

Fizičkokemijske zakonitosti i odnosi minerala u crvenim jugoslavenskim boksitima

E. Herrmann i S. Maričić***

Primljeno 12. aprila 1954.

Bemit i hidrargilit, koji se nalaze u jugoslavenskim boksitima, pokazuju vrlo različna fizičkokemijska svojstva. Na temelju podataka iz literature i nekih eksperimentalnih nalaza proučeni su uzroci takvih razlika kod boksita različita podrijetla, pa je istaknuta važnost uzajamnih odnosa sistema Al_2O_3/H_2O i Fe_2O_3/H_2O . Boksit nije dovoljno karakteriziran, ako smo naveli samo njegov mineralni sastav; da ga potpuno upoznamo, potrebno je da znamo i svojstva, koja su posljedica sekundarne strukture. Ta ćemo svojstva upoznati, ako ustanovimo topljivost aluminijske komponente pri različnim uvjetima.

POSTAVLJANJE PROBLEMA

Predmet ove naše rasprave su crveni boksiti. Pod tim nazivom podrazumijevamo poznatu rudnu pojavu našega Kraša, odnosno analogne pojave i drugdje u svijetu, kojima je svima zajedničko tlo vapnenac. Drugu vrstu te rudače, koja se nalazi na bazaltnim stijenama, poglavito tropa, ostavljamo po strani, i to zbog vjerojatno vrlo različitih okolnosti, pod kojima su nastajali boksiti i ovi posljednji — lateriti, a i zbog toga, što se oslanjamo u prvom redu na vlastito poznavanje naših boksita. Istakli smo to i u naslovu, premda će neki od općenitih zaključaka vrijediti zacijelo i za boksite s nalazišta izvan granica Jugoslavije.

Kod postavljanja teorije, koja bi potpuno tumačila genezu boksita, nailazimo još i danas na velike poteškoće, kraj svih vrijednih nastojanja mineraloga i geologa na tom području istraživanja. Kod nas nije, nakon klasičnih radova Kišpatića i Tućana, sve do nedavna, objavljeno ništa bitno nova o tom pitanju. U posljednjih nekoliko godina možemo opaziti življi rad na ispitivanju boksita, koji se oslanja doduše na teoriju Kišpatićevu i Tućanovu, ali se odlikuje time, što fizičkokemijsko stanovište o tom problemu dolazi tu u prvi plan. Česte su, međutim, pojave publikacija o genezi boksita u ostalim zemljama bogatim ovom rudačom, ili u zemljama s razvijenom aluminijskom industrijom. Taj je materijal i suviše opsežan i raznovrstan, a da bismo ga mogli kritički proučiti bez vlastitih eksperimentalnih iskustava. Iza te raznolikosti pojavljuje se uvijek naime osnovno pitanje: da li je moguće tumačiti stvaranje ležišta boksita, kakva danas nalazimo, samo putem mehaničkoga nagomilavanja sastavnih komponenata i njihova naknadnog stlačivanja ili je tome morao prethoditi proces kemijskog pretaloživanja? Na to pitanje ovdje ne možemo dati odgovor, jer nemamo dovoljno eksperimentalnih podataka, pa ćemo se na nj navraćati samo onoliko, koliko to bude najpotrebnije. Ne želimo, dakle, ulaziti u općenito rješavanje pitanja o postanku naših boksita. Zato ćemo od dosadnjih teorija prihvatiti sada samo činjenicu, da su se komponente boksita mogle prethodno nalaziti jedino u vapnencu. Pokušat ćemo da damo prilog rješenju pitanja geneze boksita ne počinjući tumačenjem »rođenja« boksita, već njegova »zrelog« doba.

Poznato je, da se industrijsko prerađivanje boksita razvilo u dva smjera^{1, 2}. T. zv. evropskim Bayerovim postupkom raščinja se boksit lužinom velike koncentracije i pri povišenoj temperaturi u autoklavu. Kod američkoga Bayerova postupka odvija se taj proces pod mnogo blažim uvjetima. Osnovni je razlog tome, što je

* Adresa: Neuhausen am Rheinfall, Zollstrasse 4, Švicarska.

** Adresa: »Pliva« tvornica farmaceutskih i kemijskih proizvoda, Zagreb.

Evropa raspolagala boksitom, koji je aluminijsku komponentu imao pretežno u obliku aluminijeva monohidroksida — bemita, dok se u Americi prerađivao boksit s aluminijevim trihidroksidom — hidrargilitom (gibsitom). Taj je boksit bio većinom lateritnog podrijetla, ali su se i evropski boksiti, koji su sadržavali hidrargilita, vladali slično. Hidrargilit se dakle iz boksita redovito lakše izluži nego bemit. Ta je pojava naoko u suprotnosti s eksperimentalno potvrđenom činjenicom, da je bemit prvi kristalni oblik, u koji starenjem prelazi $\text{Al}(\text{OH})_3$ -gel, pa je zato topljiviji od hidrargilita, kojim završava red starenja $\text{Al}(\text{OH})_3$ -gela.³ Težu topljivost bemita još možemo tumačiti u okviru hidrotermalnog prijelaza hidrargilita u bemit, ali pri tumačenju pojave, koja je zapažena prilikom detaljnijeg ispitivanja kemijskih svojstava aluminijske komponente boksita⁴, nailazimo na poteškoće. Tom je prilikom ustanovljeno, da se u boksitu katkada nalazi dijelom i bemit, koji se lakše izluži nego dio hidrargilita drugih boksita. Nalazimo se tako pred zadaćom, da protumačimo činjenicu, da prirodne aluminijeve hidrokside boksita (hydrargilit i bemit) ne definira jedino njihov kristalni oblik, te da jedan te isti, kristalografsko-kemijski identičan spoj može imati različna fizičkokemijska svojstva.

ODNOSI MINERALA U BOKSITU

De Weisse⁵ je ustanovio, da se u jugoslavenskim crvenim boksitima od aluminijevih minerala nalaze po pravilu samo hidrargilit i bemit, a od željeznih getit (odnosno limonit) i hematit (odnosno hidrohematit). Nisu nam u našim crvenim boksitima poznate značajnije pojave i trećeg prirodnog aluminijevog hidroksida — dijaspora, bilo samog bilo u smjesi s bemitom. Ovakav je kvalitativni sastav boksita potvrđen rentgenografski⁶ i u okviru naših ranijih ispitivanja^{4, 7}. Zbog toga se u ovoj raspravi i bavimo samo s prva četiri minerala, premda bi na pr. bilo vrlo zanimljivo povlačiti usporedbe i s boksitima, u kojima ima dijaspora.

Uzajamni odnosi između spomenuta četiri minerala pokazuju u boksitu neke pravilnosti⁸. Tako pojavu bemita redovito prati hematit. Nismo do sada naišli na pretežno ili potpuno bemitni boksit, u kojem ne bi bilo hematita. Sličan je odnos utvrđen i kod vapnenačkih boksita Haitia i Jamajke⁸. Čini nam se čak, da hematita ima toliko više, koliko je boksit izrazitije bemitan. Uz hematit se u takvim slučajevima može nalaziti i getit, što je pak redovito kad se radi o mješavini hidrargilit — bemit. Isto tako nije ni u pretežno hidrargilitnom boksitu »Maslenica« (Drniš), koji je rijedak primjer evropskog hidrargilitnog boksita, mogao biti utvrđen hematit.

