen verzweigt haben. An einigen Stellen des Dünnschliffes sieht man ferner oolithische Hüllen um die eingeschlossenen Kalkspatkristalle.

Es finden sich Konkretionen von Eisenhydroxyd, Hydrargillitschüppchen und Feldspatreste.

Im Dünnschliff erfolgte auch Aufnahme von sauren Farbstoffen, offenbar infolge des vorhandenen oxyphil reagierenden Kalkes. Größere kalkfreie Teile des Vorkommen verhielten sich wie Wocheinite und zeigten fast augenblicklich Anfärbung mit Methylenblau. Geringe mit Methylenblau angefärbte Teile des Dirnsdorfer „Bauxites“ bestehen aus Kolloidsubstanz.

#### 8. Zirlit von Zirl (Tirol).

A. Pichler fand bei Zirl ein amorphes „Allophan“ ähnliches, aus Tonerdehydrat bestehendes Mineral, das er Zirlit nannte.

Das von Herrn Professor Dr. K. Redlich freundlichst überlassene Produkt zeigte neben sehr viel beigemengtem Ton, Eisenhydroxyd und Kalk, eine weiße zerreibliche und erdig sich anfühlende Masse, welche den reinen Zirlit darstellte und u. d. M. sich vollkommen isotrop verhielt. Die Substanz war leicht in Säuren und Lauge löslich und reagierte intensiv basophil.

#### 9. Vorkommen von Ossek (Böhmen):

Sehr starke eisenschüssige Varietät z. T. pseudo-oxyphil reagierend. Im Dünnschliff war chromatolytisch geringe Aufnahme des basischen Farbstoffes wahrzunehmen. Besonders in den Hohlräumen konnte die Anwesenheit der basophil sich anfärbenden Kolloidsubstanz nachgewiesen werden. Das Gemenge enthält Kaolin und besteht größtenteils aus eisenschüssigem Ton.

#### 10. Vorkommen von Velka Vodica (Dalmatien);

Ist ein Gemenge von sehr stark eisenhaltigen Konkretionen und Ton, eingebettet im Kalk.

<sup>23)</sup> Die Analyse stammt von Herrn Bergverwalter Franz Haid in Payerbach, Nied.-Oesterreich.

Einzelne oolithische Partien im Schliff zeigen Anfärbungsvermögen mit basischen Farbstoffen. Das grob gekörnte Pulver des Materiales ließ sich mit Hilfe der Anfärbung in einen kolloiden und kristallinen Anteil trennen.

Hier wäre auch das Vorkommen von Drnis anzuschließen, welches ebenso wie das von Velka Vodica nur zum geringsten Teil aus Bauxit besteht.

#### Wocheinite aus Krain.

11. Gelblichgraue Varietät: Die Wocheinite verhalten sich ähnlich den Brignoler und Les Baux Bauxiten, d. h. sie bestehen fast durchwegs aus Kolloidsubstanz, häufig gemischt mit Ton. Das Material, welches ähnlich wie die französischen Bauxite und das Vorkommen von Dirnsdorf an der Zunge klebt, zeigt sowohl im Dünnschliff als auch grob gepulvert fast augenblicklich Anfärbung mit basischen Farbstoffen. Ein Tropfen der Kombinationslösung auf den von Balsam befreiten Schliff gebracht wird schon nach wenigen Minuten rot, das Material intensiv blau gefärbt.

12. Ein rötlichbraunes Vorkommen zeigte ganz dieselben Farbreaktionen wie die helle Varietät. Besonders auffallend wird der Unterschied dieser stark eisenhaltigen Wocheinite gegenüber gewissen Vorkommen des Dép. Var, die bei annähernd gleichem Eisengehalt sehr geringe Anfärbung erkennen lassen. Es kommt hier wohl auch auf den molekularen Bau der Bauxite an. Der Wocheinit bleibt im Wasser sehr lange aufgeschlämmt, während das Vorkommen vom Dép. Var sich rasch absetzt. U. d. M. bildet das Vorkommen homogene, isotrope Einschlüsse plastischen Tones enthaltende Massen.

#### Schluß.

Die „Bauxitische“ Substanz reagiert infolge immer beigemengter kleiner Mengen Ton und amorpher Kieselsäure wie ein Bodenkolloid, also basophil. In den angefärbten Teilchen der Produkte läßt sich mit verdünnter HCl (Diaspor ist darin unlöslich, Hydrargillit nur nach längerer Behandlung und Erwärmung löslich) die beigemengte Kieselsäure und tonige Substanz ausziehen und nach gehörigem Auswaschen und Eindampfen der filtrierten Flüssigkeit, auch Anfärbbarkeit mit sauren Farbstoffen, insbesondere im alkoholischen Medium, beobachten. Der eingedampfte Rückstand enthält fast nur Tonerde, aber keine Kieselsäure.

