

ÜBER DIE HYDRATE DES ALUMINIUMSULFATS

I. NÁRAY-SZABÓ

(Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 17. April 1968

Das gewöhnliche (höchste) Hydrat des Aluminiumsulfats enthält 17 Molekel Kristallwasser. Es ist triklin, $a = 7,420 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $b = 26,900 \pm 0,04 \text{ \AA}$, $c = 6,105 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $\alpha = 90,00 \pm 0,03^\circ$, $\beta = 97,30 \pm 0,13^\circ$, $\gamma = 91,80 \pm 0,07^\circ$; $Z = 2$, $d_x = 1,782 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $d_{\text{gem}} = 1,771 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Durch Dehydratisierung kann man aus dem 17-Hydrat das 14-Hydrat und das 12-Hydrat herstellen, die durch ihre Diffratogramme charakterisiert sind; ersteres ist rhombisch indizierbar. Ein 16-Hydrat konnte nicht dargestellt werden, das dieser Zusammensetzung entsprechende Produkt enthielt hauptsächlich die Linien des 17-Hydrats, daneben einige des 14-Hydrats. Bei der Dehydratisierung zeigt sich ein scharfer Knick in dem TG bei einem dem 3-Hydrat entsprechendem Wassergehalt, ein solches Produkt gibt aber ein amorphes Diffraktogramm. Das Derivatogramm des 17-Hydrats wird mitgeteilt.

Obzwar Aluminiumsulfat bzw. dessen Hydrate schon seit altersher bekannt sind und in der Industrie ausgedehnt verwendet werden (z.B. betrug die Produktion in den USA schon 1929 350 000 t), sind die Eigenschaften und die Zusammensetzung der Aluminiumsulfat-Hydrate überhaupt noch nicht sicher bekannt. Die äußerst breite Literatur, welche bis 1924 im Buch von MELLOR [1], danach in den Handbüchern von GMELIN [2] und PASCAL [3] zusammengefaßt ist, enthält eine Menge widerspruchsvoller und fast durchweg unbefriedigender Angaben. Daher schien es wünschenswert, diese Frage mit neueren Methoden, d.h. mit dem Derivatograph und mit der Röntgendiffraktion anzugreifen.

In der Industrie benützt man zweierlei Aluminiumsulfat-Sorten; die eine enthält 14,3–14,5% Al_2O_3 (also bedeutend weniger als das sog. 18-Hydrat mit 15,13% Al_2O_3); die andere, das sog. konzentrierte Aluminiumsulfat dagegen 17–18% Al_2O_3 , was etwa 12–14 Mol Kristallwasser pro $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ entspricht (NEUMANN [4]). Mit der Entwicklung der Papierindustrie, der Ausdehnung der Wassereinigung usw. wird die Wichtigkeit des Aluminiumsulfats ständig erhöht.

Bisherige Arbeiten

Es wurde eine Anzahl von Aluminiumsulfat-Hydraten beschrieben. Im folgenden behandeln wir nur die Hydrate des normalen Aluminiumsulfats $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, die der sauren und basischen Aluminiumsulfate also nicht.

Nach METZGER [5] kann man Kristalle des 27-Hydrats durch Verreiben von Kristallen des 16-Hydrats mit Wasser unter 9,5 °C herstellen; dieses 27-Hydrat ist nach RAMMELSBERG [6] rhomboedrisch. An Luft verlieren seine Kristalle Wasser, im geschlossenen Gefäß sind sie aber beständig, sogar bei Erhitzung. Diese sehr alten Arbeiten sollten wiederholt werden.

