

## Zur Kenntnis der künstlichen Alterung aluminiumhaltiger Eisen(III)-hydroxide

Von

**Emilia Wolska**

Aus dem Institut für Chemie der Universität Poznań, Polen

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 24. März 1975)

### *Artificial Ageing of Ferric Hydroxide Containing Traces of Aluminium*

Study of the ageing process of amorphous ferric hydroxide has shown that the presence of traces of  $\text{Al}^{3+}$  can drastically change the course of the reaction under certain conditions.

$\text{Al}^{3+}$  traces delay crystallization, an effect which is dependant on the pH of the solution in which the originally amorphous gel is boiled. With increasing pH they favour the formation of the  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -phase, whereby the  $\alpha\text{-FeOOH}$  modification, the formation of which should otherwise be favoured by the dehydrative conditions employed, is not formed at all. Inhibition of the formation of the  $\alpha\text{-FeOOH}$  phase is already crystallographically detectable at a molar ratio of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.001$ . The complete disappearance of this phase at  $\text{pH} = 10$  of the ageing medium is found at the molar ratio  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.03$ . At higher  $\text{Al}^{3+}$  concentrations the amorphous gel is converted into  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . In the range 10–20 mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , crystallization is strongly inhibited. Further increase in the  $\text{Al}^{3+}$  content favours the formation of Bayerite-phase, which then at 50 mol% Al predominates, alongside poorly crystalline  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

For  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.55$ , three phases are present, hydrohematite, bayerite and boehmite. With still greater amounts of  $\text{Al}^{3+}$  only the boehmite modification is found.

By stepwise crystallographic study of the progressive dehydration the duration of reaction has been established for ferric hydroxide both in the pure state and when doped with  $\text{Al}^{3+}$ .

Es ist allgemein bekannt, daß Aluminiumhydroxide und -oxide sowie ihre Eisenanaloge in vielfältigen Zustandsformen auftreten können. Diese Mannigfaltigkeit kann schon durch geringe Unterschiede in den Ausgangssubstanzen und Bildungsbedingungen noch weiter

erhöht werden. In letzter Zeit wurde mehrfach die Beeinflussung des Phasenwechsels durch verschiedene Faktoren mit modernen Methoden untersucht, da die Vielgestaltigkeit im Bereich der erwähnten Hydroxid- und Oxidformen interessante Anwendungsmöglichkeiten bietet<sup>1-3</sup>.

Die Richtung, in der die Reaktion verläuft, und die Temperatur der maximalen Umwandlungsgeschwindigkeit ist von der Anwesenheit von Fremdstoffen (Verunreinigungen oder Beimengungen) besonders stark abhängig.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Einwirkung von Aluminiumionen in der Entwässerungsreaktion des amorphen Eisen(III)-hydroxids berichtet. Es handelt sich dabei um die ausschließliche Bildung von  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Korund-Struktur) unter Bedingungen, bei denen die Abwesenheit von Aluminiumionen die Wasserabspaltung mit Entstehung von kristallinem  $\alpha$ -FeOOH (Goethit) und  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · aq (Hydrohämätit nach *Hüttig*), begünstigt.

Auf einen auch nur kurzen Überblick der strukturellen und morphologischen Beziehungen zwischen den verschiedenen Arten von Aluminiumhydroxiden und -oxiden sowie von Eisenhydroxiden und -oxiden sei hier verzichtet; es wird diesbezüglich auf zusammenfassende Literaturangaben über dieses Problem hingewiesen<sup>4-7</sup>. Erwähnt muß jedoch werden, daß man aus dem mit Lauge aus Eisen(III)-nitratlösung frisch gefällten gallertartigen, amorphen Niederschlag durch die sogenannte künstliche Alterung (u. a. durch Kochen) Hydrohämätit oder Goethit erhält. Mit steigender Alkalität des Milieus, bei unveränderten anderen Faktoren, ist die  $\alpha$ -FeOOH-Phase erheblich angereichert.

Im Nachstehenden wird gezeigt, wie die Umwandlung von Eisen(III)-hydroxidpräparaten mit geringem Al<sup>3+</sup>-Gehalt verläuft, und wie das pH-Intervall, in dem das  $\alpha$ -Eisenoxid auftritt, bei Anwesenheit nur geringer Mengen von Aluminiumionen in breiten Grenzen geändert werden kann.