I između dvaju aluminijevih minerala postoje zanimljivi odnosi. Već smo prije,^{9, 10} poglavito na temelju industrijske prakse raščinjanja i pokusa s njom u vezi, došli do zaključka, da raščinjivost boksita u uvjetima evropskog Bayerova postupka nije određena samo kristalnim oblikom aluminijevih minerala. Tada je istaknuta važnost »sekundarne strukture« boksita, podrazumijevajući pod tim izrazom odnos aluminijeve i željezne komponente u boksitu, t. j. veličinu i oblik kristalita, te način njihova prorastanja. Po posljednjim pokusima⁴ s toga područja istraživanja zaključujemo, da se ne radi samo o »vanjskom« odnosu između aluminijeve i željezne komponente boksita, već da su nadasve važna i fizička svojstva aluminijevih minerala kao takvih, odnosno, da se ne radi samo o veličini njihovih kristalita, već i o »izgrađenosti«³ njihove kristalne rešetke.

Spomenutim se pokusima⁴ ispitivala zavisnost otapanja aluminijeve komponente boksita od vremena ($F(\tau)_{c, t}$), temperature lužine ($F(t)_{c, \tau}$) i od njene

koncentracije ($F(C)_{T,\tau}$). Eksperimentalna je tehnika bila takva, da je uvijek — kod određene koncentracije i temperature — bila praktički otopljena sva količina onog aluminijskoga hidroksida, koji je pod danim uvjetima bio topljiv. Zbog toga zavisnost otapanja od koncentracije i temperature lužine daje direktnu sliku o fizičkom inhomogenitetu pojedinog aluminijskoga hidroksida. Tom je prilikom izvršena samo jedna serija ispitivanja zavisnosti $F(\tau)_{c,t}$, ali možemo zaključiti, da takvo ispitivanje pruža podatke o odnosu aluminijske komponente boksita prema željeznoj. Tim bi se dakle načinom mogla ispitati sekundarna struktura boksita u onom užem smislu sadržanom u prvoj definiciji. Nemamo, na žalost, do sada dovoljno sistematskih baš takvih pokusa, ali su i rezultati dobiveni ispitivanjem $F(C)_{t,\tau}$ vrlo vrijedni, pa ćemo ih ovdje izbluže obraditi.

Iz rezultata tih ispitivanja⁴ mogu se povući ovi najvažniji zaključci:

1. Ni hidrargilitna ni bemitna komponenta nekih (3 od 6 ispitivanih) boksita nisu fizički homogene, jer se u velikom koncentracionom intervalu otapaju to više, što je koncentracija kemijskog agensa (NaOH) veća.

2. Koncentracioni interval u kojem se taj fizički inhomogenitet očituje identičan je i za hidrargilit i za bemit, samo što se od čisto bemitnih boksita izluži u tom intervalu redovito procentualno manje prisutnog bemita, nego li se uz iste uvjete iz hidrargilitno-bemitnog boksita izluži procentualno hidrargilita (sve računano na Al_2O_3).

3. Kod boksita u kojima je smjesa hidrargilita i bemita izluži se uvijek najprije potpuno hidrargilit; tek nakon pojačavanja reakcionih uvjeta dolazi i do otapanja bemita.

4. Ima čisto bemitnih boksita (2 od 6 ispitivanih), kod kojih se bemit praktički ne topi u istom koncentracionom intervalu, u kojem se kod drugih bemitnih boksita topi.

Prije nego li prijeđemo na tumačenje svih tih pojava u boksitima, iznijet ćemo posebno, preglednosti radi, najvažnije podatke, koji su do danas poznati o sistemima $Al_2O_3 - H_2O$ i $Fe_2O_3 - H_2O$.

Sistem $Al_2O_3 - H_2O$

Najviše nam je eskeperimentalnog materijala o ovom sistemu ostavila Fricke-ova i Hüttig-ova škola. Njihova knjiga o hidroksidima i oksidhidratima³ sadrži glavni dio onih podataka, kojima ćemo se ovdje služiti, pa kad ne budemo pojedine autore direktno citirali, značit će to, da nam je izvor bila spomenuta knjiga. U njoj su obuhvaćeni podaci iz literature do vremena (oko 1935. godine), kada je već najvažnije na ovom području istraživanja bilo učinjeno, pa se i noviji radovi različitih autora oslanjaju većinom na te podatke.

Havestadt i Fricke¹¹ su pokazali, da $Al[OH]_3$ -gel, dobiven taloženjem iz ionskih otopina, spontano poprma («starenjem») niz kristalnih stanja. Starenjem pod matičnim lugom ili pod vodom, uz normalne okolnosti, nastaje najprije kristalizirani bemit ($AlO[OH]$), a iz njega kasnije bajerit ($Al[OH]_3$), koji se isprva smatrao izomerom hidrargilita ($Al[OH]_3$). Taj su proces potvrdili svojim eksperimentima i mnogi drugi autori, a u najnovije su ga vrijeme detaljno morfološki ispitili elektronskim mikroskopom Santos i dr.¹² Citirali smo između mnogih drugih Havestadt-Fricke-ov rad stoga, što su njime ispitani i različni faktori, koji utječu na taj proces. Tako je na pr. utvrđeno, da strani ioni, osobito OH, ubrzavaju prijelaz amornog gela u kristalni bemit i prijelaz toga bemita u bajerit, kao što u istom smislu djeluje i povišenje temperature. Bemit se može čak i izravno dobiti taloženjem pri temperaturi vrijetanja, pa je tada potpuno stabilan, a rentgenogram mu je, unatoč vrlo

sitnim česticama, oštar. I drugi su autori¹³ kuhanjem istaloženog gela kod 70°C dobili izravno bemit. Nedavno su Fricke i Jockers¹⁴ utvrdili, da je granična temperatura izravnog dobivanja stabilnog bemita iz amalgamiranog aluminija djelovanjem vode 80°C. Prijelaz iz amornog stanja gela u kristalni bemit relativno je brz; u određenim je okolnostima čak tako brz, da ga ne možemo eksperimentalno pratiti. Drugi prijelaz, prijelaz bemita u bajerit, odvija se polaganije, ali još uvijek dosta brzo i bez osobitih teškoća. (Takvi pokusi traju i mjesecima.) U literaturi, međutim, nema podataka, iz kojih bi se vidjelo, da je bajerit spontanijem starenjem (bez vanjskog utjecaja) prešao u hidrargilit, ali je to ipak utvrđeno na taj način, što je bajerit bio nekoliko tjedana mućkan u »ne previše razrjeđenoj lužini«¹⁵. Taj je, dakle, prijelaz jednog kristalnog stanja u drugo izvanredno težak s obzirom na vremensko mjerilo, kakvim čovjek obično raspolaže kod svojih eksperimenata.

Mjerenjem topline otapanja, kao i topljivosti pojedinih članova ovoga niza starenja, nesumnjivo je dokazano, da od gela, preko bemita i bajerita, do termodinamički najstabilnijeg oblika hidrargilita, raste otpornost prema kemijskim agensima.

Bemit može nastati, osim na već spomenute načine, i pod utjecajem visoke temperature (i tlaka — u autoklavu) iz amornog gela aluminijeva hidroksida¹⁶, te iz bajerita i hidrargilita¹⁷. Nakon tih ranijih pokusa na dobivanju bemita hidrotermalnim putem (slažemo se potpuno s definicijom ovoga termina, što ju je dao Karšulin¹⁸) izvršena su tek nedavno sistematska ispitivanja odnosa u sistemu $Al_2O_3 - H_2O$ u zavisnosti od temperature i tlaka. Ervin i Osborn¹⁹ su proširili Laubengayerova i Weiszova²⁰ ispitivanja kod tlakova i većih od tlakova dobivenih ravnotežnim tlakovima vodene pare kod određenih temperatura. Područje prijelaza hidrargilita u bemit, koje je za nas najinteresantnije, nisu, nažalost, detaljnije obradili. Veću su pažnju poklonili hidrotermalnoj sintezi dijaspora, te su dokazali, da je za to — osim minimalne temperature — potreban i minimalni tlak, koji je vrlo velik. U priličnoj suglasnosti sa ispitivanjima, koja su im prethodila, utvrdili su graničnu temperaturu hidrotermalnog prijelaza hidrargilita u bemit sa 130°C (prema prijašnjim 155°C). Citirana dva rada važna su, jer je u njima eksperimentalna tehnika bila prilagođena tako, da uvjeti budu što bliži ravnotežnima, kakve inače priroda u svojim geološkim sintezama može bolje ostvariti. Ostaje još uvijek otvoreno pitanje, može li se bemit dobiti i uz niske temperature pod djelovanjem ekstremno velikih tlakova.