Das bei gewöhnlicher Temperatur stabile Hydrat kommt in der Natur als das Mineral Alunogen vor; es wurde durch HLAWATSCH [7] und GORDON [8] kristallographisch untersucht. Die Messungen des letzteren Autors zeigen, daß die sehr seltenen, meßbaren Kristalle triklin sind mit dem Achsenverhältnis $a : b : c = 0,8355 : 1 : 0,6752$ und mit den Winkeln $\alpha = 89^\circ 58'$, $\beta = 97^\circ 26'$, $\gamma = 91^\circ 52'$. Sie sind optisch zweiachsig positiv; der mittlere Brechungsindex ist 1,479 und ändert sich mit dem Wassergehalt. Nach der Analyse enthält der Alunogen von FRANCISCO DA VERGARA (Chile) 46,10% H_2O (berechnet für das 16-Hydrat 45,7%) [8]; die Dichte ist $1,77 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. — Eine andere Analyse von JIRKOVSKY [9] am Mineral von Valchov, Tschechoslowakei, ergibt fast genau den dem 16-Hydrat entsprechenden Wert.

Nach einer alten Arbeit von MARGUERITE-DELACHARLONNY [10] soll das gewöhnliche künstliche Salz ein 16-Hydrat mit rhombischer Kristallsymmetrie sein. SMITH und WALSH [11] fanden in einer sehr gründlichen Untersuchung, daß das bei Zimmertemperatur stabile Hydrat 17 Mole Wasser enthält; nach ihnen ist aber auch ein 16-Hydrat möglich und die beiden wären ineinander löslich. Das würde bedeuten, daß das Gitter des 17-Hydrats bis ein Mol Wasser pro Formeleinheit verlieren kann, ohne wahrnehmbare Änderung der Gitterstruktur. Die Autoren bemerken auch, daß das Salz ein Mol Wasser »zeolitisch« verlieren kann.

Weitere Hydrate sind in der älteren Literatur ebenfalls beschrieben. Verlässlicher scheint aber die Feststellung von THIARD u. Mitarbeiter [12] zu sein, daß nämlich ein 14- und ein 12-Hydrat durch ihre Diffraktogramme charakterisiert werden können; sie sind mit den entsprechenden Hydraten des Chrom(III)sulfats isomorph. THIARD u. Mitarbeiter zeigten, daß keine kristallisierten Hydrate des Aluminiumsulfats mit weniger als 12 Mol Kristallwasser existieren; beim Verlust von mehr Wasser tritt Amorphisierung ein. Über die Zusammensetzung des höchsten Hydrats s.w.u.

Eigene Untersuchungen

Die Bestimmung der genauen Formel des unter gewöhnlichen Umständen stabilen Aluminiumsulfat-Hydrats bereitet Schwierigkeiten, da der Wassergehalt der höheren Hydrate prozentuell wenig verschieden ist, dabei kann das Präparat auch hygroskopisches Wasser enthalten.

Die verlässlichste Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung ist die Bestimmung des Volumens der kristallographischen Elementarzelle,

zusammen mit der experimentellen Dichte. Zu diesem Zweck sind natürlich gute — wenn auch kleine — Kristalle nötig. Diffraktogramme kann man bei niedriger Symmetrie nicht ohne weiteres indizieren; sie genügen aber zur sicheren Identifizierung und außerdem können die Kanten und Winkel der Elementarzelle mit ihrer Hilfe sehr weitgehend verfeinert werden.

Die Versuche zur Erhaltung von Kristallen aus Aluminiumsulfatlösungen haben wenig Erfolg gebracht. Eine stattliche Zahl von Kristallisationsversuchen — etwa 40 — unter verschiedenen Bedingungen ergaben fast ausnahmslos nur unregelmäßig verwachsene Lamellen. Die Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur ist sehr groß und die Zahl der sich bildenden Keime ebenfalls, so daß man Einkristalle kaum herstellen kann. Es ist lediglich gelungen, zwei äußerst dünne, rhomboidförmige Lamellen zu erhalten, die zu Oszillationsaufnahmen geeignet waren; aus diesen konnte die Identitätsperiode in der Richtung der Achse c zu $6,0 \text{ \AA}$ bestimmt werden. Auch eine Weißenberg-Aufnahme wurde angefertigt, die Bestimmung der übrigen Parameter war aber wegen der Verzwillingung und wegen der Schwäche der Reflexionen nicht genügend sicher.