### Experimenteller Teil

Die untersuchten Präparate wurden in folgender Weise dargestellt: Zu 1*m*-Eisen(III)-nitratlösung wurde in bestimmter Proportion 1*m*-Aluminiumnitratlösung zugefügt und die Mischung mit einer entsprechenden Menge 1*m*-NaOH versetzt. Der pH-Wert wurde mit einem pH-Meter eingestellt und das Gemisch unter Rückfluß gekocht. Die so erhaltenen Präparate wurden nach Abkühlung abfiltriert, mit destill. Wasser ausgewaschen und bei Raumtemp. luftgetrocknet.

Es wurden, in Abhängigkeit von den variierenden Parametern, drei Serien von Präparaten hergestellt, und zwar mit veränderlichen pH-Werten (Serie I), Al<sup>3+</sup>-Gehalten (Serie II) und Kochzeiten (Serie III).

In analoger Weise wurden Reinst Eisenhydroxide hergestellt. Die Menge

der Ausgangssubstanzen wurde so gewählt, daß ungefähr 2 g Hydroxid erhalten wurden.

Serie I (Präparate bei veränderlichem pH).

Ein Gemisch von Eisen(III)-nitratlösung und Aluminiumnitratlösung im Molverhältnis  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,03 : 0,97$  wurde mit 1*n*-NaOH versetzt und die pH-Werte im Bereich von 6,5—12,0 (mit Intervallen von 0,5 pH) eingestellt. Danach wurden die Hydroxide in der Mutterlauge 4 Stdn. gekocht, gewaschen und eine Woche luftgetrocknet; 50 ml der Mutterlauge wurden zur Bestimmung des Elektrolytgehalts verwendet.

Serie II (Präparate mit variierenden Al-Gehalten).

Die Nitratlösungen von  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  wurden in bestimmten Molverhältnissen von  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,001 : 0,999 bis 0,9 : 0,1) gemischt und der pH-Wert mit 1*n*-NaOH auf 10,0 eingestellt. Die erhaltenen Niederschläge wurden wie oben behandelt. Im Bereich der Al-Gehalte von 0,1 bis 1 Mol% wurden die Präparate mit Unterschieden von je 0,1 Mol% im Bereich von 1—10 Mol% von je 1 Mol%, und endlich im Bereich von 10 bis 90 Mol% von je 10 Mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hergestellt. In den Molbereichen, in denen ein Phasenumschlag stattgefunden hatte, wurden natürlich die Schritte enger eingestellt.

Serie III (Präparate mit variierenden Alterungszeiten).

Die obigen wäßr. Lösungen der Salze wurden in solchen Volumverhältnissen gemischt, daß das Mol-Verhältnis  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,03 : 0,97$  betrug. Nach der Einstellung des pH-Wertes auf 10,0 wurde der Niederschlag in der Mutterlauge gekocht, und zwar: in Zeitbereichen von 0—30 Min. mit Unterschieden von je 1 Min., von 30—60 Min. von je 5 Min., und schließlich von 1—10 Stdn. von je  $\frac{1}{2}$  Stde. Als Nullzeitpräparat der künstlichen Alterung wurde dasjenige angenommen, bei welchem der Zeitraum demjenigen der Erreichung des Siedepunktes entsprach, da die Zeit zur Erreichung der Verdampfungstemperaturen in allen Fällen ungefähr dieselbe war (etwa 5 Min.).

## Ergebnisse

Die Verfolgung der Entwässerung durch röntgenographische Phasenbestimmung ließ erkennen, daß geringe  $\text{Al}^{3+}$ -Mengen weitgehende Unterschiede in Umwandlungsprozessen während der Alterung des ursprünglich amorphen Eisen(III)-hydroxids hervorzurufen fähig sind.

Untersucht man eine Probenreihe mit einem bestimmten  $\text{Al}^{3+}$ -Gehalt und mit einer konstanten Alterungszeit, so beobachtet man beim Vergleich mit der entsprechenden Reihe von reinen Eisen(III)-hydroxiden eine wesentliche, stabilisierende Wirkung der Aluminiumionen, die durch den pH-Wert des Alterungsmilieus bedingt ist.