Nedavno objavljeni Karšulinovi i Lahodnyjevi²¹ pokusi pokazuju lijepo, kako je upravo u koncentracijom intervalu, u kojem su bili ispitivani i boksiti iz prije citirane radnje⁴, bemit, dobiven hidrotermalnim putem, mnogo teže topljiv od hidrargilita, iz kojega je pripravljen. Isti su autori ilustrirali i utjecaj veličine kristala hidrargilita na njegovo otapanje.

Konačno, bemit može nastati iz bajerita i hidrargilita običnom (izobarnom) dehidracijom. Vrlo su opsežna ispitivanja, koja je u tom smjeru izvršila već citirana škola, ali su tek noviji radovi unijeli mnogo svijetla, jer su detaljna ispitivanja toga procesa izvršena rentgenografskim i diferencijalnotermičkim metodama. Kod kritičkog uspoređivanja svih tih novijih radova^{22, 23, 24, 25, 26} nailazimo i na mnoge kontradikcije. Došli smo do uvjerenja, da je tome glavni uzrok (osim razlika u tehnikama dehidracije) često puta nedovoljno definiran, ili čak i nepoznat način dobivanja ishodnog materijala, koji je bio podvrgnut dehidraciji. Čini se, da je od svih navedenih radova najkritičniji rad Brown-ov i Elliot-ov²⁶, gdje je taj proces podvrgnut ispitivanju, paralelno, različitim eksperimentalnim tehnikama. Zaključak, koji iz tih rezultata možemo povući, a koji je za nas ovdje najvažniji, u suglasnosti je i s ostalim citiranim radovima. Dehidracijom bajerita nastaje u seriji najprije bemit, a iz njega onda nastaje niz članova reda »bezvodne glinice« — do konačnog produkta — korunda. Iz hidrargilita se, naprotiv, stvaraju članovi reda »bezvodne glinice« istodobno s nastalim bemitom.

Sistem $Fe_2O_3 - H_2O$

I za ovaj sistem najveći dio potrebnih podataka možemo naći u knjizi Fricke-ovoj i Hüttig-ovoj³. Za razliku od prije opisanog sistema, gdje je starenje gela potpuno (barem što se tiče morfologije) razjašnjeno, te nema kontradiktornih rezultata, ovdje ta stvar još nije potpuno jasna.

Amorfni gel željeznog hidroksida, dobiven ionskim reakcijama taloženja, ne pokazuje određeni slijed kristalnih oblika, u koje pod normalnim okolnostima stari. U zavisnosti od načina priređivanja i uvjeta starenja može takav gel prijeći ili izravno u hematit, odnosno hidrohematit, ili pak u limonit, i na koncu u getit, kao u termodinamički najstabilniji oblik. Događa se i to, da hematit prelazi u limonit, pa dalje u getit. Ni do danas nisu definirani uvjeti, odnosno ni danas nam još nisu točno poznati razlozi, zašto postoji ovakav dvostruki put starenja amornog gela dobivenog taloženjem trovalentnog željeza. Kulp i Trites²⁷ tvrde u svojoj radnji, da takav gel stari u hematit. Potpuno je, međutim, ispravna eksperimentalna kritika njihova rada, što je dao Gheit²⁸. On je dokazao, da ti autori nisu zapravo ni ispitivali spontano starenje, već su svježi gel podvrgli odmah diferencijalnotermičkoj analizi, pri kojoj je taj gel mogao prijeći u hematit (Fe_2O_3). Gheit je, naprotiv, spontanom starenjem amornog željeznog hidroksida (dobivenog iz trovalentnog željeza) uvijek dobio getit ($\text{FeO}[\text{OH}]$). Uspoređujući njegove rezultate s pokusima Hüttig-ovim i Zörner-ovim²⁹, kod kojih su ti autori starenjem bili dobili iz gela hematit, dolazimo na pomisao, da je osnovni razlog toj razlici drugačija preparativna tehnika. Posljednji su autori naime namjerno održavali uvjete taloženja, pri kojima prevladava stanje sredeosti; taloženje u onim novim radovima izvedeno je pak uvijek koncentriranim otopinama, gdje prevladava stanje prezasičenosti u sistemu. Još je uvijek, međutim, premalo eksperimenata izvedeno isključivo u svrhu rješavanja toga problema, a da bismo definitivno mogli što zaključiti o razlozima, koji diriraju jedan ili drugi način starenja.

Nasuprot rezultatima, koji se odnose na taloženje trovalentnog željeza, i stariji se i novi radovi slažu u tome, da amorfni hidroksid iz spojeva dvovalentnog željeza, dobiven oksidacijom, redovito (starenjem) prelazi u getit. Za nas je posebno zanimljiv rezultat, što su ga za slučaj željeznog karbonata dobili i Gheit, i Kulp i Trites. Ovi posljednji autori ističu još i činjenicu, da se oksidacijom otopina željeznog bikarbonata dobije getit s još mnogo uklopljene vode (limonit!). Da se iz bikarbonata oksidacijom dobije uvijek getit (alfa- $\text{FeO}[\text{OH}]$), pokazali su već lijepo i Baudisch i Albrecht³⁰. Oni su istodobno dokazali, da do paralelnog stvaranja i gama- $\text{FeO}(\text{OH})$ dolazi tek kod vrlo spore oksidacije, koja traje tjednima i mjesecima.

Böhm¹⁶ je i getit dobio iz amornog gela obradbom u autoklavu (kod 150°C , uz alkalije). Nije nam, nažalost, bila na raspolaganju disertacija već citiranoga Gheit-a. Ovdje navedeni njegov rad samo je dio te disertacije, u kojoj je obradio ravnotežne odnose kod sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Svakako možemo pretpostaviti, da će getit i uz tlak kod povišene temperature prijeći u hematit, kako je to kod obične, izobarne, dehidracije nesumnjivo utvrđeno. Da li se i taj prijelaz (analogno prijelazu hidrargilita u bemit) može izvesti samim djelovanjem tlaka, drugo je, otvoreno pitanje, koje čeka na rješenje.

STVARANJE HIDRARGILITA I BEMITA U BOKSITU

Aluminijska i željezna komponenta boksita morale su jednom nastati taloženjem iz ionskih otopina. Za nastavak diskusije svejedno je, da li se to taloženje odigralo samo jednom i istodobno s taloženjem vapnenca (»prataloženje«), iz kojeg su kasnije, kad se vapnenac otapao, te iste komponente — kao netopljivi zaostatak — mehanički sabrane u današnja ležišta boksita, ili je formiranju ležišta boksita neposredno prethodilo i kemijsko pretaloženje tih komponenata.

Iz svega što smo do sada naveli o sistemu $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ proizlazi nesumnjivo, da je hidrargilit, koji se danas nalazi u boksitima, mogao nastati jedino starenjem istaloženog $\text{Al}(\text{OH})_3$ -gela.

Bemit je pak mogao nastati na tri načina: kao izravni proizvod starenja gela, hidrotermalnom sintezom iz bajerita ili hidrargilita i, konačno, dehidracijom iz tih dvaju oblika pod normalnim tlakom.