Die Dichte von kleinen, künstlichen Kristallen wurde mit der Flotationsmethode in Bromoform-Toluol-Gemisch bestimmt und ergab sich zu $1,771 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ bei 21°C , in guter Übereinstimmung mit der Angabe von GORDON $1,77 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Nun habe ich natürlichen Alunogen aus verschiedenen Fundorten untersucht, zunächst ein faseriges Mineral aus Böhmen, das ich Herrn Prof. SCHRADER (Freiberg, DDR) verdanken kann. Dies hat ein Faserdiagramm ergeben mit der Faserperiode von $c = 6,0 \text{ \AA}$; die sehr zahlreichen Reflexionen an den Schichtlinien konnten in diesem Stadium noch nicht indiziert werden. Herr Dr. Cs. RAVASZ aus dem Ung. Nationalmuseum hat mir freundlicherweise kleine Kristalle von einer Alunogen-Stufe aus Böhmen überlassen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle danke. Unter diesen haben wir einen zwar verzwillingten, aber gut brauchbaren Kristall gefunden und davon Weißenberg-Aufnahmen gemacht. Diese konnten vollständig indiziert werden; sie ergaben für die Elementarzelle die folgenden Achsen und Winkel, die durch die Indizierung eines Diffraktogramms (Tabelle I) von einem reinen, künstlichen Aluminiumsulfathydrat-Präparat verfeinert wurden:

$$\begin{array}{ll} a = 7,420 \pm 0,004 \text{ \AA} & \alpha = 90,00 \pm 0,03^\circ \\ b = 26,900 \pm 0,04 \text{ \AA} & \beta = 97,30 \pm 0,13^\circ \\ c = 6,105 \pm 0,004 \text{ \AA} & \gamma = 91,80 \pm 0,07^\circ \end{array}$$

Volumen der Zelle $1207,98 \text{ \AA}^3$

Gewicht der Zelle $2139,4 \pm 5,8 \cdot 10^{-24} \text{ g}$

Tabelle I
Diffraktogramm von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$

$2 \vartheta^\circ$	$\sin^2 \vartheta_o$	$\sin^2 \vartheta_c$	$\Delta \cdot 10^5$	Int_{FI}	$d \text{ \AA}$	hkl
6,58	0,00329	0,00329	0	100	13,426	020
9,88	00741	00740	— 1	2	8,948	030
12,06	01104	01099	— 5	2	7,335	100
12,38	01163	01162	— 1	2	7,145	110
12,58	01200	01200	0	1	7,033	110
13,17	01315	01315	0	8	6,718	040
13,50	01382	01389	+ 7	1	6,555	120
13,88	01460	01466	+ 6	<1	6,377	120
14,70	01637	01621	—16	<1	6,023	001
14,80	01659	—	—	<1	—	—
19,80	02956	02949	— 7	86	4,482	060
		02959	+ 3			041
20,20	03075	03058	—17	9	4,394	150
		03060	—15			101
20,51	03169	03165	— 4	5	4,328	111
		03168	— 1			131
20,75	03243	03251	+ 8	4	4,279	150
21,13	03362	03344	—18	1	4,202	121
21,42	03454	03434	—20	1	4,145	121
22,36	03759	03732	—27	4	3,974	131
		03759	0			141
22,78	03900	03868	—32	5	3,902	131
		03943	+43			160
24,20	04394	04355	—39	4	3,675	151
		04395	+ 1			200
24,52	04509	04515	+ 6	2	3,628	210
		04516	+ 7			151
24,72	04582	04562	—20	5	3,599	061
		04601	+19			061
25,25	04777	04801	+24	1	3,525	220
25,76	04969	04992	+23	9	3,457	170
26,49	05250	05229	—21	15	3,363	151
		05244	— 6			161
		05251	+ 1			230
		05263	+13			080
		05263	+13			170
28,20	05894	05864	—30	1	3,162	161
		05885	— 9			161
		05885	— 9			240
28,81	06189	06207	+18	5	3,097	180
29,00	06269	06257	—12	3	3,077	250
		06297	+28			171
29,52	06491	06485	— 6	10	3,024	002
		06516	+25			180
		06521	+30			171
29,82	06621	06643	+22	2	2,995	250
		06661	+40			090
30,18	06778	06737	—41	2	2,960	211
		06821	+43			211
30,52	06928	06904	—24	2	2,927	102
		06932	+ 4			171
30,66	06990	06972	—18	1	2,914	112
		06998	+ 8			112
31,04	07152	07123	—36	1	2,879	260
		07206	+47			032
		07207	+48			122