Diese Tonerde stammt aus dem kolloiden Bauxit, einmal, weil der eventuell in ver-

dünnter HCl etwas mit sich lösende Hydrargillit schon vorher als „nicht mitangefärbt“ vor der weiteren Untersuchung entfernt wurde, ferner, weil eine Verwechslung mit Ton oder Kaolin infolge der fast gänzlich entfernten Kieselsäure ausgeschlossen erscheint. Der Hydrargillitgehalt kann überdies, wie F. Hundeshagen hervorhob, durch Glühen der Präparate, wobei eine intensive (pseudo-) oxyphile Färbbarkeit (bei Diaspor etwas geringer) eintritt, merkbar gemacht werden, während das Gel seiner Färbbarkeit mehr oder weniger beraubt wird.

Nur müssen bei Ausführung dieser Reaktion eventuell vorhandene kohlensaure Erdalkalien durch Behandlung mit verdünnter Essigsäure ausgezogen werden<sup>24)</sup>.

Zersetzter Hydrargillit zeigt Anfärbung wie das Kolloid selbst, ebenso die Uebergangsformen zum Hydrargillit.

Es ist wahrscheinlich, daß das Kolloid sich allmählich in Hydrargillit verwandelt (künstliche Hydrogele der Tonerde nähern sich bei Anwendung erhöhter Temperatur nach halbjährigem Liegen der Formel  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ <sup>25)</sup>, aber auch der umgekehrte Fall, daß aus dem Hydrargillit durch Zersetzung kolloides Tonerdegel entsteht, wäre denkbar.

Es lassen sich also die verschiedenen Gemengteile der sogenannten „Bauxite“ im Dünnschliff färberisch folgend unterscheiden:

1. Hydrargillit und Diaspor. Im kristallisierten Zustande nicht anfärbbar, nur zersetzt basophilen Färbungen zugänglich.

2. Ton (mikrokristallinischer oder amorpher Kaolinit mit Adsorptionsprodukten). Infolge des Kieselsäuregehaltes stark basophil reagierend, weshalb eine Verwechslung mit  $\text{SiO}_2$ -haltigem „Bauxit“ möglich erscheint. Hier entscheidet neben dem Verhältnis Prozente  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu Prozente  $\text{SiO}_2$  die alkoholische Suspension der feinst zerriebenen fraglichen Gemengteile. Bauxit reagiert darin auch (pseudo-) oxyphil, Kaolin nicht. Diese Reaktion kann auch im Dünnschliffe ausgeführt werden.

3. Kieselsäure als Quarzsand reagiert nicht auf Farbstoffe. Als amorphes Produkt wird sie stets vom Tonerdegel adsorbiert gehalten und reagiert dann basophil.

4. Brauneisenerz (Limonit) reagiert sauer und färbt sich basophil. Die Anfärbung ist geringer als bei Tonerdehydroxyd.

<sup>24)</sup> F. Hundeshagen, loc. cit.

<sup>25)</sup> J. M. van Bemmelen, „Die Absorption“, 46.

Von allen Vorkommen wurde ein wässriger Auszug hergestellt (24 stündiges Digerieren von 2 g Pulver in 25 ccm Wasser) und die abfiltrierte Lösung eingedampft; das eingedampfte Filtrat reagierte in den Fällen, bei welchen noch Kieselsäure vorhanden war, sofort mit Methylenblau unter Entfärbung der konzentrierten Farblösung.

Auch in dem nicht eingedampften wässrigen, etwas opalisierenden Auszug der Bauxitkolloide (nahezu reine Tonerde; die angefärbten Teilchen wurden unter der Lupe gesammelt, gepulvert und längere Zeit mit destilliertem Wasser digeriert) trat bei Zusatz von einigen Tropfen Farbbase Entfärbung der blauen Lösung ein.

Kaolin, Diaspor und Hydrargillit setzten sich am Boden des Gefäßes ab, während die kolloiden Produkte teilweise in Lösung gingen. Th. Schlösing<sup>26)</sup> fand in den Tonen einen ähnlichen amorphen Stoff, welcher in Wasser suspendiert blieb und bei Zusatz von Elektrolyten koagulierte.

Soviel geht aus den Anfärbeversuchen hervor, daß sich die Bauxitvorkommen verschiedener Herkunft sehr verschieden verhalten und auch bei scheinbar analoger chemischer Zusammensetzung nicht miteinander identifiziert werden dürfen. Daß der echte Bauxit nicht Hydrargillit und Diaspor ist, ist sicher; das ergibt auch die mikroskopische Untersuchung zahlreicher Bauxitdünnschliffe, in welchen die Diaspor- und Hydrargillitschüppchen trotz der zum Teil schon vorhandenen Verwitterung gegenüber dem vorhandenen Kolloid die charakteristischen Unterschiede im Anfärbevermögen zeigten.