Der Einfluß des pH-Wertes auf die Stabilität der amorphen Modifikation des Eisen(III)-hydroxids durch  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen wird durch Abb. 1 veranschaulicht, welche nur den wichtigsten Glanzwinkelbereich von Pulveraufnahmen der in Frage kommenden Phasen darstellt. Die Ausfällung des amorphen Niederschlags von Eisen(III)-hydroxid

aus dem homogenen System mit einem Zusatz von  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen im Verhältnis von  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,03 : 0,97$  Mol, ergab nach 4stdg. Kochen bei pH 6,5 ein Präparat, das weiter als amorph betrachtet werden kann. Ein Präparat dagegen, das in Abwesenheit von  $\text{Al}^{3+}$  hergestellt wird,

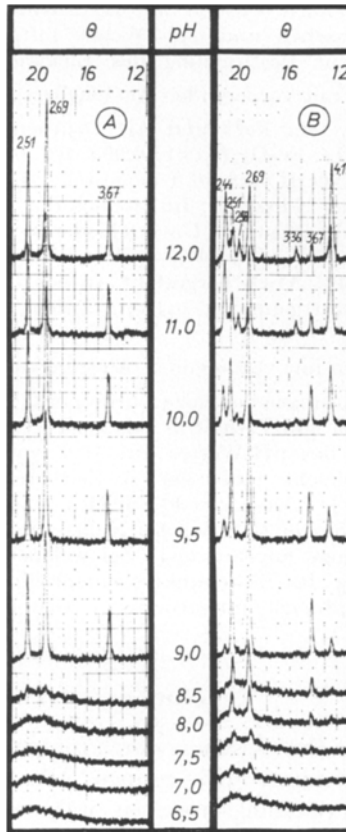


Abb. 1. Zählrohrgoniometeraufnahmen ( $\text{CoK}_\alpha$ -Strahlung) von Präparaten nach 4 Stdn. Entwässerung. *A* Präparate mit Molverhältnis von  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,03 : 0,97$ ; *B* Präparate ohne  $\text{Al}^{3+}$ -Gehalt

weist bereits unter den gegebenen Alterungsbedingungen die Neigung zum Übergang in den metastabilen Zustand von  $\alpha\text{-FeOOH}$  und in Hydrohämätit (siehe die schwachen Interferenzen im Winkelbereich  $14\text{--}16^\circ$  und  $19\text{--}21^\circ$ ) auf. Das Diffraktogramm eines Al-haltigen Präparats weist nur zwei breite Banden auf, und zwar dort, wo die Maxima der Interferenzen höchster Intensität von  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  auftreten. Dies

entspricht einem Spektrum von frisch bei Raumtemperatur gefälltem Eisen(III)-hydroxid (in dem hier dargestelltem Winkelintervall ist nur eine Bande sichtbar). Die durchgeführten Untersuchungen sprechen dafür, daß diese Gesetzmäßigkeit der Phasenzustände nur für Präparate gültig ist, deren pH-Milieu beim Kochen den Wert 7,5 nicht überschreitet. Erhöht man die Alkalität der Lösung auf  $\text{pH} = 8,0$ , dann setzt die Umwandlung der Al-haltigen Präparate in Richtung auf die Entstehung nur einer einzigen kristallinen Phase, nämlich des  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ein, ohne kleinste Neigung zum Übergang in die  $\alpha\text{-FeOOH}$ -Modifikation, die in Konkurrenzreaktionen gebildet werden könnte.

Infolge der hier angewandten Entwässerungsbedingungen führt die Reaktion in der Al-freien Probenreihe in schwach alkalischer Lösung ( $\text{pH} 8\text{--}9$ ) in viel geringerem Maße zur Entstehung von  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  als zur Entstehung der  $\alpha\text{-FeOOH}$ -Phase. Im  $\text{pH}$ -Bereich von  $9,5\text{--}10,0$  können die beiden Phasen in etwa gleichen Mengen nebeneinander beobachtet werden. Mit weiter steigendem  $\text{pH}$  reichern sich die Produkte wesentlich mit der  $\alpha\text{-FeOOH}$ -Modifikation an. Bei  $\text{pH} = 12$  sinken die Interferenzen der  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Phase in Übereinstimmung mit Literaturangaben<sup>8</sup> fast zu Spuren ab (siehe das Absinken der Intensität der [012]-Interferenz des  $\alpha$ -Eisen(III)-oxides mit  $d = 3,67 \text{ \AA}$  und die Erhöhung der Intensität der [110]-Linie des  $\alpha$ -Eisen(III)-hydroxids mit  $d = 4,17 \text{ \AA}$ ).