$2 \vartheta_0^\circ$	$\sin^2 \vartheta_0$	$\sin^2 \vartheta_c$	$\Delta \cdot 10^5$	Int_{Fl}	$d \text{ \AA}$	hkl
31,47	07355	07337	-18	2	2,841	081
31,85	07628	07514	-14	1	2,806	181
		07563	+35			231
		07568	+40			251
32,40	07787	07771	-16		2,762	181
		07775	-12	1		042
		07827	+40			042
32,64	07897	07933	+36	1	2,741	190
33,34	08229	08223	-6	2	2,685	0, 10, 0
		08253	+24			091
		08265	+36			102
		08270	+41			142
34,12	08607	08574	-33	2	2,626	052
		08645	+37			122
35,42	09248	—	—	1	2,532	—
35,95	09528	09477	-51	2	2,496	142
		09518	-10			191
		09518	-10			202
36,03	09565	09568	+3		2,493	212
		09576	+11	3		152
36,62	09870	09877	+7	3	2,452	0, 10, 1
		09909	+37			261
36,80	09963	09950	-13		2,441	0, 11, 0
		09925	-37			191
		09940	-23	2		162
		09966	+3			280
		09988	+25			300

Die $\sin^2 \vartheta_c$ -Werte wurden mit der Gl. $\sin^2 \vartheta_c = 0,010987 h^2 + 0,000822 k^2 + 0,016213 l^2 + 0,000193 hk + 0,000033 kl + 0,003400 hl$ berechnet. Die Intensitäten Int_{Fl} sind mit den Flächen der Reflexionen proportional.

Nehmen wir 2 Formeleinheiten in der Zelle an, so ist das berechnete Gewicht der Zelle im Falle von

16-Hydrat	$2093,2 \cdot 10^{-24} \text{ g}$
17-Hydrat	2153,0
18-Hydrat	2212,4

Man sieht also, daß wir es mit dem 17-Hydrat zu tun haben; die beiden anderen angeführten Hydrate würden ein um rund 3% kleineres bzw. höheres Gewicht für die Zelle ergeben, was außerhalb der obigen (maximalen) Versuchsfehler liegt. Die für das 17-Hydrat berechnete röntgenographische Dichte ist $d_x = 1,782 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, der Unterschied gegen die gemessene Dichte $1,771 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ist also gering und liegt in der erwarteten Richtung. Die Zelle enthält 58 $[\text{O}^{2-}, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}]$, es entfällt auf eines ein Volumen von $21,31 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$, ein ebenfalls vernünftiger Wert.

Es sei hier erwähnt, daß ein anderer, kleiner Kristall von der erwähnten Alunogen-Stufe eine andere u.zw. monokline Zelle ergab; die Zusammensetzung dieses Kristalls wurde noch nicht sicher bestimmt; es handelt sich aber wahrscheinlich um ein basisches Aluminiumsulfat.

Derivatographische Untersuchung

Die Dehydratation des Aluminiumsulfat-17-Hydrats wurde mit dem Derivatographen von PAULIK, PAULIK und ERDEY [13] verfolgt. Es wurden 500 mg von einem künstlichen, mehrmals umkristallisierten Präparat mit einer Temperaturerhöhung von 12 °C pro Minute erhitzt, ein weiteres Derivatogramm wurde mit 4,5 °C pro Minute aufgenommen.