Das aus dem Aluminiumsulfat durch Alkalibasen gewonnene kolloide Tonerdehydrat enthält auch im trockenen Zustande mehr (zirka 5,5 bis 6) Wasser als die wirklichen kristallinen Hydrate der Tonerde (Hydrargillit und Diaspor). Die Absorptionsfähigkeit für Wasser und Farbstoffe weist aber noch weitere Verschiedenheiten auf, je nach der Konzentration der Ausgangsstoffe, der Lagerungszeit und der Erwärmung.

J. Donau<sup>27)</sup> erwähnt ferner, daß das Absorptionsvermögen der Tonerde größer sei als das der Kieselsäure. Kieselsäure ist in allen echten Bauxiten nur in untergeordneter Menge

vorhanden, sie kann aber, wie die Versuche gezeigt hatten, auch in geringsten Mengen den basophilen Charakter des Tonerdegels hervorrufen.

Nach dem Gesagten müssen wir unter den vermeintlichen Vorkommen bauxithaltigen Materials unterscheiden:

1. Echte Bauxite (in den Bauxititen oder Gelalumoliten): Solche, welche fast durchwegs aus kolloiden, nichtplastischen Substanzen zusammengesetzt sind: Vorkommen von Les Baux, Brignoles, der Wochein (mit Ton gemischt), Zirlite.

2. Gemenge von Gel- und Kristalloidalumoliten, welche das Kolloid in geringer Menge enthalten und neben viel Eisenhydroxyd größtenteils aus kristallisierten Tonerdehydraten bestehen. Für diese Klasse von tonerdehaltigen Gesteinen wird der Name Kristalloidalumolite (Diasporite<sup>28)</sup>, Gibbsitite) vorgeschlagen. Ein Vorkommen vom Dép. Var, Dirnsdorf, Pitten, Tollinggraben, dalmatinische Varietäten, Ossek in Böhmen, St. Helena in Istrien.

3. Solche, welche sich schon aus den Eigenschaften ihrer Plastizität heraus als zum großen Teil aus Fe-haltigem Ton zusammengesetzt erweisen. Vorkommen von Dreistätten, gewisse Varietäten aus Dalmatien (Velka Vodica), vom Dép. Var u. a.

Der Bauxit wäre als ein irreversibles Tonerdegel aufzufassen, das Eisenoxydhydrat in verschiedener Konzentration beigemischt enthalten kann. Das Gel besitzt keine plastischen Eigenschaften, dagegen große Absorptionskraft für alle möglichen verunreinigende Beimengungen, insbesondere für Kieselsäure: ferner für H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und TiO<sub>2</sub>. Im Charakter eines solchen Geles liegt es, kontinuierliche Uebergänge und komplexe Gemenge zu bilden. Es ist aber unstatthaft, den ganzen Gemengekomplex, wie es bisher geschehen ist, Bauxit zu benennen, sondern es muß, wie dies insbesondere von M. Bauer und W. Meigen getan wurde, der Bauxit als ein Tonerdehydrat, allerdings von kolloider Beschaffenheit, aufgefaßt werden.

Bei den Löslichkeitsversuchen in konzentrierter Salzsäure zeigte es sich, daß stets Tonerde aus dem Hydrargillit in Lösung ging. Wollte man nun die Methode J. M. van

<sup>26)</sup> Th. Schlösing, Compt. rend. 1438 (1878); 376, 473 (1879).

<sup>27)</sup> J. Donau, in J. M. van Bemmelen „Die Absorption“ (Th. Steinkopff, Dresden 1910).

<sup>28)</sup> Die Bezeichnung „Diasporite“ ist übrigens schon von P. Krusch für gewisse Diaspor im Ueberschuss enthaltende Vorkommen angewendet worden. (Zeitschr. f. prakt. Geol. 16, 362 1908.)



Bemmelen's zur Bestimmung des Kolloidgehaltes in „Bauxit“-haltigen Gesteinen anwenden, so würde man die Tonerde aus dem Hydrargillit (Diaspor ist in Salzsäure unlöslich) zusammen mit der kolloid in Lösung gegangenen Tonerde in einem einzigen Komplex bekommen, aus dem der Gehalt an Gelsubstanz nicht ersehen werden könnte. Es sind aber Versuche mit schwach alkalischem, beziehungsweise essigsaurem Wasser im Gange, welche ebenso wie die Hygroskopizitätsbestimmungen von Bauxiten die Färbversuche ergänzen sollen.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, den Herren Prof. Dr. K. Redlich und Privatassistenten Dr. P. Großpietsch, welche uns in der lebenswürdigsten Weise Bauxitvorkommen zur Verfügung stellten, ebenso wie Herrn Regierungsrat Prof. Dr. F. Berwerth und Herrn Universitätsassistenten Dr. Rolf von Görgey für überlassene Bauxite unseren herzlichsten Dank auszusprechen.

*Mineralog. Institut  
der K. K. Universität Wien.*