Die analytischen Befunde zeigen, daß in der Mutterlauge der Gehalt der  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -Ionen übereinstimmt mit dem für  $\text{pH} 10,0$  geltenden Gleichgewicht der Reaktion  $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$ .

Identifiziert man die Diffraktogramme einer Reihe von ursprünglich amorphen Hydroxidpräparaten, die nach der Homogenfällungsmethode mit verschiedenen  $\text{Al}^{3+}$ -Gehalten erhalten und dann 4 Stdn. bei  $\text{pH} 10,0$  gekocht wurden, so kommt man zu der Annahme, daß es sich dabei sowohl um eine recht eindrucksvolle Wirkung von Aluminiumspuren als auch um die Grenze der röntgenographisch nachweisbaren Bestimmung der Phasenbeziehungen handelt. Auf Grund der röntgenographischen Befunde war es noch, wie aus Tab. 1 ersichtlich ist, möglich, die Wirkung von  $10^{-3}$  Mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im untersuchten System festzustellen. In dieser Tabelle wurden die gegenseitigen Verhältnisse der Intensitätsabnahme der  $\alpha\text{-FeOOH}$ -Phase und der Intensitätszunahme der eng benachbarten Interferenzen der  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Phase, deren Netzebenen charakteristisch für die entsprechenden Phasen sind, eingetragen. Bei niedrigsten  $\text{Al}^{3+}$ -Mengen entspricht die Intensität dem Mittelwert aus je 12 untersuchten Proben, wobei die Aufnahmetechnik bei allen identisch war.

Das Präparat mit 2 Mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthält noch eine geringe Menge der Goethitphase, während die Anwesenheit von 3 Mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  be-

reits nur  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Linien liefert. Es ist erwähnenswert, daß ein einjähriges Altern dieser Probe bei Raumtemperatur auch nur Hydrohämämatit lieferte, während amorphes Eisen(III)-hydroxid, in Abwesenheit von Al<sup>3+</sup>, in reinen Goethit überging.

Im Bereich 3—10 Mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind die Interferenzen scharf ausgebildet, als ob es eine Pulveraufnahme eines bei Hochtemperatur hergestellten Präparates von Fe(III)-oxid wäre.

Tabelle 1. *Phasenbeziehungen nach künstlicher Alterung der gefällten amorphen Fe<sup>3+</sup>/Al<sup>3+</sup>-hydroxide*

| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -<br>Gehalt,<br>Mol% | Goethit/Hydrohämämatit |       |       |       | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -<br>Gehalt,<br>Mol% | Bayerit/Hydrohämämatit            |       |       |       |       |
|---|------------------------|-------|-------|-------|---|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|   | [110]                  | [111] | [221] | [151] |   | [001]                             | [200] | [110] | [111] | [201] |
|   | [012]                  | [110] | [116] | [018] |   | [012]                             | [012] | [104] | [116] |       |
| 0,0   | 1,43                   | 0,52  | 0,41  | 1,00  | 20  | 1,00                              | 0,00  | 0,00  | 0,00  |       |
| 0,1   | 1,04                   | 0,37  | 0,24  | 0,78  | 30  | 1,56                              | 1,56  | 0,00  | 0,00  |       |
| 0,5   | 0,41                   | 0,17  | 0,09  | 0,54  | 50  | 3,64                              | 3,00  | 0,75  | 1,20  |       |
| 1,0   | 0,14                   | 0,14  | 0,05  | 0,42  | 55  | Hydrohämämatit + Bayerit + Böhmit |       |       |       |       |
| 2,0   | 0,10                   | 0,08  | 0,03  | 0,30  | 60  | Hydrohämämatit + Böhmit           |       |       |       |       |
| 3,0   | 0,00                   | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 80  |                                   |       |       |       |       |
| 4,0   | Hydrohämämatit         |       |       |       | 90  | Böhmit                            |       |       |       |       |
| 10,0  |                        |       |       |       | 100   |                                   |       |       |       |       |
| 15,0  | amorpher Zustand       |       |       |       |   |                                   |       |       |       |       |