Die Wasserabgabe beginnt schon unter 40 °C und wird mit steigender Temperatur immer schneller. Bei 130 °C finden wir einen Bruch auf den DTG- und DTA-Kurven, danach folgt bei 140 °C bzw. 143 °C ein sehr starkes Minimum auf den zwei Kurven. Der Wassergehalt — ablesbar von der TG-Kurve — entspricht bei 130 °C dem 14-Hydrat und bei 140 °C etwa dem 12-Hydrat. Keines von diesen Hydraten ist aber stabil, da ihr Dampfdruck so hoch ist, daß sie bei den angegebenen Temperaturen ständig Wasser verlieren. Bei 320 °C zeigt sich ein kleineres Minimum auf der DTG-Kurve und bei 330 °C ein ähnliches auf der DTA-Kurve. Die Zusammensetzung bei 320 °C entspricht nach der TG-Kurve dem 3-Hydrat; hier zeigt diese Kurve eine scharfe Inflexion. Danach wird die Wasserabgabe langsamer und es fängt bei 400 °C eine fast waagerechte Stufe an, die bis 700 °C dauert. Die Zusammensetzung ändert sich innerhalb dieses Temperaturbereiches wenig und entspricht bei 600 °C dem wasserfreien $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; die Gewichtsabnahme betrug hier 47,0% gegenüber dem für das 17-Hydrat berechneten Wert 47,25%. — Weitere Erhitzung ruft langsam sich erhöhenden SO_3 -Verlust hervor, der bei etwa 800 °C stürmisch wird, bis bei 937 °C an der DTG-Kurve und bei 940 °C an der DTA-Kurve scharfe Minima auftreten. Kurz danach wird das Gewicht der Probe konstant (bis 1200 °C gemessen); der Rückstand ist Al_2O_3 und beträgt 15,6% (berechnet für das 17-Hydrat 15,73%); s. Abb. 1.

Aus der Bestimmung der kristallographischen Elementarzelle und aus der derivatographischen Untersuchung ergibt sich also eindeutig, daß das bei gewöhnlicher Temperatur stabile Hydrat 17 Molekel Kristallwasser enthält. Die weiteren, im Derivatogramm erscheinenden Hydrate sind wenig stabil. WATELLE-MARION und THIARD [12] haben Pulverdiagramme des von ihnen für 16-Hydrat gehaltenen höchsten Hydrats, weiterhin des 14- und des 12-Hydrats mitgeteilt. Leider sind ihre Messungen wenig genau; die Reflexionen werden nur von 6,1 Å Netzebenenabstand angefangen bis 4,0 bzw. 4,4 Å nur auf ein Zehntel Å angegeben, obwohl man mit dem Diffraktometer die Meßgenauigkeit $\pm 0,002$ Å ohne weiteres erreichen kann. Allerdings sieht man aus den Tabellen der letztgenannten Autoren, daß ihre Präparate nicht einheitlich waren. Die stärkeren Linien ihres »16-Hydrats« stimmen ohne Ausnahme mit denen unseres 17-Hydrats überein. Außerdem sind aber noch einige Fremdlinien vorhanden, die zum 14-Hydrat gehören. Das Röntgendiagramm des 12-Hydrats der französischen Autoren zeigt dagegen auch die starken Linien des

14-Hydrats; übrigens ist das 12-Hydrat schon weniger gut kristallisiert, da bei der starken Dehydratisierung auch undefinierte, amorphe Teile auftreten. Unsere Diagramme des 17- und 14-Hydrats sind vollständig indiziert, ersteres mit der aus den Weißenberg-Aufnahmen gefundenen triklinen Zelle, letzteres mit einer rhombischen Zelle (Tabelle II). Das Diffraktogramm des 12-Hydrats s. in Tabelle III.