Ovu posljednju mogućnost treba odbaciti s više razloga: (a) Nigdje u boksitima nije utvrđena prisutnost članova reda »bezvodne glinice« (ksi- Al_2O_3), pa prema tome bemit nije mogao nastati običnom dehidratacijom iz hidrargilita. (b) Nije mogao nastati ni iz bajerita, jer bismo bar u nekoj vrsti boksita morali naći bajerita. Naprotiv, taj je kristalni oblik $\text{Al}(\text{OH})_3$ nepoznat u prirodi. (c) Konačno, teško je pretpostaviti takve okolnosti na površini zemlje, uz koje bi temperatura bila bar 350°C , koliko je najmanje potrebno da stvaranje bemita započne. Kada bismo i mogli da to pretpostavimo, morali bismo u donjim slojevima ležišta boksita, gdje bi temperatura morala biti i veća, naći i sam korund, o čemu kod naših boksita nema ni govora.

Bemit nije mogao nastati ni izravnim starenjem (kao prva faza) gela $\text{Al}(\text{OH})_3$: (a) Za fiksiranje toga prvog stadija u procesu starenja potreban je p_{H} manji od 7,4, potrebna je odsutnost stranih iona, ili temperatura pri taloženju oko 70°C . Takvih uvjeta svakako nije bilo u prirodi, pa bilo da pretpostavimo kod toga samo »prataloženje« ili još i pretaloženje. Naprotiv, logično je pretpostaviti takve uvjete, koji su pogodovali i onako lakom prelaženju bemita u bajerit, (b) Taj prijelaz i u eksperimentalnom, a pogotovo onda u geokronološkom mjerilu, teče bez poteškoća i brzo. U prirodi, kako smo rekli, nema bajerita; poznat je samo konačni stadij starenja gela — hidrargilit. Budući da je prijelaz bajerita u hidrargilit izvanredno težak, a ipak je to u prirodi redovita pojava, jasno je, da je sav $\text{Al}(\text{OH})_3$ -gel, već za vrijeme samoga procesa (prataloženja ili pretaloženja) morao prijeći (preko bemita) u bajerit, a vrlo vjerojatno i u sam hidrargilit. Izravan dokaz za to, da bemit nije fiksirani prvi stadij starenja $\text{Al}(\text{OH})_3$ -gela, vjerojatno bi mogla dati ispitivanja rehidracije boksita kao i primjena elektronskog mikroskopa.

Preostaje još jedina mogućnost: hidrotermalna sinteza bemita iz hidrargilita. (a) Time što smo prve dvije mogućnosti otklonili, dokazujemo već vjerojatnost ove posljednje. (b) I pojava hematita uz bemit, odnosno getita uz hidrargilit, čini vjerojatnom hidrotermalnu sintezu, jer nam se od svih preparativnih mogućnosti za željezni hidroksid u prirodi čini najvjerojatnijom ona iz željeznog (II) bikarbonata. Taj je spoj, prema Ivekoviću³¹ mogao nastati otapanjem željeznih spojeva vapnenca djelovanjem reduktivnog medija s huminskom kiselinom, a nalazi se i danas u našim kraškim ponornicama. U kontaktu s kisikom iz zraka oksidira se i u alkalnom mediju površinskih voda prelazi u gel željeznog hidroksida, odnosno — starenjem — u jedinu mogućnost — u getit (odnosno limonit). (Gama- $\text{FeO}(\text{OH})$ je po Briendley-u³² rijetkost u boksitima.) Ovo je i u saglasnosti s prethodnim zaključkom, da bemit iz boksita nije fiksirani prvi stadij starenja $\text{Al}(\text{OH})_3$ -gela, jer da to nije tako, morali bismo osobito u čisto bemitnim, a lako raščinjivim boksitima susretati limonit, a ne hematit. Ovdje smo se prvi put izravno oslonili na hipotezu, da su naši boksiti nastali kemijskim pretaloženjem neotopljenog dijela vapnenca³¹. Suglasnost ostalih činjenica o boksitu s tom pretpostavkom ide joj u prilog. (c) Činjenica, da se u boksitima s mješavinom hidrargilita i bemita onaj hidrargilit u cjelini lakše izluži od bemita, te da ima čisto bemitnih boksita, u kojima je sav bemit teško topljiv, nesumnjivo pokazuje, da je bemit mogao nastati samo iz hidrargilita, i to pod uvjetima, koji djeluju u smislu usavršavanja kristalita, a to su povišena temperatura i tlak. (d) I čisto

bemitni boksiti, kod kojih se samo jedan dio bemita otapa slično kao i hidrargilit iz druge vrste boksita, dokazuju isto. Do danas, naime, nije poznat boksit, koji bi sadržavao samo bemit, koji bi se (bemit) s v barem isto tako lako izluživao kao i hidrargilit. To potvrđuje i razvoj industrijske prakse.

Prihvatimo li hipotezu o hidrargilitu kao posljednjem stadiju starenja $\text{Al}(\text{OH})_3$ -gela i bemitu kao proizvodu nastalom hidrotermalnim putem iz hidrargilita, ne ćemo moći (na prvi pogled) tumačiti postojanje i takve vrste bemita, koja po svojim svojstvima odgovara hidrargilitu. Moramo stoga ovdje točnije definirati i termin »starenje« i »hidrotermalne« uvjete.

Najopćenitije se pod »starenjem« nekoga kemijskog spoja podrazumijeva njegovo spontano prelaženje u stanja sa sve manjom energijom, dakle »sređivanje« sistema u težnji, da poprmi svoj najstabilniji oblik. To se može očitovati ne samo u prijelazu gela u kristal, već i u prijelazu jednog kristala u drugi. Ni najnovija ispitivanja tih pojava na sistemu $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}^{12}$ nisu mogla rastumačiti bit toga mehanizma, ali je njima ipak konstatirano, da se takvo »sređivanje« sistema može predočiti stalnom uzlaznom linijom. Tako se iz amorfno gela stvara fibrilarni bemit, iz kojega nastaju morfološki definirani samotoidi bemita, koji se, bez ikakve vidljive vanjske promjene, pretvaraju u somatoide bajerita. Sve nam to govori o važnosti i onog oblika starenja, koji se očituje usavršavanjem jedne, već postojeće, kristalne rešetke. U pojedinim fazama takva procesa kristal ima različnu (i sve manju) energiju, odnosno različnu (sve veću) otpornost prema kemijskim agensima. Radovi Ervin-ovi i Osborn-ovi potvrdili su prijašnja iskustva, koja su teoretski potpuno opravdana: da intenzivniji fizički uvjeti pogoduju bržem i savršenijem poprimanju stabilnih oblika, t.j. da je pod hidrotermalnim uvjetima »starenje« potpunije. S obzirom na hidrotermalni prijelaz hidrargilita u bemit, koji je za nas neposredno važan, definirat ćemo ovdje pojam »starenja« izbliže. Uzimajući za graničnu temperaturu toga prijelaza 130°C^{19} , smatrat ćemo starenjem proces, koji se u aluminiyevu hidroksidu spontano zbiva do te temperature. Osim tlakova, koji će odgovarati ravnotežnim tlakovima vodene pare do 130°C , mogu u prirodi kod toga procesa djelovati — zbog tektonskih pokreta — i tlakovi znatno veći od ravnotežnih. (Za sada ostavljamo po strani pitanje mogućnosti prijelaza hidrargilita u bemit i kod nižih temperatura, uz velike tlakove). Postoji, prema tome, velika mogućnost variranja uvjeta, pod kojima hidrargilit stari, pa će on i po svojoj topljivosti pokazivati najrazličnija svojstva.

I promjene, koje se događaju i iznad 130°C , možemo, u određenom smislu, smatrati za starenje, ali ih je zbog tih intenzivnijih (vanjskih) uvjeta bolje nazivati hidrotermalnim promjenama (ili sintezama). Pod hidrotermalnim pak uvjetima podrazumijevamo ovdje djelovanje temperature iznad 130°C i tlakova ravnotežnih i većih. Postoji, dakle, i za bemit velika mogućnost varijacije u svojstvima.