Im Bereich zwischen 10 und 20 Mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tritt in diesem System ein Kristallisationsumschlag auf, der zu fast amorphen Alterungsprodukten führt. Die Aufnahmen liefern nur einige diffuse Linien, und zwar dort, wo die stärksten Interferenzen der  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase liegen. Es ist hier noch zu betonen, das z. B. bei pH 7,0 die Aufnahmen der untersuchten Produkte ausschließlich amorphe Phasen zeigen.

Bei größeren Al-Mengen erfolgen kontinuierliche Intensitätszunahmen der Bayerit-interferenzen, die bei äquivalenten Mengen von Fe<sup>3+</sup>- und Al<sup>3+</sup>-hydroxiden die beste Ausbildung aufweisen. Beim Altern eines Gemisches mit überwiegendem Aluminiumgehalt kommt es zur Böhmitbildung. Beim Altern der Hydroxide im Verhältnis Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,55 : 0,45 existieren außer Hydrohämämatit nebeneinander zwei Aluminiumhydroxid-formen, nämlich Bayerit und Böhmit. Bei 60 Mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verschwindet die Bayeritphase. Bei 90 Mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist die Hydrohämämatitphase nicht mehr sichtbar. Die verschwommenen Interferenzen des Böhmits treten dann mit unveränderter Breite für alle größeren Al<sup>3+</sup>-Mengen auf, incl. reines Aluminiumhydroxid.

Wenn man nun andererseits den Einfluß von Fe<sup>3+</sup>-Ionen auf die Alte-

rung des Aluminiumhydroxids betrachtet, so kann man feststellen, daß die Anwesenheit von Spuren von  $\text{Fe}^{3+}$  ohne Bedeutung ist. Um einen merklichen Unterschied in quantitativen Phasenbeziehungen hervorzurufen, muß die Menge mindestens um zwei Größenordnungen höher sein [im Vergleich mit der Wirkung von  $\text{Al}^{3+}$  auf  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ]. Ungefähr äquivalente  $\text{Fe}^{3+}$ -Mengen sind notwendig, um die Entstehung einer anderen Phase (Bayerit) zu verursachen.

Die Geschwindigkeit, mit welcher sich die amorphen Formen in die kristallinen Modifikationen durch künstliche Alterung umwan-

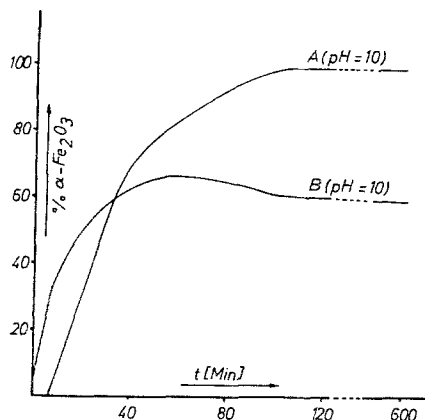


Abb. 2. Entstehung der kristallinen Phasen während der künstlichen Alterung

deln, ist in beiden Prozessen schwer zu vergleichen, da die Anwesenheit von  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen nicht nur die Geschwindigkeit der Kristallisation beeinflusst, sondern gleichzeitig den Verlauf der Entwässerung zu anderen Abbauprodukten bestimmt. Doch lassen sich durch stufenweise Verfolgung der erfolgenden Entwässerungsetappen für bestimmte Mengen von  $\text{Al}^{3+}$  manche quantitativen Daten erfassen.

Es wurden deshalb amorphes, bei Raumtemperatur gefälltes Eisen(III)-hydroxid, mit Hydrohämätit, der 3 Mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthielt (der nach 10stdg. Kochen bei pH 10 erhalten wurde) in verschiedenen Mengen gemischt und der quantitative Zusammenhang zwischen der Intensität der Interferenzen und dem betreffenden Phasengehalt ermittelt.

Zur Ermittlung der quantitativen Beziehungen zwischen Goethit und Hydrohämätit wurde reiner, durch einjährige Alterung bei pH 10,0 bei Raumtemperatur gewonnener Goethit mit verschiedenen Mengen von Hydrohämätit gemischt und wie oben untersucht.