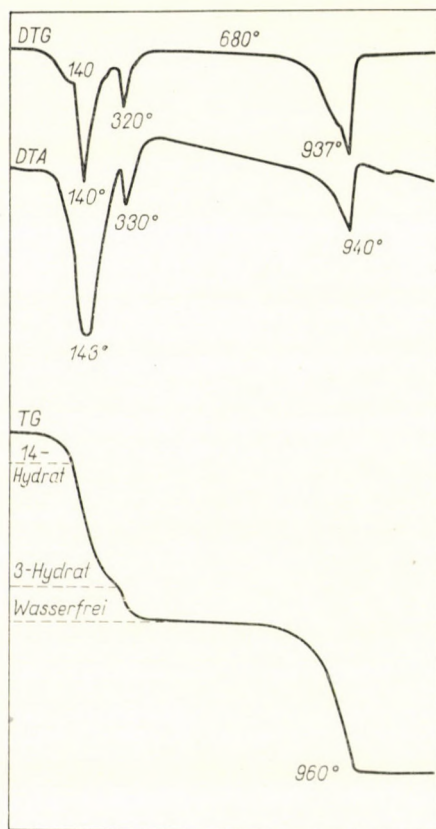


Abb. 1. Derivatogramm des $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$

Durch weitere Erhitzung bei etwa 120°C haben wir auch ein dem 3-Hydrat entsprechend zusammengesetztes Präparat hergestellt. Das Diffraktogramm zeigt keine Kristallreflexionen, sondern nur verwaschene amorphe Ringe.

Bei über 500°C dehydratisiertes Aluminiumsulfat, welches schon wasserfrei ist, ist wiederum kristallin; die Reflexionen und Intensitäten sind in Tabelle IV zusammengefaßt.

Man kann also feststellen, daß Aluminiumsulfat nur ein — verhältnismäßig stabiles — Hydrat, u. zw. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$, besitzt; weitere, definierte,

aber sehr wenig stabile Hydrate sind das 14-Hydrat und das 12-Hydrat. Dann folgt ein amorphes Gebiet und bei Abwesenheit des Wassers eine Umkristallisierung.

Tabelle II

Diffraktogramm von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$

$2\theta^\circ$	$\sin^2\theta_0$	$\sin^2\theta_c$	$\Delta_{c-0} \cdot 10^5$	Int_{Fl}	$d \text{ \AA}$	hkl
7,24	0,00399	0,00398	— 1	26	12,203	100
12,68	01219	01216	— 3	1	6,977	020
14,48	01588	01592	+ 4	11	6,114	200
15,80	01889	01896	+ 7	1	5,606	210
16,85	02147	02138	— 9	1	5,259	022
19,00	02724	02736	+12	1	4,668	030
20,02	03021	03038	+17	2	4,433	221
21,10	03352	03364	+12	7	4,208	131
21,82	03582	03582	± 0	100	4,071	300
22,27	03730	03730	± 0	5	3,990	222
23,03	03985	03992	+ 7	9	3,860	014
24,19	04291	04390	— 1	2	3,677	114
25,48	04863	04864	+ 1	1	3,494	040
27,37	05594	05584	—10	2	3,257	214
29,16	06337	06368	+31	<1	3,060	400
29,52	06491	06496	+ 5	4	3,024	224
32,10	07644	07658	+14	<1	2,787	215
32,69	08014	07998	—16	<1	2,737	150
33,87	08485	08498	—13	1	2,645	035
		08504	+19			422
35,78	09437	09422	—15	1—2	2,213	522
45,68	15067	15056	—11	1	1,895	018
52,35	19459	19456	— 3	2	1,746	080

Die Indizierung erfolgte mit der Gleichung

$$\sin^2\theta_c = 0,00398 h^2 + 0,00304 k^2 + 0,002305 l^2$$

Tabelle III

Diffraktogramm von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

$2\theta^\circ$	$\sin^2\theta_0$	Int_{Fl}	$d \text{ \AA}$
15,23	01756	9	5,799
16,34	02020	26	5,383
18,10	02474	1	4,899
23,01	03978	72	3,853
24,66	04560	100	3,608