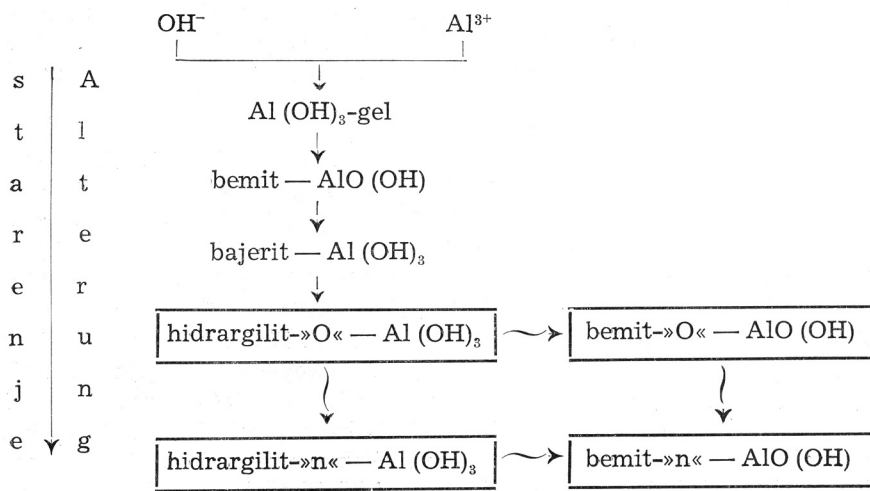
Fricke je s Jockers-om¹⁴ nedavno ponovno potkrijepio princip »pamćenja materije«, što ga je već prije iznio, a taj princip znači prenošenje svojstava kristala, stečenih pod određenim uvjetima, na proizvod dobiven iz tog ishodnog materijala pod drugačijim uvjetima. Može se govoriti i o principu »naslijeđa« mrtve materije. Spomenuti autori svode tu pojavu na zadržavanje klica

(jezgara) ishodnog materijala, kao što i nastajanje nove krute faze, unutar stare faze, tumače stvaranjem takvih klica. Thibon i Charier³³ uvode za sličnu pojavu (promatranu samo sa stanovišta morfologije) termin »épigénie«. Prema svemu tome vrlo je razumljivo, da svojstva bemita, koji je nastao iz hidrargilita pod određenim hidrotermalnim uvjetima (vjerojatno samo blažima), ne će zavisiti samo od njih, nego i od svojstava hidrargilita. Direktni dokaz za ovu hipotezu u našem slučaju može, naravno, dati samo eksperiment, ali smo podobni da prikazemo nastajanje hidrargilita i bemita u našim boksitima šemom, koja će biti najbliža dosadanjem našem poznavanju fizičko-kemijskih zakonitosti u vezi s tim problemom.

Postavljanje takvih šema lako dovodi do formalizma, osobito ako se problem promatra samo sa stanovišta jedne grane znanosti. Tako je na pr. Višnjakov³⁴ dao šemu, koju u najmanju ruku nije dovoljno argumentirao. On je s geološkog stanovišta uočio, da pojava dijaspora u boksitima nije vezana za neko određeno geološko doba, za razliku od bemita, gdje takva zavisnost postoji, pa su bemitni boksiti redovno stariji od hidrargilitnih. Ervin i Osborn¹⁹, međutim, u primjeni svojih rezultata, navode upravo činjenicu, da se i bemit i dijaspor pojavljuju u starijim boksitima, ali da idu i sve do eocena. Iz toga izvode samo taj zaključak, da su ti boksiti »imali više prilike« da dođu pod takve hidrotermalne uvjete, koji su omogućili prelaženje hidrargilita u bemit. Spomenuti je autor (Višnjakov) na pr. zaboravio baš naše dalmatinsko područje boksita, u kojem ima i bemitnih i bemitno-hidrargilitnih boksita, koji su iz eocena, pa se zato ne može zaključivati, da je geološka starost jedini faktor, koji je djelovao na stvaranje bemita. Za razliku od dijaspora, koji je nastao procesima »metamorfizma« (što vjerojatno odgovara hidrotermalnim uvjetima), bemit je prema Višnjakovu nastao procesom »kasne dijageneze« iz hidrargilita (bez utjecaja ili s utjecajem i »metamorfizma«). Vrijedna je njegova konstatacija (i slaže se s našim zaključcima o nastajanju bemita iz hidrargilita), da su bemitni boksiti porozniji od hidrargilitnih zbog genetskog slijeda hidrargilit — bemit, samo što se time ne može dokazati proces »kasne dijageneze«, već jedino spomenuti genetski slijed. Proces »kasne dijageneze« zamišlja Višnjakov jednostavno, ali i netočno. Prema nekim drugim autorima, koje je on citirao, postoji između svakog kristalnog stanja u redu (spontanog!) starenja amorfnog međustanje. Ovo je međutim eksperimentalno očito opovrgnuto spomenutim najnovijim istraživanjima¹² s pomoću elektronskoga mikroskopa. Takva je pojava i teoretski neodrživa, jer bi to značilo, da sistem može spontano prelaziti iz stanja veće središtenosti (s manjom energijom) u stanje nereda (s većom energijom), t. j. da hidrargilit preko amorfnog međustanja prijeđe opet u bemit. Zbog svega toga je šema iz citiranog rada formalnog karaktera, te gubi mnogo od svoje vrijednosti.

Dajemo ovdje šemu, kojom želimo samo sistematizirati pregledno činjenice, o kojima smo do sada govorili. Zaokruženi nazivi označuju one oblike aluminijeva hidroksida, koji se realno mogu nalaziti u crvenim jugoslavenskim boksitima. Svinute strelice pokazuju spomenute mogućnosti velikih razlika u uvjetima starenja i hidrotermalnih sinteza.

STVARANJE HIDRARGILITA I BEMITA U BOKSITU



Hydrothormaler Übergang

hidrotermalni prijelaz

Ova šema tumači, zašto u boksitima može biti hidrargilita, koji se teže otapa od bemita. Hidrargilit-»O« je mogao nastati spontanom starenjem, uz najblaže uvjete, i nije morao pretrpjeti znatnijih tektonskih poremećaja. Takav će hidrargilit biti uvijek bolje topljiv od onoga, kod kojeg se starenje odvijalo uz oštrije uvjete (hidrargilit-»n«). Razumljivo je onda, da i bemit-»O«, ako je nastao uz blage hidrotermalne uvjete, može biti lakše topljiv od hidrargilita-»n«. Takvom bi slučaju odgovarao dio bemita iz boksita »Čemernica« i »Rajić«; odnosi hidrargilita i bemita u boksitima »Umci«, »Maslenica«, »Crne Lokve« i »Rovinj« (vidi sl. 3. radnje citirane pod 4) tumače se, međutim, ostalim kombinacijama (i prijelaznih stanja od »O« do »n«), koje proizlaze iz navedene šeme. Isto tako postaje razumljiva i jedna ranija konstatacija (izvedena potpuno nezavisno, na temelju drugih eksperimentalnih podataka), da pravilo težeg izluživanja bemita od hidrargilita, pod uvjetima evropskog Bayerova postupka, vrijedi samo za boksite s najbližih lokaliteta¹⁰.