Die röntgenographische Phasenbestimmung, die in derartigen Systemen etwas weniger empfindlich ist als z. B. die chemische Untersuchung<sup>9</sup>, deutet darauf hin, daß bei 3 Mol% Al-Gehalt die  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Entstehung nach etwa 5 Min. beginnt und daß sie nach etwa 50 Min. beendet ist (Abb. 2). Dieselbe Phase aus reinem  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ist bereits nach einer Minute nachweisbar.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden natürlich auch Versuche mit anderen Elementen durchgeführt, um das ungewöhnliche Verhalten der Aluminiumionen im untersuchten System nachzuweisen, da die Literaturangaben über Alterungsprodukte in bezug auf manche Alterungsfaktoren oder Versuchsbedingungen unterschiedlich sind. Es ist hier nicht möglich, alle Ergebnisse im Einzelnen darzustellen. Im allgemeinen kann man aber sagen, daß der Zusatz von z. B. Alkalimetallen in Form von Nitratlösungen im Verhältnis  $M_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,05$  ohne Einfluß bleibt. Kationen der zweiten Gruppe des periodischen Systems dagegen, der zweiten Hälfte der ersten Reihe der Übergangselemente und vor allem das in dieser Steuerungseigenschaft sehr aktive Cadmium, führen den Alterungsprozeß neben Hydrohämatis in Richtung auf Entstehung der  $\gamma$ -Form des Eisenoxids, die mit steigendem  $M^{2+}$ -Gehalt als einzige Modifikation auftritt.

In der Literatur findet sich eine große Zahl von Angaben über Systeme, in welchen durch geringe Mengen von Fremdstoffen weitgehende Strukturunterschiede und abweichende Abbauprodukte beobachtet werden. Doch nehmen Aluminiumbeimengungen in diesem Sinne nicht die bedeutendste Stelle ein. Demnach muß zugegeben werden, daß in dem der vorliegenden Arbeit näher stehenden Schrifttum die hemmende Wirkung von Diaspor auf das Kristallwachstum des Goethits und die Erhöhung der Kristallisationstemperatur des  $\alpha$ -Eisenoxids in Gegenwart von Aluminiumoxid sowie die Herstellung von Al-haltigen  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei 80 °C bereits beobachtet wurden<sup>2, 10-12</sup>.

### Literatur

- <sup>1</sup> A. Neuhaus und H. Heide, Ber. dtsh. Keram. Ges. **42**, 167 (1965).
- <sup>2</sup> K. Wefers, Erz, Metall **20**, 71 (1967).
- <sup>3</sup> J. White, Proc. 2nd Internat. Symp. ICSOBA\*, Vol. 2, 195 (1971).
- <sup>4</sup> R. Fricke und G. Hüttig, Oxyde und Oxyhydrate, Leipzig 1937.
- <sup>5</sup> A. Kuhn, Kolloidchemisches Taschenbuch, 5. Aufl., S. 277—315. Leipzig 1960.
- <sup>6</sup> F. Bernal, D. Dasgupta und A. Mackay, Clay Min. Bull. **4**, 15 (1959).
- <sup>7</sup> K. Torkar, Mh. Chem. **94**, 110 (1963), sowie alle in den Monatsheften für Chemie in den Jahren 1960—1963 veröffentlichten Mitteilungen.

\* ICSOBA = International Committee for Studies of Bauxites, Oxides and Hydroxides of Aluminium.



- <sup>8</sup> *A. Krause*, Z. anorg. allgem. Chem. **219**, 213 (1937).  
<sup>9</sup> *A. Lewandowski*, Roczn. Chem. **23**, 256 (1949).  
<sup>10</sup> *R. Thiel*, Z. anorg. allgem. Chem. **326**, 70 (1963).  
<sup>11</sup> *G. Montel*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **250**, 716 (1960).  
<sup>12</sup> *S. Caillère, L. Gatineau* und *S. Henin*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **250**, 3677 (1960).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Dr. Emilia Wolska*  
*Institut für Magnetochemie*  
*ul. Grunwaldska 2*  
*PL-60-780 Poznań*  
*Polen*