GORDON [8] schreibt, daß zerriebenes Alunogen bei gewöhnlicher Temperatur in 2 bis 7 Tagen 6,33% Wasser verloren hat und über konzentriertem H_2SO_4 in 21 Tagen weitere 0,82%. Das entspricht ebenfalls einem Gemisch von 17-Hydrat und 14-Hydrat. Unsere eigenen Versuche zeigten, daß zerriebenes, künstliches 17-Hydrat bei Zimmertemperatur in 7 Tagen 2,34% an Gewicht verloren hat; die Luft war bei uns wahrscheinlich nicht so trocken, wie bei den Versuchen von GORDON.

Tabelle IV

Diffraktogramm von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (wasserfrei)

$2\theta^\circ$	$\sin^2 \theta_0$	$d \text{ \AA}$	Int_F
15,23	01756	5,815	40
21,06	03340	4,215	15
25,10	04721	3,545	23
25,50	04871	3,491	100
30,72	07016	2,909	21
33,72	08412	2,656	21
34,32	08705	2,611	16
35,10	09093	2,555	1
38,05	10626	2,364	2
38,66	10957	2,328	4
40,75	12122	2,213	6
44,24	14179	2,046	7
45,43	14910	1,996	3
46,65	15677	1,947	4
47,72	16363	1,905	2
48,50	16869	1,876	2
50,12	17941	1,819	3
51,30	18739	1,780	1
52,15	19320	1,752	7
53,18	20035	1,721	2
55,38	21594	1,658	6
56,28	22244	1,634	5
57,79	23350	1,594	1
58,95	24211	1,565	2
60,38	25396	1,532	5
60,82	25615	1,522	3
61,90	26449	1,498	1
62,35	26797	1,489	2
63,75	27886	1,459	1
65,02	28885	1,434	4
66,08	29728	1,413	3
66,85	30344	1,399	5
68,55	31716	1,368	1
69,30	32327	1,355	1
69,62	32604	1,349	2
70,05	32941	1,342	6

Für die Weißenberg-Aufnahmen danke ich Herrn Gy. ARGAY und für die Derivatogramme Frau Dr. P. FEJES.

LITERATUR

1. MELLOR, J. W.: A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. 5 (1924), p. 332
2. GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, Aluminium, Teil B, Weinheim 19
3. PASCAL, P.: Nouveau traité de chimie minérale, vol. 6, Paris, 1961, p. 612
4. NEUMANN, B.: Lehrbuch der chemischen Technologie, 3. Aufl., Bd. 1, Berlin, 1939, S. 435
5. METZGER, E.: Z. d. ges. Naturwiss., **7**, 24 (1856)
6. RAMMELSBERG, C. F.: Handb. d. kristallogr. Chemie, Berlin, 1855, S. 88
7. HLAWATSCH, Festschr. V. GOLDSCHMIDT, S. 154 (1928) zitiert nach PALACHE—BERMAN—FRONDEL, The System of Mineralogy of J. D. DANA, 7th Ed., Vol. 2, New York—London 1955, p. 450
8. GORDON, S. G.: Notulae Naturae, Acad. Nat. Sci. Philadelphia, No. 101 (1942)
9. JIRKOVSKY: Jb. Miner. **1**, 106 (1928), zitiert nach PALACHE *et al.*, *loc. cit.*
10. MARGUERITE-DELACHARLONNY, P.: Ann. Chim. Phys. [6], **1**, 431 (1884)
11. SMITH, N. O., WALSH, P. N.: J. Am. Chem. Soc. **76**, 2054 (1954)
12. WATELLE-MARION, G., THIARD, R.: C. R. Acad. Sci. Paris **261**, 4105 (1965); BARRET, P., THIARD, R.: ebenda **260**, 2823 (1965), **261**, 2367 (1965)
13. PAULIK, F., PAULIK, J., ERDEY, L.: Z. anal. Chem. **160**, 241 (1958)

István NÁRAY-SZABÓ; Budapest II. Pusztaszeri út 57—69