Već od Lapparent-a³⁵, pa do najnovijih radova^{1, 19, 34, 18} i dr., autori upozoravaju i na temperaturu i na tlak kao na faktore, koji su kod prirodne sinteze bemita iz hidrargilita u boksitima igrali važnu ulogu. Za prelaženje bemita u dijaspor možemo s priličnom sigurnošću prihvatiti činjenicu, da je potreban ne samo minimalni tlak, već i temperatura¹⁹, no danas još ne možemo u tom smislu izvesti određeni zaključak za prelaženje hidrargilita u bemit. Ako ni teoretska analiza ne uzmogne dati odgovora, teško je reći, da li će to moći da učini eksperiment, jer nam mogućnost postizavanja velikih tlakova ograničuju mehaničko-tehnološka svojstva materijala. Kod prelaženja bemita u dijaspor istraživanja su u tom pogledu išla već do krajnjih granica, i to uz povišenu temperaturu, što znači, da bi uz normalnu temperaturu trebalo proizvesti mnogo

veće tlakove. Na svaki način ostaje neosporno, da je bemit u našim boksitima mogao nastati jedino hidrotermalnim putem. Na pitanje, da li se to može tumačiti samo djelovanjem vrlo visokih tlakova, i to kod temperatura nižih od 130°C, može dati odgovor jedino detaljno proučavanje stratigrafsko-tektonskih karakteristika pojedine rudne pojave.

Rezultati naših ranijih ispitivanja jugoslavenskih boksita dovodili su nas uvijek do promatranja boksita kao sistema s izrazitim koloidno-kemijskim svojstvima. Teško je vjerovati, da bi takve odlike boksit mogao steći samo mehaničkim stvaranjem pojedinih ležišta. Mnogo je vjerojatnije, da su pojedina ležišta nastala neposredno nakon kemijskog pretaloženja »netopljivih« ostataka vapnenca. U novije vrijeme sve su češća slična mišljenja o koloidno-kemijskim, gelnim sistemima, iz kojih je boksit nastao, kako to piše i već citirani Višnjakov³⁴, pa zatim Beneslavskij³⁶ i drugi. Kod nas je s toga stano- višta dao jedno tumačenje geneze boksita i H. Iveković³¹. Svima je tim rado- vima zajednička hipoteza o kemijskom pretaloženju ostataka vapnenca, ili sasvim općenito, nastajanje današnjih ležišta boksita prethodnim neposrednim taloženjem komponenata iz ionskih otopina. Takvo mišljenje zastupa, u vezi sa sintezom alumosilikata u našim boksitima, i M. Karšulin¹⁸. Polazna eksperi- mentalna osnova većine takvih naziranja nalazi se, kako se čini, uglavnom u radovima nekih ruskih autora, koje de Weisse⁵, a i drugi citiraju.

Nakon dosadašnjih temeljnih otkrića mineraloga i geologa o boksitima, trebalo bi ubuduće rješavanje problema geneze boksita staviti na što širu fizičko-kemijsku osnovu. Jedino neposredna suradnja kemičara s rudarima i mineralozima, odnosno geolozima, na detaljnom ispitivanju sekundarne struk- ture boksita, dakle ispitivanje svojstava aluminijske komponente kao takve i njenog odnosa s ostalim mineralima boksita, može unijeti nešto novoga svijetla u ovaj problem.

Zahvaljujemo ing. R. Marušiću i Dr. Lj. Bariću, što su s nama diskutirali o pro- blemima iz ove rasprave, a prof. H. Ivekoviću zahvaljujemo za susretljivost, kojom nam je ustupio rukopis svojega rada.

LITERATURA

1. Fulda-Ginsberg, *Tonerde und Aluminium*, I. dio, Berlin 1952.
2. R. S. Sherwin, *J. Metals* 2 (1950) 661.
3. R. Fricke und G. H. Hüttig, *Hydroxyde und Oxyhydrate*, Leipzig 1937.
4. S. Maričić, I. Lugar i T. Marin, *Arhiv kem.* 26 (1954) 133.
5. J. G. de Weisse, *Les Bauxite de l'Europe centrale (Province dinarique et Hongrie)*, Lausanne 1948.
6. S. Težak, *Izvještaji* x_F-3/20. I. 1953. i x_F-10/15. VI. 1953. u *Institutu za lake metale*.
7. S. Maričić i M. Mihalić, *Arhiv kem.* 25 (1953) 241.
8. T. D. Tiemann, *J. Metals* 3 (1951) 389.
9. E. Herrmann, I. Dvornik, O. Korelić, S. Maričić i S. Ferjančić, *Tehnički pregled, posebni broj Instituta za lake metale*, oktobar 1952., s. 12.
10. S. Maričić, *Kemija u industriji* 3 (1954) 201.
11. L. Havestadt i R. Fricke, *Z. anorg. allgem. Chem.* 188 (1930) 357.
12. P. Suozo Santoz, A. Vallejo-Freire i H. L. Suozo Santos, *Kolloid-Z.* 133 (1953) 101.
13. V. Kohlschütter, W. Beutler, L. Sprenger i M. Berlin, *Helv. Chim. Acta* 14 (1931) 3, 305, 331.
14. R. Fricke i K. Jockers, *Z. anorg. allgem. Chem.* 262 (1950) 3.

15. R. Fricke, *Z. anorg. allgem. Chem.* **175** (1928) 249.
16. J. Böhm, *Z. anorg. allgem. Chem.* **249** (1925) 203.
17. R. Fricke i H. Severin, *Z. anorg. allgem. Chem.* **205** (1932) 287.
18. M. Karšulin, *Glasnik hem. društva Beograd* **18** (1953) 461.
19. G. Ervin Jr. i E. F. Osborn, *J. Geol.* **59** (1951) 381.
20. A. W. Laubengayer i R. S. Weisz, *J. Am. Chem. Soc.* **65** (1943) 247.
21. M. Karšulin i A. Lahodny, *Glasnik hem. društva Beograd* **18** (1953) 341.
22. H. C. Stumpf, A. S. Russel, I. W. Newsome i I. W. Tucker, *Ind. Eng. Chem.* **42** (1950) 1398.
23. H. Thibon, J. Charier i R. Tertian, *Bull. soc. chim. France* **18** (1951) 384.
24. R. Roy, V. Hill i E. Osborn, *Ind. Eng. Chem.* **45** (1953) 819.
25. M. K. B. Day, i V. J. Hill, *Nature* **170** (1952) 539.
26. J. F. Brown, D. Clark i W. W. Elliott, *J. Chem. Soc.* **183** (1953) 84.
27. F. Kulp i A. F. Trites, *Am. Mineralogist* **36** (1951) 23.
28. M. A. Gheit, *Am. J. Sci.* **250** (1952) 677.
29. G. F. Hüttig i A. Zörner, *Z. Elektrochem.* **36** (1930) 259.
30. O. Baudisch i W. H. Albrecht, *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932) 943.
31. H. Iveković, *Rad Jugosl. akad.* **296** (1953) 169.
32. G. W. Brindley, *X-Ray Identification and Structure of Clay Minerals*, London 1951.
33. H. Thibon i J. Charier, *Bull. soc. hist. nat. Toulouse* **85** (1950) 389.
34. S. T. Višnjakov, *Doklady Akad. Nauk SSSR* **88** (1953) 543.
35. J. de Lapparent, *Compt. rend.* **196** (1933) 187, 287.
36. S. T. Beneslavskij, *Doklady Akad. Nauk SSSR* **88** (1953) 721; **81** (1951) 1121

ZUSAMMENFASSUNG

Über einige physikalisch-chemische Gesetzmäßigkeiten und die gegenseitigen Beziehungen der mineralischen Hauptbestandteile in roten jugoslavischen Bauxiten

E. Herrmann und S. Maričić

Jeder Chemiker, der sich eingehender mit dem System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ beschäftigt, sowie die Literatur über dieses umfangreiche Gebiet aufmerksam verfolgt und gleichzeitig mit Bauxiten verschiedener Provenienz zu tun hat, stellt sich wohl oft die Frage, welchen Einfluß und Wert diese immer breiter und tiefergehenden Kenntnisse über das genannte System auf unser Wissen über Bauxite haben. Zu den verschiedenen Theorien über die Entstehung von Bauxiten Stellung zu nehmen und diese kritisch zu überprüfen ist freilich in erster Linie eine Aufgabe der Geologen und Mineralogen. Auf den außerordentlich komplexen Charakter dieser Frage besonders hinzuweisen erübrigt sich wohl ebenfalls, es sei lediglich bemerkt, daß man dieses schwierige Problem auch von ganz verschiedenen Gesichtspunkten aus betrachten kann. Ein möglicher Standpunkt, den wir in unserer Betrachtung eingenommen haben, ist beispielsweise die Beschränkung auf die mineralogischen Hauptkomponenten des Bauxits und deren Bildung aus einem gewissen Anfangszustand. Unter Anlehnung an die klassischen Arbeiten von Kišpatić und Tučan gehen wir von der Tatsache aus, daß die Komponenten des Bauxits aus Kalkgebirgen stammen. Die Frage, auf welche Art und Weise und durch welchen Reaktionsmechanismus diese Bestandteile aus den Resten dieser Kalkgebirge entstanden sind, lassen wir offen und beschränken uns darauf, verschiedene Beobachtungen, die wir im Laufe von Jahren an verschiedenen jugoslavischen Bauxite bei der Verarbeitung zu Tonerde, sowie eigenen Forschungen über Bauxite, gemacht haben und die Schlußfolgerungen, die wir daraus ziehen, in den nachfolgenden Ausführungen wiederzugeben.

Das erste überaus wichtige Grundproblem, welches sich auch bei der von uns gewählten Beschränkung sofort aufdrängt, ist die Frage ob es möglich ist, daß der Bauxit, so wie er heute in den verschiedensten Lagerstätten zutage tritt, durch eine rein mechanische Ansammlung und Anhäufung der konstituierenden Komponenten und nachfolgende Druckeinwirkung entstanden ist, oder ob diese Komponenten auch eine chemische Umfällung durchgemacht haben. Viele Beobachtungen geben Hinweise, daß die letztgenannte Möglichkeit die wahrscheinlichere ist, besonders wenn

man bei der Bauxitforschung auch kolloidchemische Gesichtspunkte berücksichtigt, doch scheint es uns trotzdem in Anbetracht des komplexen Charakters angebracht, die definitive Beantwortung dieser schwierigen Frage noch vorläufig offen zu lassen.

Die industrielle Verarbeitung von Bauxiten zu Tonerde hat sich bekanntlich in der Hauptsache nach zwei Richtungen entwickelt, welche durch den sogenannten europäischen und amerikanischen Bayerprozeß gekennzeichnet sind. Die Aufschlußbedingungen sind beim europäischen Bayerprozeß wesentlich schärfer als beim amerikanischen. Im letzten werden nur hydrargillitische Bauxite, meist alle lateritischen Ursprungs, verarbeitet und diese sind wesentlich leichter aufschließbar als böhmische. Ein ganz analoges Verhalten zeigen auch die wenigen europäischen hydrargillitischen Bauxite. Geht man von der Tatsache aus, daß der Böhmit die erste Stufe der Alterung eines $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gels darstellt und der Hydrargillit das thermodynamische Endziel dieses Alterungsweges ist, so scheint dieses Verhalten auf den ersten Eindruck widerspruchsvoll zu sein. Dieser Widerspruch klärt sich freilich durch den Umstand auf, daß beim hydrothermalen Übergang von Hydrargillit in Böhmit im Bombenrohr ein Präparat erhalten wird, welches in NaOH-Lösung schwerer lösbar ist als Hydrargillit. Etwas schwieriger ist allerdings die Tatsache zu erklären, daß in manchen jugoslavischen Bauxiten Böhmit vorliegen, die in NaOH-Lösung bestimmter Konzentration leichter lösbar sind als die am schwersten lösbaren Anteile von Hydrargillit in Bauxiten anderer Provenienz. Dieses Verhalten steht in gewisser Analogie mit sehr zahlreichen Betriebserfahrungen, die zur Erkenntnis führten, daß die im Bauxit vorkommenden Hydrargillite und Böhmit nicht allein durch ihre Kristallstruktur definiert sind und daß vielmehr die Vorgeschichte dieser Substanzen einen sehr wesentlichen Einfluß auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften ausübt. Besonders dieses Verhalten veranlaßt uns zu einer Betrachtung über das gegenseitige Verhältnis der Komponenten $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ in Bauxiten und dem Versuch eine plausible Erklärung zu geben.

Nach den Untersuchungen von de Weisse⁵ enthalten »rote« jugoslavische Bauxite in der Regel nur Hydrargillit und Böhmit, während die $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Komponente als Goethit, bezw. Limonit, Hämatit oder Hydrohämatit vorliegt. Ein Vorkommen von Diaspor, eventuell als Gemenge mit Böhmit, ist bisher nicht bekannt geworden. Dieser Befund deckt sich auch mit den Ergebnissen anderer Autoren^{4, 7}, sowie röntgenographischen Untersuchungen⁶. Die gegenseitigen Verhältnisse dieser Minerale lassen auf gewisse Regeln schließen⁶. So enthalten böhmische Bauxite in der Regel Hämatit. Wir haben bisher keinen böhmischen Bauxit gefunden, der nicht gleichzeitig Hämatit enthalten hätte. Auch bei den Kalkbauxiten von Haiti und Jamaica findet man diese Regel bestätigt⁸. Auch scheint bei Bauxiten, welche Gemische von Böhmit und Hydrargillit enthalten, der Gehalt an Hämatit neben Goethit umso größer zu sein, je mehr dieser Böhmit enthält. Dagegen enthält der überwiegend hydrargillitische Bauxit »Maslenica« (bei Drniš in Dalmatien) keinen Hämatit.

Wir haben bereits in unseren früheren Untersuchungen^{9, 10} auf die Wichtigkeit der »Sekundärstruktur« eines Bauxits hingewiesen, da die Kenntnis der mineralischen Zusammensetzung diesen noch keinesfalls völlig charakterisiert. Unter Sekundärstruktur oder dem Kristallgefüge verstehen wir die für viele Eigenschaften maßgebende Zusammenlagerungs- und Verwachsungsart der Kristallteilchen der einzelnen Komponenten, deren Größe und Form. Daneben spielt außer diesem Faktor noch die mehr oder minder fehlerhafte, bezw. fehlerfreie Gitterausbildung eine wichtige Rolle. So erhält man einen gewissen Einblick in solche Verhältnisse, wenn die Lösbarkeit in NaOH-Lösung in Abhängigkeit von der Zeit, Temperatur und Konzentration des Lösungsmittels untersucht wird. So ergibt die Lösbarkeit als Funktion der Konzentration $F(C)$,¹¹ folgende interessante Ergebnisse⁴:

a) Weder der im Bauxit enthaltene Hydrargillit noch Böhmit sind physikalisch homogen. In einem relativ breiten Konzentrationsintervall zeigen diese eine Erhöhung der Lösbarkeit mit steigender Konzentration des Lösungsmittels.

b) Das relativ breite Konzentrationsintervall, in welchem sich diese physikalische Inhomogenität manifestiert, ist für Hydrargillit und Böhmit identisch, nur mit dem Unterschied, daß sich bei rein böhmischen Bauxiten in der Regel prozentual weniger Böhmit löst als unter den gleichen Bedingungen aus einem hydrargillitisch-böhmischen Bauxit Hydrargillit in Lösung geht.

c) In einem hydrargillitisch-böhmischen Bauxit löst sich immer zuerst vollständig der Hydrargillit auf und erst nach Verstärkung der Reaktionsbedingungen wird der Böhmit vom Lösungsmittel angegriffen.

d) Von 6 untersuchten böhmischen Bauxiten gab es zwei Muster, die einen Böhmit enthielten, der in dem gleichen Konzentrationsintervall, in welchem die anderen lösbar waren, von der Lauge nicht angegriffen wurde.

Eine plausible Erklärung dieser Erscheinungen ist auf Grund der Kenntnisse über das System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ möglich. Diese beiden Hauptkomponenten des Bauxits müssen durch Ausfällung aus einer Lösung, in der sie als Ionen vorhanden waren, entstanden sein. Für diese Ansicht spricht vor allem der Mechanismus der Alterung eines $\text{Al}(\text{OH})_3$ - und $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Gels. Vor einiger Zeit wurde von Karšulin¹⁸ eine Studie über die Bildung von Alumosilikaten in Bauxiten veröffentlicht. Der genannte Autor begründet auch die Bildung von Alumosilikaten aus Al- und Si-Ionen durch sehr stichhaltige Argumente und experimentelle Beweise. Der Hydrargillit ist das thermodynamische Endziel der Alterung eines $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gels und es besteht kein Anlaß daran zu zweifeln, daß auch der im Bauxit enthaltene Hydrargillit auf solche Weise entstanden ist.

Für die Entstehung des Böhmits in Bauxiten bestehen 3 Möglichkeiten: Durch Fixierung der ersten Stufe der Alterung eines $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gels, durch hydrothermale Synthese aus Bayerit oder Hydrargillit und schließlich durch thermischen Zerfall beider Modifikation unter normalen Druck. Die letztgenannte Möglichkeit muß man aus verschiedenen Gründen ablehnen. In keinem Bauxit wurden bisher Glieder der ksil-Tonerde gefunden, welche sonst in der Regel nach den Untersuchungen von Brown und Elliot²⁶ bei der Entwässerung von Hydrargillit \rightarrow Böhmit \rightarrow Korund auftreten. Auch ist es sehr unwahrscheinlich, daß der Böhmit durch thermischen Zerfall aus Bayerit entstand, denn sonst würde gelegentlich in manchen Bauxiten Bayerit auftreten. Diese Modifikation ist aber in der Natur vollkommen unbekannt. Schließlich kann man sich schwerlich vorstellen, daß an der Erdoberfläche eine Temperatur von etwa 350°C vorherrschte, die für den Beginn des thermischen Zerfalls notwendig ist. Unter solchen Bedingungen müßte man in den tieferen Schichten mit noch höheren Temperaturen rechnen, was wiederum zur Folge hätte, daß im Bauxit auch gelegentlich selbst Korund auftritt. Davon kann in jugoslawischen Bauxiten keine Rede sein.

Es ist ferner sehr unwahrscheinlich, daß sich bei der Alterung des $\text{Al}(\text{OH})_3$ die erste Stufe (Böhmit) erhalten hat. Für die Fixierung dieser Stufe sind bestimmte Bedingungen notwendig; ein p_{H} von weniger als 7,4, die Abwesenheit von fremden Ionen oder eine Fällungstemperatur von etwa 70°. Solche spezifische Bedingungen waren in der Natur sicher nicht erfüllt, gleichgültig ob man dabei an eine »Urfällung« oder eine nochmalige Umfällung denkt. Es ist im Gegenteil logisch sich solche Bedingungen vorzustellen, welche den Übergang von Böhmit in Bayerit ermöglichen. Da dieser wesentlich leichter vor sich geht als der Übergang von Bayerit in Hydrargillit, der letztere aber nur in Bauxiten vorkommt, daher auch diese Umwandlung in der Natur erfolgt sein muß, so sprechen auch diese Tatsachen gegen die Hypothese einer Fixierung des Böhmits als der ersten Stufe der Alterung im Bauxit.

Daher bleibt als letzte Möglichkeit die hydrothermale Synthese des Böhmits aus Hydrargillit. Für diese Art der Entstehung lassen sich zahlreiche Gründe anführen. So ist recht bedeutsam, daß der Böhmit von Hämatit begleitet wird, Hydrargillit dagegen von Goethit (bzw. Limonit). Für die Entstehung von Eisenhydroxyd in der Natur scheint uns diejenige aus Eisenbikarbonat am wahrscheinlichsten zu sein. Diese Verbindung entsteht nach Iveković³¹ durch Einwirkung von Humussäure auf die Eisenverbindungen des Kalksteins. Durch Einfluß von Luftsauerstoff geht dieses in alkalischem Medium in $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Gel über und durch Alterung schließlich in Goethit. Durch diese Erklärungsweise entscheidet man sich freilich gleichzeitig für die Hypothese, daß die Komponenten des Bauxits durch eine Umfällung aus den Resten der Kalkgebirge entstanden sind. Es gibt noch andere Gründe, welche dafür sprechen, die aber bei anderer Gelegenheit Erwähnung finden sollen. Die Eisenoxydkomponente des Bauxits gibt uns ebenfalls Hinweise für die Tatsache, daß der im Bauxit enthaltene Böhmit nicht als die fixierte erste Stufe der Alterung aufzufassen ist. Sonst müßte in rein böhmischen Bauxiten, besonders solchen, die leicht aufschließbar sind (denn diese Stufe hätte ja die besonders leichte Aufschließbarkeit des

Böhmtis als charakteristisches Merkmal) auch Goethit bzw. Limonit als Hauptbestandteil vorkommen.

Hinzu kommt noch die wichtige Tatsache, daß in hydrargillitisch-böhmitischen Bauxiten der Hydrargillit stets leichter lösbar ist als der Böhmit, ferner, daß es böhmitische Bauxite gibt, deren Böhmit mitunter relativ sehr schwere Aufschließbarkeit zeigt. Das sind alles wichtige Hinweise für die Entstehung von Böhmit aus Hydrargillit unter Druck- und Temperaturbedingungen, welche eine weitere günstige Gitterausbildung ermöglichten. Es ist uns bisher keine Bauxitart bekannt geworden, in welchem der Hauptteil des Böhmits etwa gleich leicht aufschließbar wie Hydrargillit wäre. Wohl aber ist es möglich, wie die bereits zitierten Experimente⁴ gezeigt haben, daß Überschneidung in der Lösbarkeit für die kleineren Anteile auftreten.

Zur Erklärung dieser Erscheinung dient das im kroatischen Text gegebene Schema der Alterung des Aluminiumhydroxyds. Hydrargillit mit der Bezeichnung »O« entspricht einer spontanen Alterung unter weitgehend milden Bedingungen. Ein solches Präparat ist stets leichter lösbar als der Hydrargillit »n«, dessen Alterung unter wesentlich schärferen Bedingungen vor sich ging. Es braucht wohl nicht besonders betont zu werden, daß es zwischen beiden noch Übergänge gibt. Der Begriff des »Erinnerungsvermögens der Materie«, welches sich in der Chemie des System Al_2O_3/H_2O in sehr zahlreichen Erscheinungen manifestiert^{14, 33}, erweist sich auch hier von Nutzen. Daher ist es verständlich, daß der Böhmit »O« (eines Bauxits), welcher unter milderne hydrothermalen Bedingungen entstanden ist, Anteile enthält, welche leichter lösbar sein können als die am schwersten lösbaren Anteile des Hydrargillits »n« eines anderen Bauxits. Einen solchen Fall findet man in den Bauxitmustern »Cemernica« und »Rajić«⁴ verwirklicht, während die gegenseitigen Verhältnisse von Böhmit und Hydrargillit in den Mustern »Umci«, »Maslenica«, »Crne Lokve« und »Rovinj« sich gleichfalls durch das gegebene Schema erklären lassen.

Gleichzeitig geht aus den Ausbühungen des Schemas die zum Teil relativ leichte, zum Teil relativ schwere Aufschließbarkeit mancher böhmitischen Bauxite hervor, wenn man besonders die kontinuierlichen Übergänge zwischen Böhmit »O« und Böhmit »n« ins Auge faßt.

Eingegangen am 12. April 1954